

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - DOUTORADO

KARINE ANDRÉA DA COSTA

ESTUDO DA LABILIDADE DE ESPÉCIES METÁLICAS EMPREGANDO DIFUSÃO
EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) EM ÁGUA
SUPERFICIAL E SOLO DA REGIÃO DE PONTA GROSSA, PARANÁ

PONTA GROSSA

2024

KARINE ANDRÉA DA COSTA

ESTUDO DA LABILIDADE DE ESPÉCIES METÁLICAS EMPREGANDO DIFUSÃO
EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) EM ÁGUA
SUPERFICIAL E SOLO DA REGIÃO DE PONTA GROSSA, PARANÁ

Tese apresentada para a obtenção do título de
Doutora em Química no Programa Associado de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos

PONTA GROSSA

2024

C837 Costa, Karine Andréa da
Estudo da labilidade de espécies metálicas empregando difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) em água superficial e solo da região de Ponta Grossa, Paraná / Karine Andréa da Costa. Ponta Grossa, 2024.
149 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.

1. Especificação. 2. Cobre. 3. Cádmio. 4. Chelex. 5. Agarose. I. Anjos, Vanessa Egéa dos. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

KARINE ANDRÉA DA COSTA

“ESTUDO DA LABILIDADE DE ESPÉCIES METÁLICAS EMPREGANDO DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) EM ÁGUA SUPERFICIAL E SOLO DA REGIÃO DE PONTA GROSSA, PARANÁ”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química - Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **VANESSA EGÉA DOS ANJOS**
Data: 27/08/2024 17:37:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos (Orientadora)
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **GLAUCIA PANTANO**
Data: 27/08/2024 19:34:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Glaucia Pantano UFPR/PR

Documento assinado digitalmente
 **DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER**
Data: 28/08/2024 13:24:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler
UTFPR/PR

Documento assinado digitalmente
 **SUELLEN APARECIDA ALVES**
Data: 28/08/2024 20:37:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Suellen Aparecida Alves
UEPG/PR

Documento assinado digitalmente
 **SANDRO XAVIER DE CAMPOS**
Data: 09/09/2024 14:43:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR

Ponta Grossa, 2024.

Aos meus queridos pais, Maria (*in memoriam*) e Gentil que me ensinaram que o amor é a base de tudo.

Ao meu marido Thiago e meu filho Henrique, que chegou no meio desse trabalho e com ele tenho aprendido as coisas mais importantes desse mundo, vocês são a inspiração por trás dos meus sonhos e conquistas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por fazer possível o que as vezes parecia impossível.

Aos meus pais por tudo que fizeram por mim para hoje estar onde estou e por terem me ensinado a nunca desistir. Mãe, você é a minha força, nem mil vidas irão apagar a marca que você deixou.

A toda minha família por sempre me apoiarem e muitas vezes ouvirem minhas lamentações, em especial minha irmã Luciane e minhas sobrinhas Juliana e Daniele, por cuidarem tão bem do meu filho para que eu pudesse me dedicar a esse sonho.

Ao meu amado marido Thiago Kwiatkowski Thomazini por muitas vezes ter sido pai e mãe quando eu estava ausente.

Ao meu filho Henrique Costa Thomazini por entender minhas ausências e apoiar a mamãe para realizar esse sonho, faço tudo por você meu filho.

As minhas amigas Sheisa Fin Dantas Sierpinski e Karine Cunha por todo carinho, ajuda e incentivo nos momentos difíceis.

Ao meu grupo de pesquisa LEQQA e em especial a minha orientadora Prof^a Dr^a Vanessa Egéa dos Anjos por toda orientação e parceria.

Ao SENAI Ponta Grossa, por ceder o laboratório para realização de algumas análises.

Aos que compartilharam seu conhecimento comigo e que de uma forma ou de outra me acompanharam nessa aventura. Obrigado, esta é a minha maior recompensa.

“O período de maior ganho em
conhecimento e experiência é o período
mais difícil da vida de alguém.”
Dalai Lama

RESUMO

A qualidade dos recursos hídricos e do solo é fundamental para a sustentabilidade e o bem-estar humano, sendo diretamente afetada pela presença de metais traço, que podem ser contaminantes ambientais não degradáveis, tóxicos e bioacumuláveis. A avaliação da especiação química desses metais é essencial, pois sua mobilidade, toxicidade e biodisponibilidade dependem criticamente das formas e espécies químicas presentes. A técnica de Difusão em Filmes Finos por gradiente de concentração permite a determinação *in situ* das frações lábeis de espécies metálicas em águas naturais, solos e sedimentos. O DGT (Difusão em filmes finos por gradiente de concentração) apresenta vantagens tais como: amostrador passivo, capacidade de pré-concentração e minimização de alteração da amostra devido à coleta. No entanto, o dispositivo DGT tradicional utiliza materiais sintéticos tóxicos e apresenta custos elevados de exportação. Neste contexto, desenvolveu-se um dispositivo DGT alternativo, empregando hidrogel de agarose, um material ambientalmente mais seguro, na fase difusiva e na fase ligante impregnada com resina Chelex®-100, visando estudar o comportamento de espécies metálicas em amostras ambientais de água natural e solo de Ponta Grossa (Paraná, Brasil), uma região com escassez de dados científicos sobre essas espécies em amostras ambientais. Inicialmente, estudos foram realizados com os hidrogéis de agarose para fase difusiva e ligante com dispositivos preparados de modo *homemade*. Após a determinação dos valores para o coeficiente de difusão (D) e coeficiente de eluição (f_e) de Cd, Cu e Cr para os dispositivos DGT preparados e indicando que ficaram adequados e com uma boa eficiência da etapa de eluição, foram realizados ensaios de exatidão com soluções aquosas contendo Cd(II), Cu(II), e Cr(III) e na ausência de ligantes orgânicos. Os valores de recuperação obtidos para esses metais foram $100,36\% \pm 0,25\%$ para o cádmio, $86,14\% \pm 2,73\%$ para o cobre e $81,85\% \pm 1,20\%$, respectivamente. Esses valores estão dentro da faixa de $100 \pm 20\%$, considerada adequada para dispositivos DGT comerciais, indicando a precisão e exatidão do dispositivo na determinação de Cd, Cu e Cr em condições semelhantes às de uma amostra de água natural. Os dispositivos DGT foram aplicados por 24h em amostras de água superficial coletada no Rio Cará-Cará, em Ponta Grossa - Paraná. Os teores totais determinados nas amostras foram $0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, $2,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu e $2,9 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr, e os teores lábeis determinados foram $0,182 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,39 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Cu e Cr, respectivamente. As porcentagens biodisponíveis na água foram 31,93% para Cd, 18,18% para Cu e 13,45% para Cr. A distribuição das espécies lábeis no Rio Cará-Cará revelou uma maior labilidade para o Cd, seguido pelo Cu e o Cr(III). Os resultados sugerem que dispositivos DGT com agarose podem ser efetivamente utilizados para análise de especiação. A seguir, estudos foram realizados no solo próximo à região do Rio Cará-Cará. Esse solo é considerado pela EMBRAPA como Latossolo Vermelho distrófico, e a sua fração majoritária é areia totalizando 67,28%. Esse solo obteve altos valores de óxidos de Silício, Alumínio e Ferro. Além disso, o pH do solo em questão é considerado ácido (5,44) e a capacidade de troca de cátions é relativamente baixa ($8,16 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). Os teores pseudototais das espécies metálicas foram determinados seguindo a metodologia USEPA 3050B e os valores obtidos foram $0,053 \pm 0,27$ e $20,25 \pm 0,77 \mu\text{g g}^{-1}$ para as espécies de Cd e Cu, respectivamente, valores abaixo dos níveis estabelecidos pela Resolução 420/2009 do CONAMA. No entanto, a concentração determinada pelo DGT para prever a biodisponibilidade desses elementos mostrou que o Cd ($C_{\text{DGT}} = 0,0053 \mu\text{g g}^{-1}$) apresenta maior disponibilidade no solo do que o Cu ($C_{\text{DGT}} = 0,0026 \mu\text{g g}^{-1}$), sendo as porcentagens

biodisponíveis no solo 10,53% para Cd e 0,015% para Cu. A razão R, que representa a relação entre a concentração biodisponível estimada pelo DGT (C_{DGT}) e a concentração na fase líquida do solo (C_{sol}), foi de 0,27 para o Cádmio e 0,21 para o Cobre, indicando que o Cádmio, mesmo presente em menores concentrações pseudototais, tende a ser mais móvel e biodisponível no solo da região de Ponta Grossa, Paraná. Além disso, realizou-se um estudo com enriquecimento do solo com essas espécies metálicas para avaliar a performance do dispositivo DGT *homemade* em determinar a labilidade de Cd e Cu em amostras de solo contaminadas. Observou-se uma relação linear entre as amostras com concentrações crescentes de Cd, enquanto para o Cu, que naturalmente é pouco disponível, encontrou-se que, para concentrações acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, o valor de R foi superior a 90%, indicando que o solo contaminado artificialmente pode influenciar a precisão das medições com o DGT.

Palavras-chave: chelex, agarose, especiação, cobre, cádmio.

ABSTRACT

The quality of water and soil resources is fundamental for sustainability and human well-being, being directly affected by the presence of trace metals, which can be non-degradable environmental contaminants, toxic, and bioaccumulative. Assessing the chemical speciation of these metals is essential as their mobility, toxicity, and bioavailability critically depend on the forms and chemical species present. The Diffusion in Thin Films with a Gradient of Concentration technique allows for in situ determination of labile metal fractions in natural waters, soils, and sediments. DGT (Diffusive gradients in thin films) offers advantages such as: passive sampling, pre-concentration capability, and minimal sample alteration due to collection. However, traditional DGT devices use toxic synthetic materials and have high export costs. In this context, an alternative DGT device was developed using agarose hydrogel, a more environmentally benign material, for the diffusive phase and a Chelex®-100 resin-impregnated phase for studying the behavior of metal species in environmental water and soil samples from Ponta Grossa (Paraná, Brazil), an area with limited scientific data on these species in environmental samples. Initial studies were conducted with agarose hydrogels for the diffusive and binding phases with homemade devices. After determining the diffusion coefficient (D) and elution coefficient (f_e) values for Cd, Cu, and Cr for the prepared DGT devices, indicating their adequacy and good elution efficiency, accuracy tests were performed with aqueous solutions containing Cd(II), Cu(II), and Cr(III) without organic ligands. The recovery values obtained for these metals were $100.36\% \pm 0.25\%$ for cadmium, $86.14\% \pm 2.73\%$ for copper, and $81.85\% \pm 1.20\%$, respectively. These values fall within the $100 \pm 20\%$ range considered acceptable for commercial DGT devices, indicating the precision and accuracy of the device in determining Cd, Cu, and Cr under conditions similar to those of a natural water sample. The DGT devices were applied for 24 hours in surface water samples collected from the Cará-Cará River in Ponta Grossa - Paraná. The total concentrations determined in the samples were $0.57 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, $2.2 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu, and $2.9 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cr, and the labile concentrations were $0.182 \mu\text{g L}^{-1}$, $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$, and $0.39 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, Cu, and Cr, respectively. The bioavailable percentages in the water were 31.93% for Cd, 18.18% for Cu, and 13.45% for Cr. The distribution of labile species in the Cará-Cará River revealed a greater lability for Cd, followed by Cu and Cr(III). The results suggest that DGT devices with agarose can be effectively used for speciation analysis. Subsequently, studies were conducted on soil near the Cará-Cará River. This soil is classified by EMBRAPA as Latossolo Vermelho Distrófico, with a major fraction of sand totaling 67.28%. The soil also had high values of Silicon, Aluminum, and Iron oxides. Additionally, the soil pH is acidic (5.44), and its cation exchange capacity is relatively low ($8.16 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$). The pseudototal metal concentrations were determined using USEPA 3050B methodology, and the values obtained were 0.053 ± 0.27 and $20.25 \pm 0.77 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cd and Cu, respectively, which are below the levels established by CONAMA Resolution 420/2009. However, the concentration determined by DGT to predict the bioavailability of these elements showed that Cd ($C_{\text{DGT}} = 0.0053 \mu\text{g g}^{-1}$) is more available in the soil than Cu ($C_{\text{DGT}} = 0.0026 \mu\text{g g}^{-1}$), with bioavailable percentages in the soil being 10.53% for Cd and 0.015% for Cu. The R ratio, representing the relationship between the bioavailable concentration estimated by DGT (C_{DGT}) and the concentration in the soil's liquid phase (C_{sol}), was 0.27 for Cadmium and 0.21 for Copper, indicating that Cadmium, even in lower pseudototal concentrations, tends to be more mobile and bioavailable in the soil from the Ponta Grossa region. Additionally, a study was conducted on soil enriched with these metal species to assess the performance of the homemade DGT device in

determining the lability of Cd and Cu in contaminated soil samples. A linear relationship was observed for increasing concentrations of Cd, whereas for Cu, which is naturally less available, concentrations above $100 \mu\text{g g}^{-1}$ resulted in an R value exceeding 90%, indicating that artificially contaminated soil can influence the accuracy of DGT measurements.

Keywords: Chelex, agarose, lability, cooper, cadmium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dinâmica de íons metálicos em ambientes aquáticos.	29
Figura 2 - Dinâmica dos íons metálicos no solo.	31
Figura 3 - Esquema demonstrativo de um dispositivo DGT tradicional.	37
Figura 4 - Estrutura química da agarose.	38
Figura 5 - Grupo funcional quelante das resinas funcionalizadas com IDA.	39
Figura 6 - Representação Esquemática de um dispositivo DGT em contato com amostra de água natural.	40
Figura 7 - Representação Esquemática de um dispositivo DGT em contato com amostra de solo.	42
Figura 8 - Relação entre o analito na água intersticial do solo (C_{sol}) x a concentração do analito medida pelo DGT (C_{DGT}).	44
Figura 9 - Localização da Bacia do Rio Cará-Cará em Ponta Grossa, PR.	47
Figura 10 - A - Produção do gel de Agarose entre duas placas de vidro e o espaçador de 0,8mm. B - disco seccionado e C - lavagem do hidrogel.	51
Figura 11 - Câmara de difusão com dois compartimentos, separado por uma placa de vidro e com orifício de 3,14 cm onde está presente um dispositivo DGT utilizado para adicionar o hidrogel difusivo.	52
Figura 12 - Discos de hidrogel com a chelex-100 imobilizada em agarose seccionados.	54
Figura 13 - Fluxograma do procedimento de eluição utilizando 2 eluições, cada uma com 5 mL de HNO_3 1 mol L^{-1}	56
Figura 14 - Dispositivo DGT preparado no laboratório.	57
Figura 15 - (P1) – Ponto de coleta 1 de água no rio Cará-Cará. (P2) - Ponto de coleta 2 de água no rio Cará-Cará e de coleta de solo. (P3) - Ponto de coleta 3 de água no rio Cará-Cará. (P4)- Ponto de coleta 4 de água no rio Cará-Cará.	59
Figura 16 - Dispositivos DGT homemade imersos em amostra de água do Rio Cará-Cará durante 24 horas, sob controle rigoroso de temperatura, pH e agitação eletromagnética.	62
Figura 17 - – Esquema de enriquecimento do solo com as espécies metálicas em que cada um desses 5 delineamentos experimentais teve 5 repetições, totalizando 25 amostras.	66
Figura 18 - Fluxograma do procedimento para extração das espécies metálicas de Cd e Cu pseudototais utilizado, descrito pelo método da (U.S.EPA 3050b).	67
Figura 19 - Dispositivo DGT adicionados em amostra de solo com 100% da capacidade de retenção de água.	69
Figura 20 - Curvas analíticas representativas da determinação das espécies metálicas utilizado a Espectrometria Atômica. Determinação de Cd por GF AAS (A), de Cd por FAAS (B), Cu por GF AAS (C), de Cu por FAAS (D) e Cr(III) por GF AAS (E), de Cr por FAAS (F).	72
Figura 21 - Determinação do coeficiente de difusão do hidrogel de agarose (1,5%) para cádmio (em laranja), cobre (verde) e cromo trivalente (amarelo) usando câmara de difusão. Concentrações dos elementos na fase doadora: ■ 4,45 mg L^{-1} de Cd^{2+} , 5,83 mg L^{-1} de Cu^{2+} e 10,3 mg L^{-1} de Cr(III); ● 6,00 mg L^{-1} de Cd^{2+} , 8,85 mg L^{-1} de Cu^{2+} e 6,40 mg L^{-1} de Cr(III)	79
Figura 22 - Resultados dos ensaios para a determinação da porcentagem de retenção das espécies metálicas no hidrogel de agarose impregnada com resina Chelex-100® para cádmio (em laranja), cobre (em verde) e cromo trivalente (em roxo) em pH 4,5 (A) e pH 6,5 (B).	

Ensaio com 5,0 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr(III) , força iônica de 0,01 mol L^{-1} e tempo de contato de 24h.	85
Figura 23 - Resultados dos ensaios para a determinação do coeficiente de eluição do hidrogel de agarose impregnada com resina Chelex-100® para cádmio (em laranja - A), cobre (em verde - B) e cromo trivalente (em roxo - C) em pH 4,5 e também em pH 6,5, com concentrações iniciais de 5,0 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr(III) , força iônica de 0,01 mol L^{-1} e tempo de contato de 24h. As barras preenchidas se referem a porcentagem de extração das espécies metálicas na primeira eluição com 5 mL de HNO_3 1,0 mol L^{-1} . As barras listradas se referem a porcentagem de extração das espécies metálicas na segunda eluição com mais 5 mL de HNO_3 1,0 mol L^{-1}	88
Figura 24 - Resultados de adição e recuperação no estudo do desempenho dos dispositivos DGT <i>homemade</i> . Condições: 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III) , 0,01 mol L^{-1} de NaNO_3 , pH 6,5, 25 °C e tempo de contato de 24h.....	91
Figura 25 - Distribuição relativa das espécies metálicas entre as formas particulada (MPart) em marrom, complexada na fração dissolvida (ML) em azul e lábil (MLábil) em azul claro determinado para amostra coletada no P2 do Rio Cará-Cará, pH 6,5, 25 °C e tempo de contato de 24h.	96
Figura 26 - Biosponibilidade de Cd e Cu em solo natural da região de Ponta Grossa, PR, através do método de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) em azul claro e através de procedimento de extração sequencial, pelo método proposto por Tessier (1979), em azul escuro.....	113
Figura 27 - Relação entre a concentração das espécies metálicas adicionadas com as determinadas através de digestão ácida para determinação das concentrações pseudototais de Cu e Cd adicionadas no solo.	117
Figura 28 - Concentrações das espécies metálicas Cd (A) e Cu (B) na fase líquida do solo, antes da aplicação do dispositivo DGT em verde escuro e após a aplicação do dispositivo DGT em verde claro.....	118
Figura 29 - Correlação entre C_{sol} e C_{DGT} para Cádmio (A) e Cobre (B).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) instrumentais obtidos para os elementos Cd, Cu e Cr determinados por GF AAS.....	74
Tabela 2 - Coeficiente de difusão ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) de cátions em hidrogel difusivo de agarose (1,5%) determinado com célula de difusão, à 25 °C, pH 6,5 e 50 mmol L ⁻¹ de NaNO ₃ , e também os dados de concentração da solução doadora em mg L ⁻¹ , os coeficientes angulares da curva em ng s ⁻¹ e os coeficientes de determinação (R ²).	80
Tabela 3 - Porcentagem de Retenção de cobre nos hidrogéis A e B após 6, 12 e 24 h.	83
Tabela 4 - Porcentagem de eluição do íon cobre previamente retido no hidrogel de agarose impregnado com Chelex-100 usando diversos volumes de uma solução de 0,1 mol L ⁻¹ de HNO ₃ (n=2).	87
Tabela 5 - Fator de eluição (f _e) para os íons de Cd, Cu e Cr(III) extraídos de hidrogel ligante preparado com agarose (3%) e Chelex-100® (20%) extraídos com dois ciclos de 1,0 mol L ⁻¹ de HNO ₃	90
Tabela 6 - Concentrações de metal total dissolvido (MTD) e metal lábil (M _{Lábil}) determinados em quatro pontos de coleta no Rio Cará-Cará, Paraná.	94
Tabela 7 - Concentrações de metal total recuperável (MTR), total dissolvido (MTD) e metal lábil (M _{Lábil}) determinados no P2 do Rio Cará-Cará, Paraná.	95
Tabela 8 - Classificação física do solo de acordo com a Norma ABNT NBR (NM 248/2003).	98
Tabela 9 - Características granulométricas da amostra de solo coletada em Ponta Grossa, Paraná. A análise foi realizada de acordo com a norma NBR 7181:2016. A tabela apresenta os dados de peneira (mesh), peneira (mm), fração retida, massa retida (g), % retida simples, % retida acumulada e % passante acumulada, fornecendo uma visão detalhada da distribuição granulométrica do solo.	99
Tabela 10 - Atributos Químicos dos Solo.	100
Tabela 11 - Dados de Fluorescência de Raios-X em porcentagem ou em partes por milhão, dependendo da concentração do óxido, para a amostra de solo estudada.	102
Tabela 12 - Concentração pseudototais das espécies metálicas de Cobre e Cádmio no solo da região do Rio Cará-Cará em Ponta Grossa, PR.	106
Tabela 13 - Valores orientados para solo no Brasil em µg g ⁻¹ de peso seco de solo.	106
Tabela 14 - Concentração das espécies metálicas de Cobre e Cádmio na água intersticial do solo da região do Rio Cará-Cará em Ponta Grossa, PR.	107
Tabela 15 - Concentrações das espécies metálicas na C _{DGT} , C _{sol} e a relação entre as duas concentrações através do R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R < 1$) para solos in natura da região de Ponta Grossa, PR.	109
Tabela 16 - Concentração adicionada ao solo x Concentração pseudototal das espécies metálicas de Cd e Cu obtidas pelo método 3050B da U.S.EPA (1996) (média ± desvio padrão, n=2).	116
Tabela 17 - Concentrações das espécies metálicas na C _{DGT} , C _{sol} e a relação entre as duas concentrações através do R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R < 1$) para solos enriquecidos com Cádmio.	119
Tabela 18 - Concentrações das espécies metálicas na C _{DGT} , C _{sol} e a relação entre as duas concentrações através do R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R < 1$) para solos enriquecidos com Cobre.	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
AAS	Espectrometria de absorção atômica
C _{DGT}	Concentração de íons medidos por DGT
C _{Sol}	Concentração de íons na fase líquida do solo
CTC	Capacidade de troca de cátions
D	Coeficiente de difusão
DGT	Difusão em filmes finos por gradiente de concentração
EROs	Espécies reativas de oxigênio
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização em chama
<i>f_e</i>	Fator de eluição
FRX	Fluorescência de raio X
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
IDA	Iminodiacetato
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
ML	Metal complexado
M _{lável}	Metal lábil
MOD	Matéria orgânica disponível
M _{part}	Metal particulado
MTD	Metal total dissolvido
MTR	Metal total recuperável
PR	Paraná
RNA _m	RNA mensageiro
V%	Porcentagem de saturação por bases

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	ESPÉCIES METÁLICAS E SUA ESPECIAÇÃO QUÍMICA.....	20
3.2	ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS NATURAIS.....	28
3.3	ELEMENTOS METÁLICOS NO SOLO	30
3.4	DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT).....	36
3.5	CONTEXTO GEOGRÁFICO E AMBIENTAL DE PONTA GROSSA, PR	46
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	TÉCNICAS LIMPAS, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO	49
4.2	DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA.....	50
4.3	PREPARO DE HIDROGEL DE AGAROSE NA FORMA DE FILME FINO.....	51
4.4	DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) DE CÁDMIO, COBRE E CROMO(III) PARA O HIDROGEL DIFUSIVO	52
4.5	PREPARO DE HIDROGEL DE AGAROSE IMPREGNADO COM CHELEX®-100	53
4.6	ESTUDO DE RETENÇÃO, EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (FE)	54
4.7	PREPARO E AVALIAÇÃO DE PERFORMANCE DOS DISPOSITIVOS DGT <i>HOMEMADE</i> BASEADOS NO USO DE AGAROSE	56
4.8	AMOSTRAGEM DE ÁGUA SUPERFICIAL	58
4.9	AMOSTRAGEM DE SOLO.....	60
4.10	AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE CÁDMIO, COBRE E CROMO POR DGT NA AMOSTRA DO RIO CARÁ-CARÁ.....	61
4.11	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLO	62
4.12	ENRIQUECIMENTO DO SOLO COM ESPÉCIES METÁLICAS DE CÁDMIO E COBRE	65
4.13	DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS PSEUDOTOTAIS NO SOLO	66
4.14	DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS NA FASE LÍQUIDA DO SOLO	68
4.15	DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DGT	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1	CARACTERÍSTICAS DOS HIDROGÉIS DIFUSIVO E LIGANTE À BASE DE AGAROSE	74
5.2	DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) DE Cd, Cu e Cr(III) PARA O HIDROGEL DIFUSIVO DE AGAROSE.....	76
5.3	AVALIAÇÃO DO HIDROGEL LIGANTE DE CHELEX-100 ® E AGAROSE FRENTE AOS ÍONS DE Cd, Cu e Cr(III)	83
5.4	AVALIAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT <i>HOMEMADE</i>	91
5.5	AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE Cu, Cd e Cr(III) NO RIO CARÁ-CARÁ UTILIZANDO DISPOSITIVOS DGT <i>HOMEMADE</i>	93
5.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS DE SOLO.....	98
5.7	AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE Cu e Cd EM SOLO DA REGIÃO DO RIO CARÁ-CARÁ ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO PSEUDOTOTAL, DA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO NA ÁGUA INTERSTICIAL E APLICAÇÃO DE DISPOSITIVOS DGT <i>HOMEMADE</i>	104

5.8	DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS NAS FRAÇÕES PSEUDO-TOTAIS, BIODISPONÍVEIS E DA ÁGUA DOS POROS DAS AMOSTRAS DE SOLO ENRIQUECIDOS POR CÁDMIO E COBRE.	115
6	CONCLUSÃO.....	124
	REFERÊNCIAS	126

1 INTRODUÇÃO

A sustentabilidade está diretamente relacionada com o gerenciamento e qualidade dos recursos hídricos e do solo. A água é indispensável para os seres vivos, e desempenha papel fundamental em questões sociais, econômicas e ambientais. A qualidade das águas superficiais depende de vários fatores, dentre eles o aporte e comportamento de espécies químicas oriundas dos processos naturais e das atividades antrópicas. A qualidade do solo é um atributo fundamental para o desenvolvimento das espécies que ali habitam, assim como para manutenção sustentável das culturas e consequentemente para a garantia de alimentos para a população global. A contaminação da água e do solo apresenta grandes riscos e perigos para ecossistemas terrestres e aquáticos e ainda para a saúde humana.

Metais traço podem ser contaminantes ambientais e apresentar ameaças à qualidade ambiental e a saúde humana devido as suas propriedades tais como: não degradabilidade, toxicidade, capacidade de bioacumulação, entre outros. Assim, os estudos ambientais relacionados com os metais traço envolvem quantificar os fatores que influenciam a toxicidade e biodisponibilidade. Portanto, é essencial avaliar a especiação química, pois é bem estabelecido que o comportamento biogeoquímico, mobilidade, toxicidade, biodisponibilidade dependem das formas e espécies químicas dessas substâncias.

Nesse contexto, especiação química pode ser definida como a determinação da concentração de várias formas e espécies de um elemento em uma matriz. Estas espécies, em conjunto, constituem a concentração total do elemento na matriz.

A concentração total não é um indicador de biodisponibilidade e efeitos tóxicos. É reconhecido que é importante avaliar a labilidade dos metais traço, pois está ligada a reposta biológica dos organismos frente aos metais traço.

Em águas naturais, os metais podem existir em formas dissolvidas ou particuladas, apresentando diferentes estados de oxidação e podendo estar complexados por ligantes orgânicos, inorgânicos ou associados a materiais coloidais. No solo, o comportamento dos metais é controlado por reações químicas como adsorção em argilas, complexação com ácidos húmicos, precipitação com carbonatos e óxidos, e reações de oxidação e redução. Estas reações determinam a mobilidade e biodisponibilidade dos metais. A fração lábil refere-se a íons livres hidratados e os complexos cineticamente reversíveis, dependendo da técnica de análise utilizada.

Vários métodos e técnicas para a determinação das frações lábeis de espécies metálicas em águas naturais estão disponíveis apresentando vantagens e limitações. A Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração, do inglês, *Diffusive Gradients in Thin Films* (DGT), foi desenvolvida nos anos 90 para ser aplicada em medidas *in situ* de metais lábeis em águas naturais e posteriormente sendo utilizada também para outras amostras ambientais, como solo, sedimentos, entre outros. Na técnica DGT, as espécies lábeis difundem através de uma camada de hidrogel, em função do seu tamanho e cinética de dissociação de um complexo, e são coletados em um hidrogel impregnado com um trocador iônico. A fração lábil pode ser extraída com solução ácida e determinada a partir de uma técnica instrumental de interesse. As vantagens que o DGT apresenta são o seu uso como amostrador passivo, capacidade de pré-concentração, medidas no local e minimização de alteração da amostra devido a coleta, os resultados obtidos representam uma média das flutuações que ocorrem durante o tempo de aplicação, entre outros.

O dispositivo DGT tradicional utilizado é composto por uma base e tampa em forma de pistão de nylon, uma membrana de filtração de nitrato de celulose, uma fase difusiva de hidrogel de poliacrilamida com reticulador (*crosslinker*) de agarose e uma fase ligante composta por uma resina de troca iônica comercial, Chelex®-100 impregnada em hidrogel de poliacrilamida, que é um polímero sintético considerado tóxico. Assim, a substituição por materiais ambientalmente mais amigáveis é relevante, como é o caso da agarose. A agarose é um polissacarídeo isolado de algas marinhas. Estruturalmente, é um biopolímero linear que consiste em D-galactose e 3,6-anidro-L-galactopiranoses alternadas, ligadas por ligações glicosídicas α -(1 $\rightarrow$ 3) e β -(1 $\rightarrow$ 4). Se apresenta na forma insolúvel em temperatura ambiente e solúvel em solução aquosa com temperatura acima de 35 °C. Após aquecimento, as cadeias formam agregados que se condensam em rede tridimensional formando um hidrogel atóxico. Características como tamanho de poro, temperatura de gelificação, presença de grupamentos carregados podem depender da purificação da agarose, intumescimento, da concentração na formação do gel, força iônica, entre outros fatores.

Vários estudos vêm sendo realizados visando aumentar a aplicabilidade do DGT, diminuir o custo e facilitar o seu preparo, reduzir a dependência de fornecedores externos, garantindo continuidade no trabalho mesmo em casos de indisponibilidade comercial, garantir que todos os aspectos da fabricação e montagem estão sob controle do operador, possibilitando ajustes imediatos quando necessário e estimular a inovação e o

desenvolvimento de novas técnicas e materiais que podem melhorar a eficiência e a precisão do DGT. Para tal, são realizadas modificações na fase difusiva e ligante.

Levando em consideração todos os aspectos mencionados e a escassez de estudos sobre a labilidade de metais na região de Ponta Grossa, no Paraná este trabalho teve como objetivo investigar a labilidade dos metais Cd, Cu e Cr em amostras de água do Rio Cará-Cará e solo da mesma região. Na literatura existente, os estudos se concentram predominantemente na análise das concentrações totais desses elementos, sem considerar sua especiação e comportamento dinâmico.

Para tal, preparou-se de modo *homemade* um dispositivo DGT com a fase difusiva composta por hidrogel de agarose que é um material ambientalmente mais amigável e de custo mais baixo que o utilizado convencionalmente, e a fase ligante composta por um hidrogel de agarose com resina Chelex®-100. Avaliou-se a performance das fases difusiva e ligante do novo dispositivo para Cd, Cu e Cr. Os dispositivos DGT preparados foram aplicados em amostras de água superficial sintética e coletada em um rio urbano.

Embora existam várias técnicas para determinar a concentração de elementos em solos, muitas delas podem interferir na matriz do solo e não considerar a forma química específica dos elementos nem o comportamento de mobilidade dos íons. Como resultado, essas técnicas podem não refletir com precisão a dinâmica real dos processos que ocorrem entre a fase sólida e a fase líquida do solo. Assim, o dispositivo DGT foi aplicado em amostras de solo previamente caracterizadas para avaliar a biodisponibilidade e a labilidade de metais em condições específicas de solos tropicais, uma área que ainda apresenta lacunas significativas na literatura quanto à eficácia e aplicação do método DGT. Além disso, há uma escassez significativa de pesquisas sobre a labilidade de espécies metálicas no Brasil, o que destaca a necessidade de mais investigações para entender melhor a dinâmica e a bioacessibilidade dos metais em diferentes tipos de solo no país.

O desenvolvimento deste estudo é essencial para preencher lacunas existentes na literatura regional, proporcionando dados críticos para políticas de gestão ambiental e proteção dos recursos hídricos e solos da região.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho consiste em avaliar a labilidade de espécies metálicas em amostras de água superficial e solo de Ponta Grossa (Paraná, Brasil) utilizando um dispositivo alternativo baseado na técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT).

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver dispositivos DGT de forma *homemade*, empregando agarose para preparar o hidrogel difusivo e imobilizando Chelex®-100 no hidrogel de agarose como fase ligante;
- Determinar do coeficiente de difusão (D) das espécies metálicas Cádmio, Cobre e Cromo no hidrogel de agarose utilizando uma câmara de difusão;
- Estabelecer o fator de eluição (f_e) para os discos de hidrogel de agarose com Chelex-100 para Cádmio, Cobre e Cromo.;
- Avaliar a performance dos dispositivos DGT preparados a partir de ensaios de recuperação e investigar a labilidade de espécies metálicas em amostras de água e solo de Ponta Grossa (PR) utilizando os dispositivos DGT, além de examinar a eficácia dos dispositivos DGT em solos enriquecidos artificialmente com espécies metálicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESPÉCIES METÁLICAS E SUA ESPECIAÇÃO QUÍMICA

Desde os primórdios da civilização, os metais têm sido objeto de grande interesse e fascínio devido às suas diversas aplicações tecnológicas e industriais, proporcionando avanços significativos e melhorias na qualidade de vida. Metais como cobre (Cu), magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn), alumínio (Al), cálcio (Ca), potássio (K), sódio (Na), cobalto (Co), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e cromo (Cr) desempenham um papel crucial em uma ampla gama de atividades industriais e processos biológicos essenciais. Com a intensificação das atividades industriais, a extração e o descarte inadequado de resíduos metálicos têm levado a impactos ambientais adversos e representam sérios riscos para a saúde humana e ecossistêmica (Zhang, *et al.*, 2014; Silva, 2021; Smith & Johnson, 2023).

Os metais podem ser encontrados na natureza tanto em sua forma livre quanto combinados com outros elementos em depósitos minerais e moléculas biológicas vitais, como a hemoglobina, a clorofila e os citocromos na cadeia respiratória. Em condições fisiológicas, os íons metálicos são essenciais para diversas funções celulares, atuando como cofatores em reações enzimáticas críticas para a manutenção da vida (Cevik *et al.*; 2009; Khan, 2013; Ali, 2021; Araújo, 2022). A deficiência desses elementos pode levar a várias condições adversas em humanos, incluindo anemias, distúrbios digestivos, comprometimento do desenvolvimento e alterações metabólicas, como a modificação do metabolismo da glicose devido à deficiência de magnésio (Wang *et al.*, 2022).

Nas plantas, a presença adequada desses nutrientes é vital, pois eles compõem biomoléculas, funcionam como cofatores enzimáticos, auxiliam na regulação osmótica e participam de mecanismos de sinalização celular. A deficiência de certos íons metálicos pode prejudicar reações bioquímicas e ciclos metabólicos, resultando em danos ao desenvolvimento morfológico e fisiológico das plantas, afetando negativamente a produtividade agrícola (Li *et al.*, 2023).

Embora os metais sejam biologicamente importantes, concentrações acima dos níveis fisiológicos e dependendo da forma como essas espécies estão presentes no ambiente, podem ser tóxicas, causando disfunções celulares e danos estruturais em tecidos, comprometendo a saúde dos organismos. Esses efeitos são exacerbados pela capacidade dos metais de se bioacumularem em organismos e cadeias alimentares, resultando em acúmulo em diferentes

tecidos vivos sem exposição direta (Liu *et. al.*, 2019, Okereafor, *et. al.* 2020, Silva, 2021, Zhang, 2022). A International Agency for Research on Cancer (IARC) classifica o Cd, As, Al e Ni como carcinogênico para humanos (IARC, 2022).

A acumulação de espécies metálicas no ambiente é uma preocupação constante devido à sua resistência à degradação biológica, o que permite sua persistência em tecidos e órgãos de organismos expostos, como cérebro, fígado, ossos e tecido adiposo. Em nível celular, esses metais são particularmente nocivos por sua capacidade de formar complexos estáveis com grupos funcionais de proteínas e enzimas, comprometendo sua funcionalidade. Nas membranas celulares, essa interação pode causar sérios distúrbios no transporte de substâncias vitais e na permeabilidade dos compartimentos biológicos (Da Cruz Moschem, 2020).

Esses metais possuem alta afinidade por elementos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, presentes em diversos componentes celulares. Em especial, os grupos sulfidril (tiol), que contêm enxofre, são cruciais para a conformação das proteínas. A capacidade redutora desses grupos facilita a ligação com os metais, resultando em modificações estruturais e funcionais nas proteínas, o que inclui a inativação de enzimas e a perturbação do sistema antioxidante celular, como a depleção de glutathione (Nelson & Cox, 2014; Wu *et al.*, 2016).

Pesquisas indicam que a presença de algumas espécies metálicas pode interferir no correto enovelamento de proteínas, levando à formação de agregados proteicos que são tóxicos para as células. Esses metais podem se ligar a cadeias laterais e grupos funcionais livres nas proteínas, deslocando íons essenciais e alterando a constituição das metaloproteínas. Essas alterações estruturais comprometem a função celular, pois proteínas com problemas no processo de dobramento podem se tornar tóxicas, interagindo inadequadamente com outras moléculas no ambiente celular (Tchounwou *et al.*, 2012; Tamás *et al.*, 2014).

Além disso, a capacidade dos metais de participar de reações de oxirredução pode desestabilizar a homeostase celular, induzindo estresse oxidativo devido à produção aumentada de espécies reativas de oxigênio (EROs), incluindo radicais hidroxila (OH), que são altamente reativos. Esse estresse oxidativo pode causar peroxidação lipídica, oxidação de proteínas e ácidos nucleicos, e está fortemente associado à mutagênese e carcinogênese (Okereafor, *et. al.* 2020, Silva, 2021).

Com isso houve um grande interesse atualmente, de diferentes áreas científicas, pela contaminação por metais traço, e cada metal pode ter características diferentes (Cheng *et al.*, 2019; Dar *et al.*, 2019; Rai *et al.*, 2019).

O cobre é um elemento metálico encontrado na crosta terrestre. Ele está presente em minerais como malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), calcopirita (CuFeS_2) e calcocita (Cu_2S) (Burk, 2013). Como outros metais, o cobre no solo pode ser mobilizado por intemperismo e erosão. Esses processos são influenciados pela precipitação pluviométrica e pelo movimento da água superficial e subsuperficial. Durante a chuva, a água percola pelo solo, dissolvendo compostos de cobre e transportando-os para camadas mais profundas ou para corpos d'água, como rios e lagos. Esse transporte pode redistribuir o cobre, afetando sua disponibilidade em diferentes ambientes e contribuindo para a contaminação de ecossistemas aquáticos (Oyewo, 2020).

O cobre apresenta quatro estados de oxidação: Cu(0) (metálico), Cu(I) (íon cuproso), Cu(II) (íon cúprico) e Cu(III) (íon trivalente). O estado de oxidação (II) é o mais estável (WHO, 1998). Este metal é marrom avermelhado, maleável, bom condutor elétrico e térmico, e resistente à corrosão. Essas propriedades determinam sua ampla aplicabilidade e importância industrial (Burk, 2013; Nijeje, 2023).

O cobre em sistemas aquáticos existe em diferentes formas: particulada, coloidal e solúvel. Sua capacidade de aceitar elétrons permite interações fortes com diversos ligantes presentes na fase aquosa, como carbonato, nitrato, sulfato, cloreto, amônia, hidróxido e substâncias húmicas. Na água, a malaquita particulada insolúvel ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) é comumente formada e desempenha um papel importante no controle da concentração de íons Cu(II). No entanto, a estabilidade dos carbonatos e hidróxidos de cobre depende do pH. Por exemplo, o CuCO_3 é estável na faixa de pH de 6,0 a 9,0. Acima desse intervalo, forma-se o íon complexo $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, que não ocorre naturalmente em águas com pH neutro. Em pH abaixo de 6,5, os íons livres de Cu^{2+} aumentam (Sánchez-Marín, 2020; Nijeje, 2023).

O cobre é um metal presente nos solos predominantemente na forma de sulfetos, sulfatos e carbonatos. A forma em que o cobre se encontra, seja solúvel ou insolúvel, é influenciada por variáveis ambientais como pH, força iônica, temperatura, e a concentração e o peso molecular das partículas orgânicas presentes no solo. Além disso, o cobre pode formar complexos estáveis com a matéria orgânica do solo e com minerais argilosos, resultando em uma diminuição de sua disponibilidade conforme aumenta o teor de matéria orgânica no solo (Kabata-Pendias, 2001; Aydin, Bulut, 2008; Montenegro, 2015).

No solo, o cobre está majoritariamente adsorvido nas frações orgânicas e inorgânicas, bem como na fração residual associada à estrutura mineral. Essas ligações são caracterizadas por alto grau de energia, o que limita a disponibilidade do cobre para absorção por plantas e organismos sob condições naturais (Giroto *et al.*, 2010). Na fase líquida do solo, o cobre aparece predominantemente na forma de cátions; no entanto, com o aumento do pH, ele tende a precipitar como óxidos, reduzindo sua disponibilidade para as plantas. A mobilidade do cobre é influenciada pelos ligantes, pela quantidade e tipo de matéria orgânica, e pela presença de óxidos (Casali *et al.*, 2008, Alloway, 2013). A mobilidade do cobre diminui com o aumento do teor de argila e com o grau de intemperismo do solo (Bertol *et al.*, 2010), embora esse comportamento possa ser alterado por aumentos na concentração e aporte desse metal no solo.

Tem-se observado um crescente interesse e preocupação a nível global em relação ao acúmulo de cobre nos solos, motivado pelas consequências ambientais dele decorrentes. Diversas atividades antropogênicas, tais como mineração, aplicação excessiva de pesticidas à base de cobre, uso de fertilizantes químicos e orgânicos, disposição de lodo de esgoto não tratado e queima de combustíveis fósseis, têm contribuído para elevar os teores de cobre no solo a níveis que podem representar riscos significativos para a biota e para a saúde humana (Farias *et al.*, 2018; Shabbir *et al.*, 2020).

No organismo, os íons cúpricos e cuprosos desempenham papéis essenciais em diversas reações bioquímicas quando presentes em doses fisiológicas. No entanto, quando os níveis de cobre ultrapassam o intervalo normal, o metal pode comprometer severamente os mecanismos de oxirredução celular. Esse excesso resulta na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), que causam danos à membrana celular e ao material genético (Luchese *et al.*, 2004; Souza, 2017).

Além disso, o cobre em excesso pode reduzir a disponibilidade de zinco no cérebro, promover a oxidação da vitamina A e perturbar o funcionamento de vários sistemas bioquímicos. A toxicidade por cobre também é observada em diversos cultivos vegetais, onde afeta negativamente funções fisiológicas críticas. Isso resulta em prejuízos significativos no desenvolvimento da planta, na acumulação de biomassa e na produtividade (Luchese *et al.*, 2004; Souza, 2017).

O cádmio é um elemento metálico que ocorre naturalmente na crosta terrestre e está presente em minerais como a greenockita (CdS) e a otavita (CdCO₃) (Rahim, 2022).

Este elemento apresenta principalmente o estado de oxidação (II), que é o mais estável (Kubier, 2019). O cádmio é um metal de cor branca-azulada, maleável, um bom condutor elétrico e térmico (El Ati-Hellal, 2021). Embora não seja tão resistente à corrosão quanto o cobre, o cádmio tem uma resistência moderada à corrosão, o que contribui para a sua aplicabilidade e importância industrial (El Ati-Hellal, 2021). Por exemplo, o cádmio é frequentemente usado em baterias recarregáveis de níquel-cádmio e em revestimentos anticorrosivos (Ishchenko, 2018). Além disso, o sulfeto de cádmio é usado como um pigmento amarelo brilhante, e todos os calcogenetos de cádmio (CdS, CdSe, CdTe) são usados em materiais semicondutores, fotônicos e nanopartículas (Berhanu, 2009).

O cádmio é notório por ser um elemento de alta mobilidade e periculosidade no ambiente, devido à sua natureza tóxica e à sua capacidade impressionante de substituir o cálcio em minerais (Nies, 2003; Babayeva, 2024). O impacto da contaminação por cádmio se estende além de sua mera presença no ambiente, pois tem a tendência de se acumular em diversos órgãos quando introduzido no organismo humano, representando assim, graves ameaças à saúde (Hajeb, 2014).

Ao contrário de outros elementos tóxicos, como mercúrio (Hg) e arsênio (As), que frequentemente entram na cadeia alimentar humana por meio de rotas aquáticas e de contaminação de frutos do mar, o Cd é predominantemente introduzido na dieta humana através de rotas terrestres. Isso ocorre especialmente em vegetais cultivados em regiões com altas concentrações de Cd no solo e na água subterrânea, que são os principais contribuintes para a exposição humana a este metal. (Chi, 2022; Babayeva, 2024).

O cádmio, uma vez ingerido, pode se ligar à albumina, uma proteína plasmática, e ser transportado para o fígado, onde é convertido em metalotioneína. Esta conversão permite ao cádmio competir e deslocar outros íons essenciais, como cálcio e zinco, em metaloproteínas, alterando assim suas funcionalidades. Além disso, o cádmio é capaz de induzir danos oxidativos, inibir tiol transferases, causar alterações e danos no DNA e promover apoptose celular. Esses mecanismos de toxicidade distinguem o cádmio de outras espécies metálicas em termos de suas rotas de exposição e efeitos bioquímicos no organismo humano (Tamás *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2019; Lozi, 2019).

A biodisponibilidade distinta do cádmio (Cd) no ambiente é evidenciada pelas variações regionais, como demonstrado pelo trabalho de Chen (2018) que encontrou diferentes níveis de Cd no arroz cultivado no sul e em partes do norte da China. Essas

variações podem ser atribuídas a uma série de fatores, incluindo a acidez do solo, o uso de fertilizantes à base de nitrogênio, a poluição resultante da irrigação, o potencial redox, minerais argilosos, cátions metálicos, ligantes inorgânicos, matéria orgânica e óxidos metálicos encontrados no solo (Chi, 2022; Babayeva, 2024).

O comportamento do cádmio no ambiente é influenciado por diversos fatores. A disponibilidade do cádmio no solo e na água é modulada pela salinidade, pH e presença de matéria orgânica. Por exemplo, a alta salinidade pode aumentar a solubilidade do cádmio na interface solo-água (Chi, 2022; Babayeva, 2024). Além disso, o cádmio se liga fracamente aos sítios de troca no solo, como matéria orgânica, carbonatos e óxidos hidratados, o que resulta em sua maior mobilidade e biodisponibilidade. Esta ligação fraca aumenta a acessibilidade do cádmio às plantas e sua entrada subsequente na cadeia alimentar (Liu, 2019; Babayeva, 2024).

Pesquisas atuais destacam a necessidade de uma melhor compreensão da dinâmica ambiental do cádmio e seus efeitos a longo prazo na saúde humana. Embora os mecanismos de toxicidade do cádmio sejam bem documentados, estudos contínuos visam refinar as avaliações de risco e desenvolver estratégias eficazes de remediação (Nordberg, 2022; Peana, *et al.* 2023).

O cromo é um elemento metálico que ocorre naturalmente na crosta terrestre e está presente em minerais como a crocoíta (PbCrO_4) e a cromita (FeCr_2O_4) (Ozdilek, 2015).

O cromo geralmente ocorre em três estados de oxidação: Cr (0), Cr (III) e Cr (VI), que são as formas mais estáveis (ATSDR, 1998). O cromo pode existir em dois estados de oxidação predominantes, o cromo trivalente, Cr (III) e o cromo hexavalente, Cr (VI), cada um com diferentes níveis de toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade (Zulfiqar, 2023). Em ambas as formas na água e no solo, o Cr sofre transformações como redução, oxidação, sorção, dessorção e precipitação (Ozdilek, 2015).

O cromo é comumente encontrado tanto no solo quanto nas águas subterrâneas, uma consequência direta de sua ampla utilização em diversas indústrias, incluindo a de curtimento de couro, metalurgia, galvanoplastia e fabricação de refratários (Coetzee, 2020).

Em ambientes naturais, o Cr (III) geralmente se precipita como um hidróxido sólido ou é adsorvido em superfícies minerais como íons complexos no solo e em ambientes aquáticos. Portanto, o Cr(III) tem toxicidade e mobilidade relativamente baixas e também é um nutriente essencial em baixas doses. Em contraste, a maioria dos compostos de Cr (VI)

são altamente tóxicos, solúveis, móveis e cancerígenos, pois no meio celular sofre reações de redução e geração de radicais livres, levando a lesões no material genético, danos oxidativos a proteínas e sua agregação devido a problemas na tradução do RNAm, podendo induzir, por exemplo, a carcinogênese (Wei, 2022). No entanto, foi sugerido que ambas as formas podem ter impactos negativos na biota (Zulfiqar, 2023).

No Brasil, alguns impactos ambientais significativos e de grandes proporções têm ocorrido, afetando severamente o meio ambiente, a fauna, a flora e a saúde da população. Dois eventos emblemáticos ilustram essa realidade: o rompimento das barragens de rejeitos de mineração em Mariana/MG em 2015 e em Brumadinho/MG em 2019 (Primo, 2021).

O rompimento da barragem de rejeitos de mineração em Mariana/MG, em 2015, provocou a destruição total de vários leitos de rios, pastagens, áreas cultivadas e casas, resultando na morte de várias pessoas, animais e vegetação. Esse desastre, de extensão incalculável, causou danos severos aos ecossistemas terrestre e aquático ao longo da bacia do rio Doce, afetando cidades de Minas Gerais e do Espírito Santo, além das regiões próximas à foz do rio, impactando diversos bancos de corais e vidas associadas a eles (MIRANDA *et al.*, 2017). A presença de metais como cobre, cádmio e cromo nesses rejeitos trouxe complicações adicionais, exacerbando a contaminação dos recursos hídricos e do solo.

Em 2019, outro desastre ambiental ocorreu em Minas Gerais, quando uma nova barragem de rejeitos ricos em metais foi rompida em Brumadinho. Este evento contaminou centenas de quilômetros de rios importantes do estado, atingindo a bacia do rio São Francisco, uma das mais cruciais do sertão mineiro. Diversos cursos hídricos foram considerados impróprios para consumo humano e animal, além de não poderem ser utilizados para a agricultura (IBAMA, 2019). A presença de metais pesados, como cobre, cádmio e cromo, agravou ainda mais a situação, contaminando os ecossistemas aquáticos e terrestres e representando um risco contínuo à saúde pública e à biodiversidade.

Diante desses fatos, torna-se fundamental realizar a especiação química dos metais presentes nos ambientes afetados. A especiação química permite identificar as formas químicas específicas dos metais, elucidando sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. Por exemplo, o cádmio pode se encontrar em formas mais tóxicas e solúveis em determinadas condições, enquanto o cromo pode existir em estados como Cr(VI), altamente tóxico, ou Cr(III), menos tóxico. Conhecer a especiação dos metais é crucial para avaliar os riscos ambientais e humanos de maneira precisa, possibilitando a implementação de medidas de

mitigação mais eficazes e direcionadas. Além disso, a especiação química é essencial para desenvolver tecnologias de remediação adequadas e para garantir a segurança da água, solo e alimentos, protegendo assim a saúde pública e a biodiversidade (Quiroz, 2019; Adhikari, 2020; Viana, 2021; Zheng, 2021).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), uma espécie química é definida como uma forma específica de um elemento químico em termos de sua composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação, e estrutura molecular ou complexa. A análise de especiação química envolve a identificação e quantificação dessas diferentes espécies químicas, enquanto a especiação refere-se à distribuição de um elemento entre várias espécies químicas em um sistema (Quiroz, 2019; Adhikari, 2020; Viana, 2021; Zheng, 2021).

Quando não é possível determinar diretamente as concentrações das diferentes espécies químicas que compõem a concentração total de um elemento em uma matriz, o processo de fracionamento é utilizado. Este processo classifica as espécies elementares com base em propriedades físicas, como tamanho e solubilidade, ou químicas, como tipos de ligação e reatividade (Cornelis, 2003; Gu, 2017).

A amostragem, armazenamento e manipulação das amostras apresentam desafios significativos na análise de especiação química. Muitas espécies são termodinamicamente instáveis e podem ser alteradas durante a coleta e o isolamento, resultando na perda irreversível de informações sobre as espécies químicas. Além da estabilidade termodinâmica, a inércia cinética das espécies também deve ser considerada no desenvolvimento de métodos analíticos para especiação (Benson, 2013; Viana, 2021).

Outro desafio é a detecção das espécies em baixas concentrações após o fracionamento ou extração, o que requer detectores extremamente sensíveis e seletivos. Ademais, as espécies químicas podem estar associadas a matrizes complexas, necessitando de múltiplas etapas de preparo da amostra, o que pode comprometer a integridade da espécie de interesse (Donard, 1998; Escher, 2020; Wu, 2020).

A demanda por análises de especiação química tem crescido em áreas como meio ambiente, indústria alimentícia, biomédica e farmacêutica. Portanto, o desenvolvimento de métodos precisos e seletivos para determinar diferentes espécies químicas, é crucial para uma estimativa realista do risco toxicológico e do comportamento ambiental dessas espécies (Gomez-Ariza, 2001; Marcinkowska, 2016; Kiss, 2017).

No entanto, é evidente que os efeitos biológicos e tóxicos de elementos químicos estão fortemente relacionados às suas formas químicas e espécies (Quiroz, 2019; Adhikari, 2020; Viana, 2021; Zheng, 2021). A resposta biológica dos organismos está associada à atividade das espécies metálicas lábeis, que incluem íons livres hidratados e metais fracamente complexados com ligantes (Slaveykova, 2007; Dos Anjos, 2011). Portanto, a determinação das espécies lábeis é crucial, pois está diretamente relacionada à biodisponibilidade e toxicidade dos elementos.

Com isso, trabalhos vêm sendo desenvolvidos com base na especiação química das espécies, como é o caso de Wu e colaboradores (2022) que estudaram a especiação do cobre que é ingerido a partir de alimentos e água potável durante uma digestão *in vitro* e destacaram que o cobre derivado da água forma espécies de menor tamanho e exibe maiores concentrações de Cu(II) durante a digestão do que o cobre derivado de alimentos. Ma e colaboradores (2020) analisaram o impacto de ácidos orgânicos na especiação de Cádmio e na sua toxicidade em solos, e o estudo mostrou que a adição de ácidos orgânicos diminui a disponibilidade de Cádmio em solos contaminados.

A matriz é de extrema importância nos estudos de especiação química de metais, pois o comportamento desses elementos varia significativamente entre água e solo, influenciando sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade (Templeton, 2000).

3.2 ELEMENTOS METÁLICOS EM ÁGUAS NATURAIS

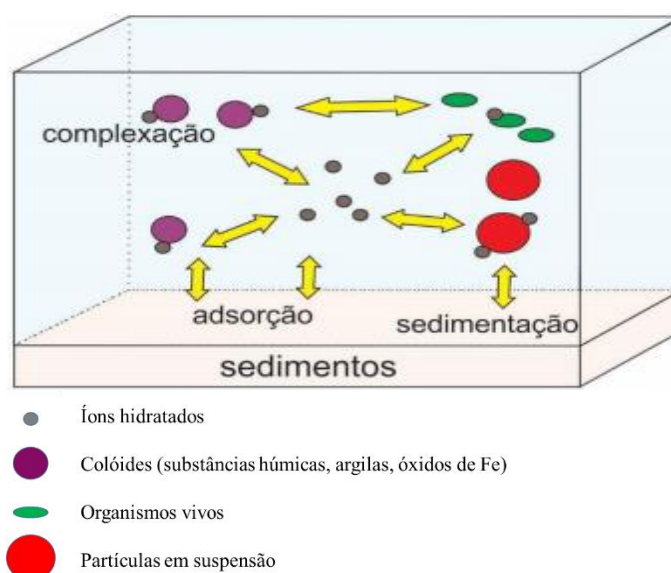
Com relação às águas naturais, os elementos metálicos, como Cr, Cu e Cd, podem ser encontrados em diversas formas e espécies, conforme ilustrado na Figura 1. Na fração dissolvida, os metais podem apresentar diferentes estados de oxidação e podem existir na forma de íons livres, complexados com ligantes inorgânicos e orgânicos, ou associados a materiais coloidais, tais como argilominerais, matéria orgânica e óxidos-hidróxidos de ferro. Na fração particulada, essas espécies podem estar associadas a partículas suspensas e sedimentos (Gontijo, 2017).

Os ligantes inorgânicos incluem CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , Cl^- e SO_4^{2-} . O cobre tende a formar complexos com íons carbonatos, enquanto o cádmio forma complexos com íons cloreto. Esses complexos, por serem fracos e instáveis, se dissociam rapidamente, aumentando a biodisponibilidade dos metais. Em contraste, os ligantes orgânicos formam complexos com

metais que não são facilmente transportados através das membranas celulares, reduzindo sua biodisponibilidade (McLean, *et al*, 2013).

O cromo pode ser encontrado no ambiente principalmente como Cr(III) e Cr(VI). Em pH próximo de 4, o Cr(III) é predominante na forma livre, enquanto Cr(OH)^{2+} e Cr(OH)_2^+ são produtos de hidrólise em soluções levemente ácidas. O $\text{Cr(OH)}_{3(s)}$ é predominante em pH de 6 a 12, com solubilidade moderada. O Cr(VI) é a forma mais tóxica devido à sua maior capacidade de penetrar membranas biológicas (Chen *et al.*, 2010; Markiewicz *et al.*, 2015; Aharchaou *et al.*, 2017).

Figura 1 - Dinâmica de íons metálicos em ambientes aquáticos.



Fonte: a autora, adaptado de GONTIJO (2017)

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos para avaliação da especiação de espécies metálicas em água no mundo, como Teramoto e colaboradores (2019) que avaliaram a especiação e toxicidade de espécies metálicas do Rio Paraopeba, após o rompimento da barragem de Brumadinho, em Minas Gerais, Brasil. Estudos sobre a especiação de espécies metálicas também foram desenvolvidos sobre todo o trecho do Rio Brahmaputra, na Índia por Gogoi e colaboradores (2020).

Em Ponta Grossa, ainda poucos trabalhos tratam sobre espécies metálicas nos rios da região. Domingues e colaboradores (2015) avaliaram o impacto em potencial de espécies metálicas em um lago da cidade de Ponta Grossa – PR, determinaram a concentração dos metais Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em água, sedimento, músculo e fígado de peixe. Da

Silva e colaboradores (2017) analisaram a quantidade total de espécies metálicas no Rio São João indicando alto índice de poluição por espécies metálicas totais nesse rio. Outro estudo de Noernberg Júnior (2023) buscou levantar dados inéditos com relação a presença de espécies metálicas (cobre, cromo e chumbo) nas águas superficiais do Rio Cará-Cará e Tibagi, Ponta Grossa, Paraná. Com isso, além de haver uma escassez sobre dados de espécies metálicas nos rios da região, ainda não há dados sobre a especiação dessas espécies nos rios do município.

3.3 ELEMENTOS METÁLICOS NO SOLO

O solo é uma combinação heterogênea de partículas minerais e material orgânico, apresentando uma variedade de constituições e complexidades (Huang, 2005). Esses componentes formam agregados que compõem a fase sólida do solo, enquanto os espaços porosos entre esses agregados, tanto internos quanto externos, podem ser preenchidos por ar ou água (Brady, 2009).

Os solos são classificados em tipos ou classes, cada uma com características específicas manifestadas em horizontes (Omram, 2017). Assim, as propriedades físicas, químicas e mineralógicas diferem entre os diferentes tipos de solo. Essa matriz é formada por três fases distintas, que, dependendo de sua composição e estrutura, influenciam a capacidade nutritiva, de filtração, retenção e lixiviação do solo (Zhao, *et al.*, 2020), é nesse ambiente que ocorrem a maioria das interações físico-químicas e bioquímicas entre a superfície da terra, as águas subterrâneas e a atmosfera. A primeira fase do solo é a sólida, composta pelo material mineralógico e pela matéria orgânica proveniente da decomposição de organismos vegetais e animais. A segunda fase é a líquida, formada pela água e pelos seus componentes dissolvidos, que incluem elementos químicos orgânicos e inorgânicos. A terceira fase é a gasosa, cuja composição varia de acordo com a produção e o consumo de gases, como CO₂ e O₂, pelas raízes das plantas e pelos organismos presentes no solo. Idealmente, a distribuição dessas fases no solo seria de 50% de fase sólida, 25% de água e 25% de fase gasosa (Hillel, 2013; Karavanova, 2009).

Os solos desempenham um papel essencial nos ecossistemas terrestres, servindo como um meio para o crescimento das plantas, um reservatório de nutrientes e água, e um habitat para inúmeros organismos. A saúde do solo é vital para a produção agrícola sustentável, a preservação da biodiversidade e a manutenção da qualidade ambiental. Além

dessas funções, o solo também desempenha um papel crucial na recepção e imobilização de contaminantes metálicos mesmo quando essas emissões são transportadas pelo ar e posteriormente depositadas no solo. Devido à diversidade de constituintes na matriz do solo que interagem com cátions, os complexos metálicos podem ser identificados em várias frações, apresentando-se em formas livres ou não (Zhao, 2015; He, 2019).

O comportamento das espécies metálicas é governado por uma série de reações químicas, e é essencial o conhecimento sobre elas para determinar o impacto que essas espécies podem causar no ambiente. Essas reações podem ser adsorção na superfície das argilas; complexação com ácidos húmicos, fúlvicos, ligantes orgânicos e inorgânicos; precipitação com carbonatos, hidróxidos, óxidos, sulfetos, oxidação e redução. A dinâmica dessas reações demonstradas na Figura 2, influencia a partição de espécies metálicas na fase líquida e sólida do solo e é responsável pela mobilidade e biodisponibilidade dessas espécies no sistema (Varennnes, 2003; Prasad, 2004).

Figura 2 - Dinâmica dos íons metálicos no solo.



Fonte: adaptado de Varennnes, 2003; Prasad, 2004.

Na interação entre plantas e solo, as plantas têm a capacidade de extrair metais da fase líquida do solo (De-Jesús-García *et al.*, 2020; Ruiz-Huerta, 2022). Este processo é seguido pela reposição desses metais na matriz do solo a partir da fase sólida, um fenômeno que envolve vários mecanismos, conforme ilustrado na Figura 2 (Varennnes, 2003; Prasad, 2004). Entre esses mecanismos, a adsorção e a precipitação são particularmente relevantes (Varennnes, 2003; Prasad, 2004). Metais remanescentes na fase líquida podem ser adsorvidos pela fase sólida, que inclui tanto partículas minerais quanto matéria orgânica (Ruiz-Huerta,

2022). A adsorção desses metais ocorre na superfície dessas partículas por meio de interações químicas, como ligações covalentes ou iônicas (Strawn, 2021). Esse processo reduz a concentração de metais na fase líquida do solo, tornando-os menos acessíveis para absorção pelas plantas e outros organismos (Rajendran, 2022).

Sob determinadas circunstâncias, os metais existentes na fase líquida do solo podem sofrer precipitação, transformando-se em compostos sólidos insolúveis (Oyewo, 2020). Este fenômeno é comumente observado quando ocorrem reações químicas que resultam na formação de novas substâncias, tais como hidróxidos metálicos ou sulfetos metálicos (Oyewo, 2020).

Os compostos precipitados são depositados na fase sólida do solo, contribuindo para uma redução adicional da concentração de metais na fase líquida (Violante, 2010). Os processos de adsorção e precipitação desempenham um papel fundamental na ciclagem de metais no solo, mantendo um equilíbrio dinâmico entre a fase sólida e a líquida do solo (Rajendran, 2022). Estes mecanismos são cruciais na regulação da disponibilidade de metais para as plantas e outros organismos.

As reações de precipitação ocorrem quando a fase líquida está saturada em relação à sólida, com as concentrações de equilíbrio determinadas pelas constantes de solubilidade dos respectivos sais (Adriano, 2004). No solo, diversos ligantes orgânicos e inorgânicos podem se combinar com os metais para formar complexos. Os compostos orgânicos presentes no solo têm uma alta afinidade por cátions metálicos, devido à presença de ligantes ou grupos que formam quelatos com o metal. Com o aumento do pH, os grupos funcionais carboxílicos, fenólicos, alcoólicos e carbonílicos da matéria orgânica se dissociam, aumentando sua afinidade como ligantes para os cátions metálicos (Harter, 1995; Adriano, 2004).

A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e os níveis de óxidos de ferro e alumínio no solo podem influenciar significativamente a disponibilidade de espécies metálicas no solo (Lin, 2022).

A CTC é uma medida da capacidade do solo de reter e fornecer nutrientes às plantas. Solos com alta CTC podem reter mais espécies metálicas e outros nutrientes, tornando-os mais disponíveis. No entanto, se a CTC for muito alta, pode levar à imobilização do metal, tornando-o menos disponível (Lin, 2022).

Os óxidos de ferro e alumínio no solo podem afetar a disponibilidade das espécies metálicas de várias maneiras. Eles podem formar complexos com o metal, o que pode torná-

lo menos disponível. No entanto, sob certas condições, esses complexos podem se dissolver, liberando a espécie metálica e tornando-o disponível (Šimanský, 2020).

Além disso, os óxidos de ferro e alumínio podem influenciar a estrutura do solo, o que pode afetar a disponibilidade desses metais. Por exemplo, eles podem ajudar a formar agregados de solo estáveis, o que pode melhorar a retenção de água e nutrientes no solo, incluindo as espécies metálicas (Šimanský, 2020; Lin, 2022).

No entanto, é importante notar que a influência da CTC e dos óxidos de ferro e alumínio na disponibilidade do metal pode variar dependendo de outros fatores do solo, como o pH e o conteúdo de matéria orgânica (Montenegro, 2015; Šimanský, 2020; Wagai, 2020; Lin, 2022).

Assim, os solos que se desenvolvem em ambientes tropicais, embora o clima da região de Ponta Grossa não seja tão quente e úmido quanto em algumas outras áreas tropicais do Brasil, a formação e as propriedades dos Latossolos na região apresentam várias das características associadas aos solos tropicais (De Castro, 2004) e possuem uma capacidade notável de imobilizar metais traço, uma vez que são predominantemente compostos por óxidos (Li *et al.*, 2022).

Nos solos tropicais, onde a mineralogia óxida (principalmente Fe, Al e Mn) e a caulinita predominam na fração argila, existe um alto potencial para a adsorção de íons metálicos (Guerra Sierra, 2021; Kaninga, 2020). Outro fator crucial na mobilidade dos metais traço é o grau de cristalinidade dos óxidos, pois os óxidos menos cristalizados têm um maior potencial de adsorção de metais (Moreira, 2010). Neste contexto, estudos como o de Alleoni e colaboradores (2005), encontraram fortes correlações positivas para o Cu e Cd com os óxidos de Fe e Al em horizontes B de Latossolos, indicando assim a baixa mobilidade dos metais nestes solos.

Outro estudo, também nesse sentido, realizado por Fontes e Gomes (2003) em solos brasileiros mostrou que a adsorção de espécies metálicas é maior em solos jovens (argissolos) em comparação para solos mais antigos (latossolos).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009, define a legislação relacionada ao solo, estabelecendo critérios e valores para a qualidade do solo em relação à presença de substâncias químicas, e oferecendo diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias devido a atividades humanas. No entanto, os valores orientadores de referência de qualidade frequentemente utilizam valores

de concentração total das espécies metálicas, o que pode não refletir com precisão os reais riscos de contaminação.

O interesse na análise da labilidade de espécies metálicas em matrizes ambientais tem aumentado significativamente. Por exemplo, Ahn e seus colegas (2020) conduziram um estudo sobre a especiação química e a avaliação dos riscos à saúde humana associados a dois solos contaminados por mineração. Eles utilizaram métodos de extração sequencial para caracterizar a especiação de arsênio e zinco em solos afetados por atividades mineradoras e avaliar a mobilidade desses metais após processos de estabilização. Os resultados forneceram informações sobre a mobilidade potencial desses metais e seu impacto na saúde pública, destacando a importância da especiação química para entender e mitigar os riscos ambientais associados a solos contaminados.

Assim como Asmoay e colaboradores (2019) que determinaram a mobilidade e biodisponibilidade de espécies metálicas (As, Cd, Cr, Pb, Ni e Cu) através da aplicação de técnica de fracionamento geoquímico em solos da área central do Vale do Nilo.

As regiões tropicais do planeta abrigam um terço da totalidade dos solos terrestres, os quais, por sua vez, fornecem sustento para mais de 75% da população global. Lamentavelmente, o conhecimento acerca dos solos situados nos trópicos é inferior quando comparado ao que se sabe sobre os solos localizados em regiões de clima temperado (Guerra Sierra, 2021).

Embora existam estudos sobre a labilidade das espécies metálicas em solos de regiões tropicais, como no Brasil (Garnier, 2021; Fernández *et al.*, 2023; Marchezan, 2024), a maioria desses trabalhos utiliza a técnica de extração sequencial para investigar a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais nos solos (Martins, 2021; Da Silva Ferreira, 2022; Fernández *et al.*, 2023).

A extração sequencial é uma técnica que separa uma espécie metálica em diferentes frações da amostra, permitindo a avaliação da distribuição dos metais, sua biodisponibilidade e os possíveis efeitos tóxicos no ambiente (Nogueirol, 2008). Esse método envolve a aplicação sucessiva de reagentes químicos em uma mesma amostra, o que facilita a solubilização dos metais ao alterar suas interações com a fase sólida do solo. Os metais solubilizados são então quantificados utilizando métodos analíticos apropriados (Martins, 2021; Da Silva Ferreira, 2022; Fernández *et al.*, 2023). Porém, essa técnica pode ser laboriosamente complexa e demorada, o que pode resultar em uma maior possibilidade de erros e inconsistências no

processo, além disso, é um processo complexo e demorado, envolvendo múltiplas etapas de extração com diferentes reagentes químicos. Esta complexidade pode introduzir variabilidade nos resultados e aumentar o risco de erros analíticos. Além disso, os reagentes químicos utilizados podem causar interferências, reações secundárias ou alterações nas amostras, afetando a precisão dos dados obtidos (Tong, 2020; Luo, 2021; Chen, 2023).

Outro ponto crítico é a limitação na separação das frações de metais. O método pode não conseguir distinguir com precisão todas as formas de metal presentes, especialmente em solos com interações químicas e físicas complexas. Essa limitação compromete a capacidade de identificar frações específicas e avaliar a biodisponibilidade exata dos metais (Tong, 2020; Luo, 2021; Chen, 2023).

Adicionalmente, a manipulação e o tratamento das amostras durante a extração podem resultar na perda de metais ou na transformação de suas formas originais, prejudicando a integridade dos resultados. Por último, a extração sequencial fornece uma visão estática da especiação dos metais, sem capturar as variações temporais e dinâmicas na biodisponibilidade que podem ocorrer em condições naturais (Tong, 2020; Luo, 2021; Chen, 2023).

Com relação aos dados sobre espécies metálicas no solo da região de Ponta Grossa, PR, Piechontcoski e Inglez (2019) desenvolveram um método simples e rápido para determinação de Cd em amostras de solo da mata nativa da região de Ponta Grossa utilizando extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica, porém alcançando resultados abaixo do limite de detecção da técnica.

O trabalho de Matias e Costa (2012) analisou a camada superficial do solo no aterro sanitário de Botuquara, em Ponta Grossa, com foco em avaliar potenciais contaminações relacionadas à disposição inadequada de resíduos sólidos. A pesquisa incluiu a determinação de parâmetros físico-químicos como pH, matéria orgânica (MO), capacidade de troca catiônica (CTC), saturação de bases, nitrogênio total, carbono orgânico, relação C, textura do solo (areia, silte e argila), além de teores totais de metais como Ag, Cu, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. As amostras de solo foram coletadas em quatro pontos ao redor da base do aterro, com profundidade de 30 cm, e preparadas para análise por digestão ácida.

Desta forma, é evidente a insuficiência de informações relativas às espécies metálicas presentes nos solos da região em questão. Ademais, a especiação dessas espécies no solo do município somente foi explorada uma única vez, através da técnica de extração sequencial, em trabalho realizado por Bueno (2024).

Embora a extração sequencial ofereça informações valiosas sobre a especiação de metais, ela apresenta limitações significativas, como complexidade no processo, interferência de reagentes e incapacidade de capturar dinâmicas temporais. Em contraste, a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) surge como uma abordagem eficaz para avaliar a biodisponibilidade de metais. O DGT considera tanto a cinética quanto a capacidade de suprimento dos metais, refletindo as condições reais do solo e fornecendo uma visão mais integrada dos fatores que influenciam a disponibilidade de metais (Gu, 2017).

Levando em consideração os dados sobre labilidade existentes, são necessárias mais pesquisas para compreender completamente a dinâmica dessas espécies metálicas em solos tropicais brasileiros, e em destaque a região de Ponta Grossa, Paraná, assim como nos rios da região.

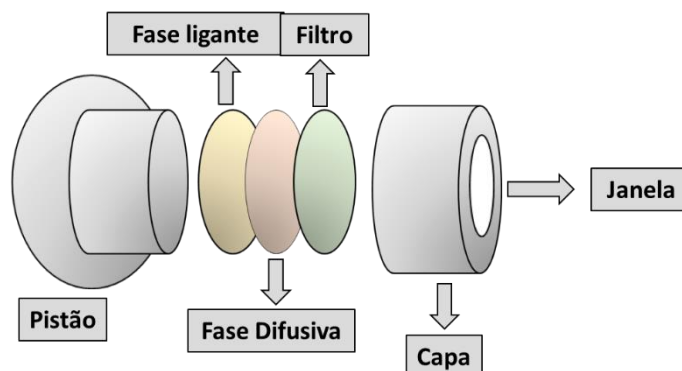
3.4 DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)

Uma técnica que vem ganhando destaque para análise da especiação de espécies metálicas em amostras ambientais envolve um amostrador passivo, que é uma ferramenta utilizada para monitorar contaminantes em ambientes aquáticos e terrestres ao longo do tempo. Esses dispositivos oferecem a vantagem de fornecer uma amostragem representativa das concentrações médias dos analitos, minimizando a necessidade de intervenção constante e reduzindo alterações nas amostras durante a coleta e o transporte (Luo, 2011). As amostragens passivas se tornam uma alternativa eficaz em comparação as técnicas tradicionais de coleta de amostras, uma vez que os analitos estão sendo amostrados *in situ*, com baixa perturbação ambiental. A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração, DGT, do inglês *Diffusive Gradients in Thin Films* foi desenvolvida em 1994, por Davison e Zhang para ser aplicada na determinação *in situ* de espécies inorgânicas lábeis em sistemas aquáticos naturais e, desde então, vem sendo também empregado em matrizes como solos, sedimentos e água intersticial (Davison e Zhang, 1994; Zhang et al., 1995, 1998).

O dispositivo DGT tradicional utilizado em águas naturais é composto por uma base e tampa em forma de pistão de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), uma membrana de filtração de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 µm. uma fase difusiva de hidrogel de poliacrilamida com reticulador (crosslinker) de agarose e uma fase ligante composta por uma resina de troca iônica comercial, Chelex®-100 impregnada em hidrogel de poliacrilamida

(Zhang,1995, 1999; Davison, 2016). A Figura 3 mostra os principais componentes de um sistema de DGT.

Figura 3 - Esquema demonstrativo de um dispositivo DGT tradicional.



Fonte: adaptado de Zhang,1995, 1999; Davison, 2016.

O hidrogel presente na fase difusiva é um material poroso, hidrofílico e de natureza polimérica que tem a função de controlar o transporte difusional das espécies metálicas lábeis dentro do sistema (Zhang,1995, 1999; Davison, 2016).

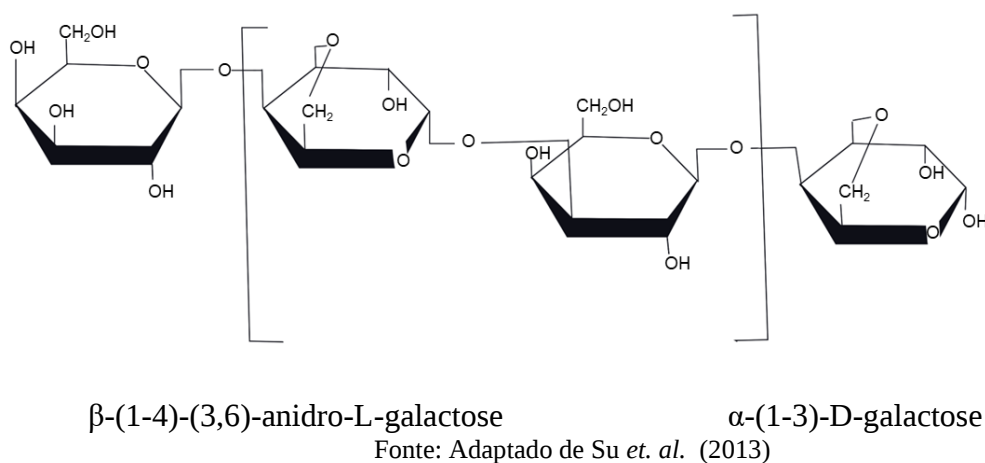
Os dispositivos DGT são comercializados pela DGT Reserch Ltda e muitas alterações foram realizadas visando diminuir os custos da técnica e melhorar o desempenho dos dispositivos. Tradicionalmente, o hidrogel é preparado com poliacrilamida, e contém aproximadamente 90% de água, e contém agente reticulante (*crosslinker*) de agarose, segundo Davison e Zhang (1999), o que determina a permeabilidade de espécies através da camada difusiva é a porosidade dos hidrogéis. Nesse caso, a permeação é governada pelo agente reticulante de agarose que controla a porosidade do hidrogel, tornando-o mais restritivo ou menos restritivo a determinadas espécies. Contudo, alguns outros materiais vêm sendo utilizados como fase difusiva tais como papel cromatográfico, gel de agarose, poliacrilamida reticulada com um derivado de agarose e poliacrilamida reticulada com bis-acrilamida (Docekalova e Divis, 2005; Larner e Seen, 2005; Almeida *et al.*, 2011). A substituição do hidrogel de poliacrilamida por outros tipos de hidrogéis é preferível porque visa reduzir os custos, simplificar o processo de preparo e utilizar materiais que são mais sustentáveis e menos prejudiciais ao meio ambiente.

Alguns autores utilizaram o hidrogel de agarose como fase difusiva, por exemplo, Wang e colaboradores (2016) estudaram o desempenho da agarose como gel difusivo no dispositivo DGT frente a cátions e ânions, e sua estabilidade em termos de espessura e

reatividade do gel, obtendo resultados satisfatórios. Colaço e seus colegas (2012) relataram que os géis de agarose permitiram uma difusão controlada dos íons As^{3+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} e tiveram um desempenho satisfatório, e foram suficientemente inertes em relação aos íons analisados.

A agarose é um polissacarídeo, termossensível, rico em grupos hidroxilas (OH) e não possui citotoxicidade. É um biopolímero linear extraído de algas vermelhas, pela remoção do constituinte agarpectina. Constituído por alterações repetitivas de unidades de agarobiose (1,3-d-galactose e 3,6-anidro-l-galactose), conforme ilustrado na Figura 4. Quando aquecido em água a 90 °C, o pó da agarose se dissolve, assumindo a forma de gel ou filme quando a temperatura atinge cerca de 35 °C. Ao ser aquecido novamente com temperaturas próximas a 90 °C a agarose volta ao seu estado líquido (Su *et al.*, 2013). Como a agarose possui alto grau de hidratação, possui propriedades ótimas para uso na fase difusiva do DGT, como a porosidade, que permite a permeação de espécies metálicas através do gel sem qualquer interação que venha comprometer os resultados analíticos (Chostak, 2014).

Figura 4 - Estrutura química da agarose.



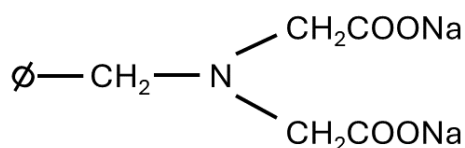
A agarose se mostra eficiente em estudos de difusão de espécies metálicas, pois apesar de ter grupos funcionais que possuem densidade de carga negativa, com grande parte destes sítios de interação eletrostática de grupos piruvato e sulfônico, ela exibe baixa influência na taxa de difusão de ânions e cátions, tornando-a inerte para elementos metálicos (Wang, 2016).

Alguns estudos também utilizaram a agarose como agente ligante nos dispositivos DGT, como Yakubi (2017) que utilizou novos agentes ligantes preparados a partir de

biomassas (cascas de banana, borra de café e sementes de moringa) impregnadas em agarose, Chostak (2014) e Santos (2019) imobilizaram a montmorilonita em hidrogel de agarose, como fase ligante para o dispositivo DGT, para atuar na especiação de elementos metálicos e terras raras.

Essa fase ligante do dispositivo tem como função acumular quantitativamente e pré-concentrar os íons metálicos que se difundiram através do sistema e é composto geralmente por uma resina comercial. Resinas quelantes contendo o grupamento iminodiacetato ou iminodiacético (IDA) são amplamente utilizadas pois, esses quelantes bidentados com cátions polivalentes possuem alta afinidade com íons metálicos. Uma das resinas com IDA disponíveis no mercado é a resina Chelex®-100, constituída por um copolímero de estireno e divinilbenzeno. A Figura 5 mostra o grupo funcional quelante, ligados aos átomos de Sódio (Welz, 2011; Biorad, 2022).

Figura 5 - Grupo funcional quelante das resinas funcionalizadas com IDA.



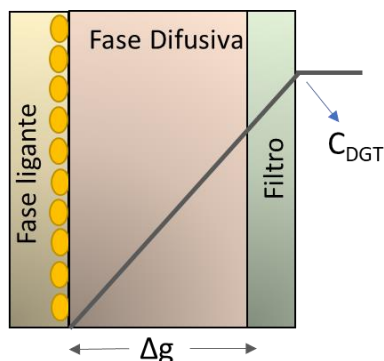
Fonte: Adaptado de Welz, 2011.

Os grupos funcionais iminodiacetato presentes na resina chelex®-100 agem como grupos quelantes na ligação com espécies metálicas polivalentes (Welz, 2011). Os nitrogênios da imina como também os dos grupos carboxílicos, estão protonados em valores de pH abaixo de 4. Como o nitrogênio protonado adquire cargas positivas, pode atrair ânions, enquanto os grupos carboxílicos continuam neutros e não-reativos. Se houver aumento de pH, a afinidade com ânions diminui e aumenta a afinidade pelos cátions, até que em pH acima de 12 a resina se torne apenas um trocador catiônico (Kazerouni; Rengan, 1993; BioRad, 2022).

Na prática, o dispositivo DGT é submerso em um corpo d'água por um período definido, permitindo que os metais lábeis se acumulem na fase ligante após passarem pela fase difusiva. A quantidade de metal acumulada ao longo do tempo é então medida. Essa representação esquemática do processo está ilustrada na Figura 6. Em seguida, realiza-se a eluição em meio ácido da matriz para extrair as espécies de interesse, que são posteriormente quantificadas usando técnicas analíticas apropriadas, como absorção atômica ou emissão

atômica. Com essas medidas, é possível calcular a quantidade de matéria acumulada na fase ligante (Zhang e Davison, 1995).

Figura 6 - Representação Esquemática de um dispositivo DGT em contato com amostra de água natural.



Fonte: adaptado de Zhang, 1995, 1999; Davison, 2016.

Em 2013, Yabuki e colaboradores descreveram a primeira aplicação da técnica DGT para prever a labilidade de espécies metálicas nos rios da Bacia Amazônica. Nessas amostras, observou-se baixa força iônica e alto teor de matéria orgânica. Com base nisso, foi desenvolvido um novo procedimento analítico que se fundamenta na determinação do coeficiente de difusão aparente em laboratório. Ensaio foram realizados com os dispositivos em amostras coletadas no local de estudo. Após a determinação do coeficiente de difusão aparente, foram feitas medições *in situ*, resultando em dados satisfatórios para os rios da Bacia Amazônica.

Em 2020, Nguyen e colaboradores examinaram a eficiência de um dispositivo DGT modificado com montmorilonita para determinação *in situ* da fração lábil das espécies metálicas como Cd, Pb, Mn e Zn nas águas do rio Lach Tray, no norte do Vietnã. As frações de metais lábeis aumentaram na seguinte ordem $Cd < Pb < Mn < Zn$, com a maior concentração sendo $37 \mu g L^{-1}$ e o desvio padrão das medidas foi menor do que 10%, obtendo ótima reprodutibilidade e foram comparáveis com as medidas feitas com o dispositivo convencional de chelex®-100. Esse trabalho foi baseado em trabalhos precursores com montmorilonita e desenvolvido por Dos Anjos e colaboradores (2011) no qual os resultados obtidos com o DGT modificado com montmorilonita foram extremamente favoráveis, visto que a recuperação de elementos traço na forma de íon livre variou de $91 \pm 6\%$ a $103 \pm 6\%$.

A técnica DGT é uma ferramenta avançada e muito útil também para medir a biodisponibilidade de metais no solo (Luo *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2014; Tian *et al.*, 2018).

A técnica funciona ao inserir um dispositivo DGT no solo. Esse dispositivo tem uma camada de ligação que retém as espécies metálicas lábeis, ou seja, aquelas que estão mais prontamente disponíveis para interagir com outros componentes do solo.

Em solos, devido à falta de mistura, as concentrações de íons metálicos na água intersticial próximas ao dispositivo DGT tornam-se progressivamente esgotadas, criando uma zona de depleção que se amplia com o tempo. Sem um mecanismo adicional de reabastecimento dos íons metálicos, como a difusão da fase sólida, o gradiente de concentração através da camada de gel diminui, resultando em uma redução contínua no C_{DGT} (Zhang, 1995; Zhang, 2003; Davison, 2016). Quando as taxas de difusão e dessorção dos íons metálicos coincidem com o fluxo inicial para o DGT, as concentrações de íons na interface do DGT podem ser mantidas em níveis semelhantes aos da solução homogênea circundante. Contudo, para íons com um fluxo muito baixo da fase sólida, a difusão a partir da água intersticial do solo é a única fonte disponível de metais para o dispositivo DGT (Zhang, 1995; Zhang, 2003; Davison, 2016). Dessa forma, a técnica permite medir não apenas as concentrações de metais na fase líquida do solo, mas também avaliar a fração de metais que está sendo reabastecida no solo a partir da fase sólida, após a remoção das espécies lábeis pelo DGT (Zhang *et al.*, 2018). Isso é importante porque a liberação de metais da fase sólida para a fase líquida é um processo dinâmico, frequentemente influenciado pela presença e atividade das plantas no solo (Chen, 2019).

A técnica DGT oferece não apenas uma medida da quantidade de metais disponíveis na fase líquida, mas também fornece informações sobre a mobilização desses metais no solo e suas interações com o ambiente e as plantas. No contexto do solo, o método DGT avalia como as espécies metálicas se difundem através da camada de difusão, como o fluxo dessas espécies se move a partir da água nos poros do solo, e a capacidade do solo de repor os metais na fase líquida quando eles são esgotados (Davison, 2016). Para identificar quais espécies metálicas são retidas no hidrogel da fase ligante do dispositivo DGT, é essencial entender o comportamento dinâmico dessas espécies no ambiente em questão. No entanto, essa informação pode ser limitada, especialmente em ambientes complexos como o solo, levando a algumas suposições.

Em geral, assume-se que a maioria dos complexos metálicos inorgânicos é bastante lábil durante o tempo em que o dispositivo DGT está em contato com o solo, com coeficientes de difusão semelhantes aos dos íons metálicos livres. Por outro lado, complexos metálicos

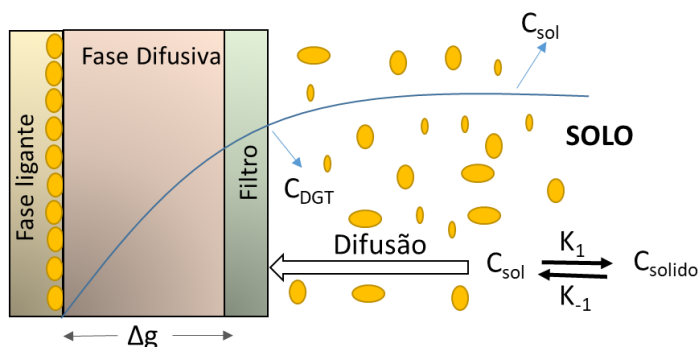
contendo grandes ligantes orgânicos tendem a ter coeficientes de difusão menores e são considerados menos lábeis. Esses complexos orgânicos se difundem mais lentamente e têm um impacto reduzido na retenção de metais no hidrogel da fase ligante.

Se a contribuição dos complexos orgânicos for considerada mínima, pode-se inferir que as espécies metálicas retidas no hidrogel da fase ligante do DGT são principalmente compostas por íons livres e complexos inorgânicos que se difundem efetivamente. Assim, a fração de espécies metálicas determinada pelo DGT é denominada “DGT-lábil” nas condições experimentais. A concentração média dessas espécies DGT-lábeis, representada como C_{DGT} , pode ser estimada através da equação 1 e é ilustrada na Figura 7 (Davison, 2016).

$$C_{DGT} = \frac{M \delta^{mdl}}{D A_p t} \quad (1)$$

Onde M é a massa total do íon retido na fase ligante no tempo (t), que é o período que o dispositivo ficou em contato com a matriz. D é o coeficiente de difusão da espécie de interesse no material da camada difusiva do dispositivo, cuja espessura é δ^{mdl} , A_p é a área do dispositivo em contato com a matriz.

Figura 7 - Representação Esquemática de um dispositivo DGT em contato com amostra de solo.



Fonte: adaptado de Zhang,1998; Davison, 2016; Gemeiner, 2021.

A técnica DGT é empregada para rastrear as espécies metálicas biodisponíveis na fase líquida do solo. Com a progressão do tempo, pode ocorrer um esgotamento desses metais, necessitando de um reabastecimento da fase sólida para a líquida. Quando esse processo de reabastecimento é lento, é observada uma depleção extensiva de metal na fase líquida. A quantidade de metais presentes na fase sólida que estão disponíveis para liberação para a fase líquida, juntamente com a cinética de adsorção e dessorção, determinará a eficácia com que a concentração residual de metal é mantida na fase líquida do solo como mostrado na Figura 7 (Marrugo-Madrid, 2021; Gemeiner, 2021; Luko, 2020).

O dispositivo DGT acumula metal de maneira contínua na resina em gel. Após a recuperação, a massa total de metal (M) na camada é quantificada. Quando a concentração na superfície do dispositivo permanece constante durante todo o período de contato do DGT com o solo, isto é, se as condições de equilíbrio forem atingidas, as medições DGT podem ser expressas como a concentração na superfície do dispositivo.

Para avaliar a capacidade do solo em reabastecer íons após a absorção desses íons na fase líquida do solo pelo DGT, Harper e colaboradores (2020) introduziram o parâmetro R, que quantifica a relação entre a concentração de íons medida pelo DGT (C_{DGT}) e a concentração de íons na fase líquida do solo. A comparação entre o C_{DGT} e a concentração de metal na fase líquida do solo, aqui denominada C_{sol} , fornece uma razão R que indica o grau de esgotamento da concentração da solução na interface do dispositivo, como mostrado na equação 2 (Luko, 2020; Marrugo-Madrid, 2021; Gemeiner, 2021).

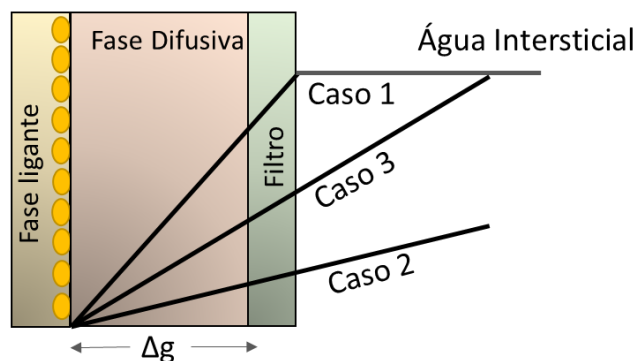
$$R = \frac{C_{DGT}}{C_{sol}} \quad (2)$$

A magnitude da proporção vai depender da cinética de adsorção e dessorção dos metais na fase sólida do solo (Sochaczewski, 2007).

A C_{DGT} indica a disponibilidade de um metal para qualquer receptor (como um dispositivo DGT ou uma planta, por exemplo), originário tanto da difusão em solução quanto da liberação da fase sólida. Assim, o DGT apresenta uma estratégia promissora para a quantificação de concentrações de metais biodisponíveis no solo (Davison, 2016; Luko, 2020; Marrugo-Madrid, 2021; Gemeiner, 2021).

Ao estabelecer uma comparação entre a concentração do analito na fase líquida do solo (C_{sol}) e a concentração do analito medida pelo DGT (C_{DGT}), é possível determinar pelo menos três casos associados à cinética de dessorção (ou substituição) e ao fluxo de metal, como demonstrado pela Figura 8 (Davison, 2016; Luko, 2020; Marrugo-Madrid, 2021; Gemeiner, 2021).

Figura 8 - Relação entre o analito na água intersticial do solo (C_{sol}) x a concentração do analito medida pelo DGT (C_{DGT}).



Fonte: Zhang, 1998; Davison, 2016; Gemeiner, 2021.

Quando a razão C_{DGT}/C_{sol} é superior a 80%, observa-se o chamado "caso totalmente sustentado" (Caso 1). Neste cenário, os íons removidos da fase líquida do solo pelo DGT são prontamente reabastecidos a partir da fase sólida do solo, indicando que a taxa de reposição de íons da fase sólida para a fase líquida é alta o suficiente para manter a concentração dos íons na solução próxima à concentração inicial (Zhang, 1998; Davison, 2016; Gemeiner, 2021; Luko, 2020).

Em contraste, no "caso não sustentado" (Caso 2), onde C_{DGT} é inferior a 10% de C_{sol} , não há uma reposição significativa dos íons da fase sólida para a fase líquida. Neste caso, o acúmulo de íons no hidrogel ligante do DGT ocorre predominantemente pela difusão dos íons presentes na fase líquida do solo, sem contribuição relevante da fase sólida (Zhang, 1998; Davison, 2016; Gemeiner, 2021; Luko, 2020).

Entre esses dois extremos, encontra-se o "caso parcialmente sustentado" (Caso 3), onde a razão C_{DGT}/C_{sol} está entre 10% e 80%. Nesse cenário, há alguma reposição de íons da fase sólida para a fase líquida, mas essa reposição não é suficiente para manter a concentração inicial dos íons. Como resultado, a concentração de íons na solução do DGT diminui ao longo do tempo, indicando que a reposição é apenas parcial e não atende completamente às necessidades do DGT.

Essas classificações são fundamentais para a avaliação da labilidade e biodisponibilidade de metais em solos contaminados, assim como para a determinação dos níveis de contaminação por metais no ambiente (Zhang, 1998; Davison, 2016; Gemeiner, 2021; Luko, 2020).

Com base nisso, Dai e colaboradores (2017) relataram que a técnica DGT tem maior capacidade de avaliar a biodisponibilidade de Cádmio em diferentes tipos de solo do que as técnicas tradicionais, como os métodos de extração simples e sequencial. Wang e colaboradores (2017) avaliaram várias técnicas de análise da biodisponibilidade de espécies metálicas em ensaios com semente de milho e trigo plantadas em solos contaminados por Cádmio, utilizando técnicas como DGT, determinação de metais na fase líquida do solo, e quatro métodos de extração em uma única etapa bastante utilizados (Hac, EDTA, NaAc e CaCl_2), e obtiveram resultados bastante promissores com a técnica DGT. O coeficiente de correlação de Pearson obtido pela determinação de Cd no dispositivo e nas concentrações determinadas em raízes e brotos se mostraram próximos.

Apesar da crescente importância da tecnologia de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) na avaliação da labilidade de espécies metálicas em diversos contextos ambientais, a aplicação dessa técnica em solos brasileiros ainda é bastante limitada. A tecnologia DGT tem sido amplamente utilizada para estudar a biodisponibilidade e a dinâmica de metais em diferentes matrizes, incluindo águas superficiais e sedimentos. No entanto, a literatura revela que há uma carência significativa de pesquisas que utilizem DGT especificamente para a análise de metais em solos no Brasil.

Alguns estudos relevantes realizados no Brasil utilizando o DGT incluem pesquisas focadas em contextos específicos e regiões particulares, como o trabalho de Gemeiner (2021) que aplicou a técnica para investigar a labilidade e a potencial biodisponibilidade ambiental de Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e U em áreas impactadas pela mineração no complexo de mineração de urânio de Poços de Caldas, no Sul de Minas Gerais (Brasil). Outro exemplo é o estudo de Luko (2020), que utilizou DGT para avaliar a influência da contaminação por gasolina e diesel na mobilidade das espécies inorgânicas de arsênio no solo. Esses estudos são valiosos, mas representam uma fração limitada da aplicação potencial da tecnologia DGT em solos brasileiros.

E embora a implementação de amostradores passivos em amostras ambientais seja relativamente simples, é essencial exercer um controle rigoroso na preparação desses dispositivos, bem como possuir um entendimento profundo de seu desempenho em cada matriz específica. Assim, torna-se crucial avaliar meticulosamente a preparação e o desempenho desses dispositivos em matrizes de menor complexidade, como as águas naturais, e em matrizes de maior complexidade, como os solos. Além disso, produzir dados referentes

à labilidade de espécies metálicas na cidade de Ponta Grossa, Paraná, é essencial para compreender o comportamento destes metais em diferentes matrizes ambientais. Para contextualizar a importância desse estudo, é fundamental abordar o contexto geográfico e ambiental de Ponta Grossa, PR.

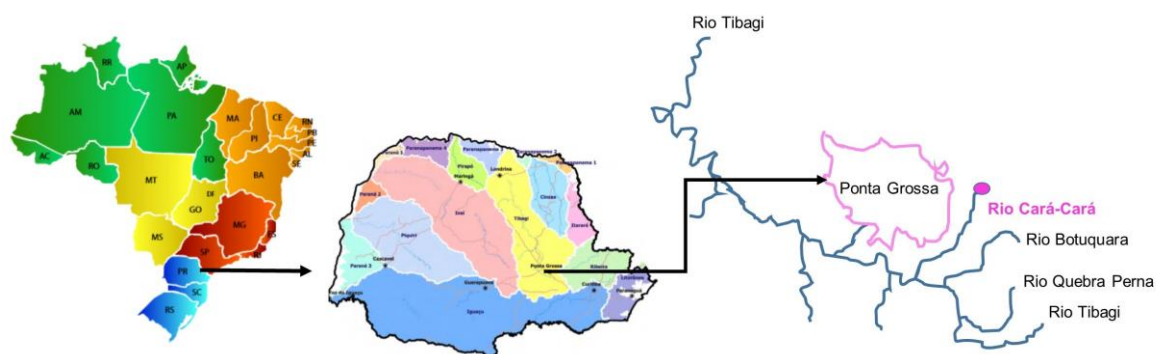
3.5 CONTEXTO GEOGRÁFICO E AMBIENTAL DE PONTA GROSSA, PR

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2022, a cidade ocupa uma área de 2.054,732 km², o que a coloca na 8ª posição entre os 399 municípios do estado em termos de extensão territorial. A população é de 358.371 habitantes, resultando em uma densidade demográfica de 174,41 habitantes por quilômetro quadrado. Em comparação com outros municípios do estado, Ponta Grossa ocupa a 4ª posição em termos de população e a 19ª em densidade.

A cidade de Ponta Grossa, situada no Paraná, está localizada nas bacias dos rios Ribeira e Tibagi. O Rio Cará-Cará, como ilustrado na Figura 9, é afluente de 4ª ordem da margem direita do Rio Tibagi e faz parte da bacia hidrográfica do alto Rio Tibagi (Prado, 2017), foi selecionado como o local de estudo para esta pesquisa. Este rio atravessa a área urbana, rural e o distrito industrial de Ponta Grossa. O Rio Cará-Cará está centralmente localizado no município de Ponta Grossa, abrangendo a parte leste e sudeste do limite urbano da cidade e da área rural. As coordenadas geográficas do rio variam de O 47° 25' a O 47° 23' e de S 25° 21' a S 25° 04' (Miara, 2006).

O Rio Cará-Cará faz parte da bacia hidrográfica do Alto Rio Tibagi (PMSB, 2017). A altitude da bacia do rio Cará-Cará varia de 780 a 1027m, com as maiores altitudes localizadas a leste e diminuindo para sudoeste, onde os principais canais são encontrados (Freitas; Carvalho, 2008).

Figura 9 - Localização da Bacia do Rio Cará-Cará em Ponta Grossa, PR.



Fonte: o autor, adaptado de Freitas; Carvalho, 2008.

O clima da região é classificado como subtropical úmido mesotérmico, com verões frescos e invernos com ocorrência de geadas. Não há uma estação seca definida. A temperatura média nos meses mais quentes é superior a 22 °C e nos meses mais frios é inferior a 18 °C (Freitas; Carvalho, 2008).

A bacia hidrográfica do Rio Cará-Cará tem sofrido alterações no uso da terra, com redução das áreas naturais e aumento das áreas antrópicas (Miara, 2006). Além disso, o aterro sanitário do município de Ponta Grossa é responsável pelo tratamento do chorume produzido, que é lançado no solo e atinge um afluente da bacia hidrográfica do Rio Cará-Cará (Diniz, 2016).

A bacia do Rio Cará-Cará é caracterizada por uma rede de drenagem densa e contínua, onde ocorrem processos de erosão e transporte de sedimentos de áreas mais altas para planícies a jusante da bacia (Godoy *et al.*, 1994). Os solos predominantes na bacia hidrográfica são os Latossolos vermelhos, seguidos por Cambissolos e Organossolos (Moro, Schmitt e Diedrichs, 2001; Bognola *et al.*, 2004).

Segundo a Embrapa (2021), o solo de Ponta Grossa, Paraná, é predominantemente Latossolo Vermelho Distrófico, caracterizado por sua profundidade, boa estrutura e homogeneidade. Esses solos apresentam alta permeabilidade e são encontrados em áreas de relevo suave, o que os torna resistentes à erosão. Com teor de silte inferior a 20% e argila variando entre 15% e 80%, esses solos possuem uma textura que favorece a alta permeabilidade à água. A mineralogia é rica em caulinita, gibbsita (óxido de alumínio), goethita e hematita (óxido de ferro), com menores proporções de vermiculita, anatásio, rutilo, magnetita e haloisita. Além disso, são altamente intemperizados, apresentando uma baixa a

média capacidade de troca de cátions (CTC) e em mais de 95% dos Latossolos sendo distróficos e ácidos.

A maior parte do relevo da bacia apresenta declividades baixas que aumentam gradualmente em direção às encostas inferiores. As maiores declividades estão associadas, em parte, às rupturas do relevo (Miara, 2006). A bacia é composta por rochas sedimentares das formações Furnas e Ponta Grossa, bem como sedimentos quaternários. A Formação Furnas, composta por arenitos médios a grosseiros com estratificações cruzadas e horizontais, ocorre a leste da bacia, nas nascentes da margem esquerda do Rio Cará-Cará. A Formação Ponta Grossa, composta por folhelhos e siltitos cinzentos, localmente betuminosos, com intercalações de arenitos muito finos e esbranquiçados, é encontrada nas porções sudeste e noroeste da bacia. Na foz do Rio Cará-Cará, são encontrados sedimentos de deposição fluvial compostos por areia, silte e cascalhos quaternários (Mengatto, 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TÉCNICAS LIMPAS, REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Para minimizar os processos de contaminação e adulteração das amostras neste estudo, foram adotados procedimentos de técnicas limpas (U.S. EPA, 1996; De Andrade *et al.*, 2014). As bancadas de trabalho e bandejas utilizadas foram descontaminadas com solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) em pH 5. As vidrarias e materiais plásticos utilizados nos ensaios foram lavados com detergente comercial neutro, e posteriormente enxaguados repetidas vezes com água destilada, subsequentemente foram mantidos em banho de HNO₃ 5% (v/v) por no mínimo 24 horas. Após esse tempo, foram enxaguados por no mínimo cinco vezes com água do tipo ultrapura, e foram secos em bandejas plásticas descontaminadas, após o processo de secagem foram armazenados em sacos plásticos.

Em todo o trabalho foram utilizados reagentes de grau analítico e água ultrapura em um sistema Milli-Q (Merck Millipore, modelo Gehaka) com resistividade de 18,2 mΩ cm. Agarose (Sigma) e resina Chelex® -100 (Sigma) e membranas de nitrato de celulose (Sartorius) de 0,45 µm de porosidade foram utilizados no preparo dos dispositivos DGT. A base e tampa ambas feitas de ABS (acrilonitrilo butadieno estireno), dos dispositivos DGT foram adquiridos e importados da DGT Research Ltda. (Inglaterra) ou preparados de maneira *homemade*, com teflon e moldados em torno.

As soluções padrões dos íons metálicos em estudo, Cu²⁺, Cd²⁺ e Cr(III), foram preparados a partir de soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ da marca SpecSol.

Os equipamentos gerais utilizados no trabalho foram: balança analítica (BEL Engineering, modelo MG214Ai), agitador magnético (SPLabor), forno micro-ondas doméstico (Consul 1.1 kW de potência), paquímetro universal Digimess, incubadora do tipo Shaker (SPLabor, modelo SP222), um potenciômetro Satra, modelo PHS-3E acoplado a um eletrodo de vidro combinado e centrífuga (Kasvi, modelo K14-0815C).

O peneirador mecânico vibratório circular suspenso modelo 1.203.250 Solo Test e o analisador de fluorescência de raios X (FRX) marca Malvern Panalytical, modelo Epsilon 3, foram utilizados no SENAI de Ponta Grossa.

Utilizou-se Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Chama (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, FAAS) e Com Atomização Eletrotérmica em

Forno de Grafite (do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, GF AAS). Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (Varian, AA 240Z), equipado com corretor Zeeman para correção de fundo e um auto-amostrador PSD 120, esse equipamento encontra-se no Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O argônio foi empregado como gás inerte com vazão de $0,3 \text{ L min}^{-1}$. Foram empregados tubos de grafite pirolíticos. As lâmpadas multielementares foram de cátodo oco (Varian, Agilent) operando a 7 mA e comprimento de onda de 357,9 nm para Cromo, 4 mA e 228,8 nm para o Cádmio e 4 mA e 324,8 nm para o Cobre.

Utilizou-se também um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (Varian, Spectra 220), equipado com amostrador automático, este equipamento se encontra na Universidade Federal Tecnológica do Paraná em Ponta Grossa. O fluxo dos gases, óxido nítrico, acetileno e ar foram 6,0, 12,5 e 8 L min^{-1} , respectivamente.

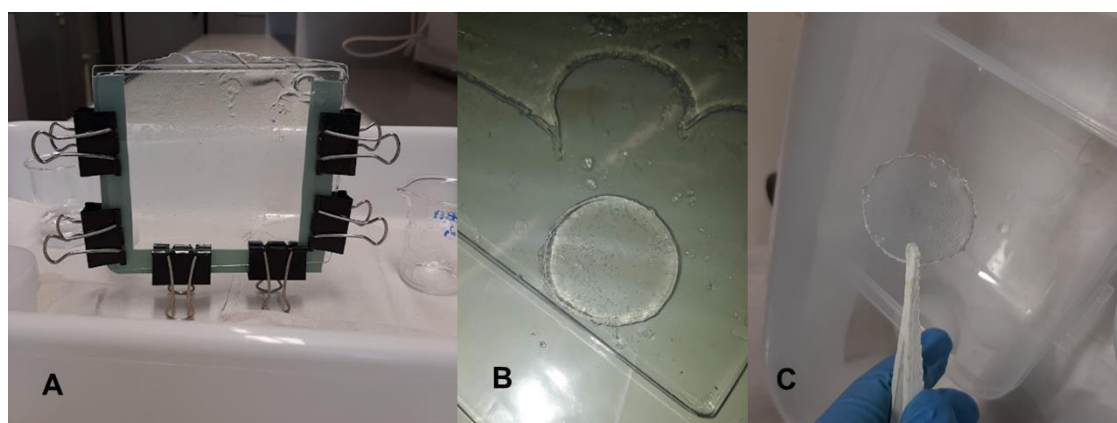
4.2 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS POR ESPECTROMETRIA ATÔMICA

As concentrações de Cádmio, Cobre e Cromo foram determinadas por GF AAS e por FAAS empregando calibração externa, com preparo de curvas analíticas de $0,0 - 30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cromo, $0,0 - 1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cádmio e $0,0 - 20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para Cobre, nas determinações por GF AAS e para as determinações por FAAS as curvas analíticas foram de $0,0 - 15 \text{ mg L}^{-1}$ para Cromo, $0,0 - 5,0 \text{ mg L}^{-1}$ para Cádmio, $0,0 - 15 \text{ mg L}^{-1}$ para Cobre, todos os experimentos foram realizados em triplicata. Para controle analítico foram realizadas 10 medidas do branco por GF AAS e por FAAS. O valor de LOD foi calculado baseado na razão entre a estimativa de desvio padrão das 10 medidas do branco e a inclinação da curva analítica, multiplicado por um fator de 3 (Ich, 1996; Araujo, 2009). O LOQ foi calculado baseado na razão entre o desvio padrão de 10 medidas do branco e a inclinação da curva analítica, multiplicado por um fator de 10 (Ich, 1996; Araujo, 2009). Para o Cromo a temperatura de pirólise foi de $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de Atomização de $2600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, para o Cádmio a temperatura de pirólise e atomização foram de $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente e para o Cobre de $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3 PREPARO DE HIDROGEL DE AGAROSE NA FORMA DE FILME FINO

Para a fase difusiva de dispositivos DGT foram preparados hidrogéis de agarose com composição de 1,5 % (m V⁻¹) (Colaço, 2012; Wang, 2016; Devillers, 2017). Para tal, o hidrogel de agarose foi preparado com a mistura de 0,15 g de agarose e 10 mL de água ultrapura do tipo Milli-Q com aquecimento por 10s em forno doméstico de micro-ondas na potência 1.1 kW para a completa solubilização da mistura. A solução obtida foi transferida imediatamente com auxílio de micropipeta de 1000 µL para duas placas de vidro com tamanho 10,5 cm de altura x 12 cm de largura, separadas por um espaçador de polipropileno com espessura de 0,8 mm como mostra a Figura 10A. Com o resfriamento da solução até temperatura ambiente (24 °C), formou-se o gel na forma de filme fino e medida de espessura com 0,86 mm. Com isso, 8 discos de hidrogel de 2,5 cm de diâmetros foram seccionados (Figura 10B). Os discos foram lavados com água ultrapura do tipo Milli-Q e ficaram mantidos em contato com água ultrapura por 48h, em geladeira à 4 °C. A água de contato foi substituída por 2 vezes visando remover possíveis impurezas (Figura 10C). Em seguida, os discos de hidrogel de agarose foram armazenados em solução 0,05 mol L⁻¹ de NaNO₃ em geladeira à 4 °C por 48 h (Colaço, 2012; Devillers, 2017). Os hidrogéis obtidos foram avaliados em termos de espessura, após o tempo de intumescimento, com o uso de um paquímetro universal (Digimess, com resolução de 0,02mm).

Figura 10 - A - Produção do gel de Agarose entre duas placas de vidro e o espaçador de 0,8mm. B - disco seccionado e C - lavagem do hidrogel.



Fonte: a autora

4.4 DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) DE CÁDMIO, COBRE E CROMO(III) PARA O HIDROGEL DIFUSIVO

A determinação do coeficiente de difusão (D) do cádmio, cobre e cromo (III) no hidrogel difusivo de agarose (1,5 %) foi realizada a partir de ensaios na câmara de difusão. Para tal, uma câmara de difusão para determinação do coeficiente de difusão de metais em hidrogéis foi construída com vidro de 4 mm de espessura, divididos em dois compartimentos de capacidade de 600 mL cada um separados por um vidro com orifício de 3,14 cm (Zhang; Davison, 1999), de acordo com a Figura 11. Os ensaios na câmara de difusão foram realizados de modo individual e em triplicata para cada analito.

Figura 11 - Câmara de difusão com dois compartimentos, separado por uma placa de vidro e com orifício de 3,14 cm onde está presente um dispositivo DGT utilizado para adicionar o hidrogel difusivo.



Fonte: a autora

O hidrogel de agarose utilizado na câmara apresentou uma área de 3,14 cm² para exposição do gel entre os dois compartimentos. Em um dos compartimentos foi adicionada 500 mL de uma solução doadora da espécie metálica individual (S_{doadora}) com concentrações de 5,8 – 8,9 mg L⁻¹ de Cu²⁺ ou 4,5-6,0 mg L⁻¹ de Cd²⁺ ou 6,5-10,3 mg L⁻¹ de Cr(III) em pH 6,5 e na presença de 0,05 mol L⁻¹ de NaNO₃. No lado oposto, foi adicionada 500 mL de uma solução receptora ($S_{\text{receptora}}$) composta por água ultrapura em pH 6,5 e 0,05 mol L⁻¹ de NaNO₃. As soluções foram mantidas em agitação eletromagnética e com controle de temperatura (25 °C) durante um período de 2 horas. A cada 15 minutos, alíquotas de 4mL de S_{doadora} e $S_{\text{receptora}}$ foram retiradas e preservadas com 0,05 mol L⁻¹ de HNO₃ e a 4 °C até o momento da análise por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS).

A partir dos dados de concentração do analito na $S_{receptora}$ (Conc), ou seja, do íon que difundiu no gel, calcula-se a massa do íon difundido no gel (M) a partir da Equação (3):

$$M = Conc \times V \quad (3)$$

Na equação 3, M é a concentração do íon difundido através do hidrogel de agarose durante o tempo de difusão na câmara de difusão; Conc é a concentração do íon determinada na solução receptora ($S_{receptora}$) e o V, volume da solução receptora no momento da retirada da alíquota.

A partir da relação entre a massa do íon difundido no hidrogel em função do tempo do experimento obtém-se uma relação linear em um gráfico, e através dos mínimos quadrados determina-se o coeficiente angular (b) da equação de reta obtida. Sabendo-se que a concentração do íon na solução doadora permanece constante, que é conhecido a temperatura do experimento, a espessura do hidrogel e a área de exposição do hidrogel com as soluções é possível determinar o coeficiente de difusão de acordo com a Equação (4):

$$D = \frac{b \times \Delta g}{C_{S_{doadora}} \times A} \quad (4)$$

Na equação 4, D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); b é o coeficiente angular da relação entre a massa do íon difundido no hidrogel em função do tempo ($\mu\text{g s}^{-1}$); Δg é espessura da camada difusiva em cm; $C_{S_{doadora}}$ é a concentração do íon no compartimento doador em mg L^{-1} ; A é área do orifício da câmara onde se encontra o hidrogel (cm^2).

4.5 PREPARO DE HIDROGEL DE AGAROSE IMPREGNADO COM CHELEX®-100

Para obter o hidrogel ligante alternativo, foram pesados 0,3 g de agarose e 2,0 g de Chelex-100, que foram misturados com 10 mL de água ultrapura sob agitação manual. Esta mistura foi então aquecida em um forno micro-ondas com uma potência de 1.1 kW durante 10 segundos até atingir uma homogeneização completa, resultando no que foi denominado de Hidrogel ligante A.

A mistura homogeneizada foi transferida com o auxílio micropipeta de 1000 μL para duas placas de vidro de dimensões 10,5 cm de largura x 12 cm de altura previamente

aquecidas, com um espaçador de polipropileno de 0,8 mm de espessura. Após o resfriamento até a temperatura ambiente (24 °C), foram seccionados 8 discos de 2,5 mm de diâmetro, como relatado na Figura 12. Seguiu-se então o mesmo procedimento de lavagem e armazenamento descrito na seção 4.3 para o hidrogel de agarose.

Figura 12 - Discos de hidrogel com a chelex-100 imobilizada em agarose seccionados.



Fonte: a autora

Para a preparação do Hidrogel ligante B, dissolveu-se 0,3 g de agarose em 10 mL de água ultrapura sob agitação manual. A mistura foi aquecida em um forno micro-ondas com uma potência de 1.1 kW durante 10 segundos até atingir uma homogeneização completa. Posteriormente, adicionou-se 2,0 g de Chelex-100 à mistura, que foi então transferida para as duas placas de vidro. A partir deste ponto, seguiu-se o mesmo procedimento descrito para o Hidrogel A. Os hidrogéis ligantes obtidos foram avaliados em termos de espessura, após o tempo de intumescimento, com o uso de um paquímetro universal (Digimess, com resolução de 0,02 mm).

4.6 ESTUDO DE RETENÇÃO, EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e)

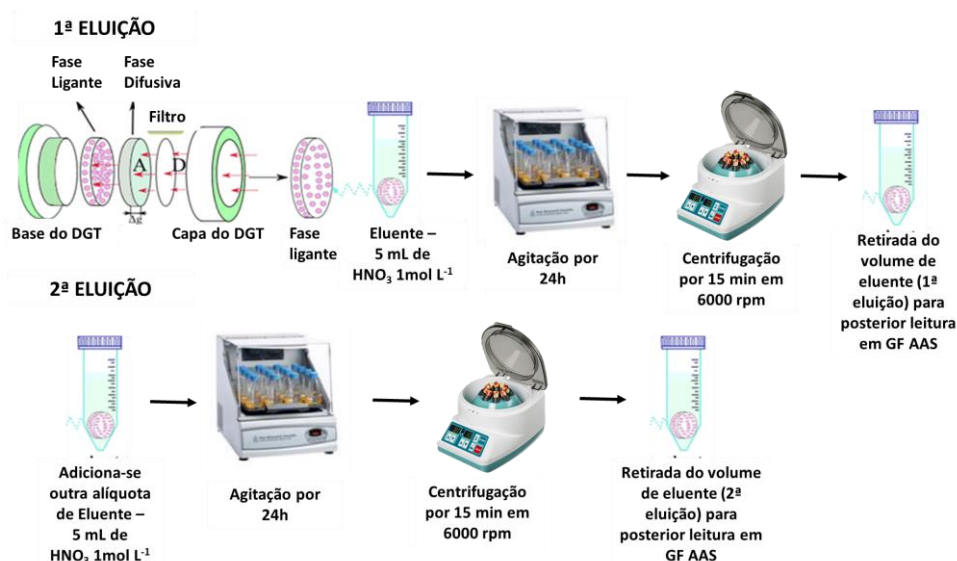
A capacidade de retenção e extração de íons de cobre (Cu), cádmio (Cd) e cromo trivalente (Cr^{3+}) pelo hidrogel ligante foi avaliada com ensaios em triplicata. Inicialmente, seis hidrogéis ligantes foram imersos em tubos Falcon, sendo três hidrogéis do tipo A e três do tipo B. Essas imersões ocorreram por períodos de 6, 12 e 24 horas em soluções com pH 6,5 e

força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3), contendo 20 mL de solução de Cu com concentração de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, esse ensaio foi realizado para determinar o melhor tempo de contato entre o hidrogel e a solução e qual dos dois hidrogéis (A e B) teriam melhor eficiência. As misturas foram agitadas em um shaker a 120 rpm e temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após os períodos de contato, os hidrogéis foram retirados e a solução restante foi analisada por Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS). A quantidade de cobre retida em cada hidrogel foi estimada pela diferença entre a massa inicial de cobre na solução e a massa remanescente após a imersão dos hidrogéis, calculando assim a massa de cobre que foi retida pelos hidrogéis.

Após determinar qual hidrogel e tempo de contato foram mais eficientes, os experimentos foram repetidos com os três analitos de interesse (Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+}) nas melhores condições encontradas. Hidrogéis do tipo A foram imersos por 24 horas em soluções individuais contendo $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} , com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3), realizou-se testes em pH 6,5 e 4,5, ajustado com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH 1 mol L^{-1} . A agitação foi mantida a 120 rpm e temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 24 horas, os hidrogéis foram removidos e a solução restante foi analisada por GF AAS, calculando-se a quantidade de analito retida pela diferença entre a massa de analito inicial e final na solução.

Para os ensaios de eluição, os hidrogéis contendo o analito foram imersos em soluções de HNO_3 . A mistura foi agitada a 80 rpm e $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Em seguida, a solução foi centrifugada por 15 minutos, e uma amostra do sobrenadante foi armazenada para análise por GF AAS. Foram testados diferentes volumes de solução ácida (1, 2 e 5 mL) e concentrações de HNO_3 ($0,1$ e 1 mol L^{-1}). Além disso, realizou-se um teste com duas eluições consecutivas: após 24 horas na primeira solução ácida, o hidrogel ligante foi transferido para uma nova solução ácida com os mesmos parâmetros e deixado por mais 24 horas, conforme Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma do procedimento de eluição utilizando 2 eluições, cada uma com 5 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} .



Fonte: a autora, adaptado de Zhang, 1999.

As massas de analito eluídas em ambas as eluições foram somadas ao final do processo. A eficiência da eluição foi determinada pelo fator de eluição (f_e), calculado como a razão entre a massa total do analito eluído (m_1) e a massa do analito retido no hidrogel (m_2), conforme Devillers (2017) e Zhang & Davison (1995).

$$f_e = \frac{m_1}{m_2} \quad (5)$$

4.7 PREPARO E AVALIAÇÃO DE PERFORMANCE DOS DISPOSITIVOS DGT *HOMEMADE* BASEADOS NO USO DE AGAROSE

Os dispositivos DGT *homemade* foram preparados seguindo uma sequência específica de etapas. Inicialmente, um disco de hidrogel contendo a fase ligante com agarose e Chelex-100® foi posicionado na base do dispositivo. Em seguida, o hidrogel com a fase difusiva de agarose foi colocado sobre a fase ligante, seguido pela adição de um disco de nitrato de celulose com 0,45 μm de porosidade. Após a disposição desses materiais, uma tampa com janela de abertura de 3,14 cm de diâmetro foi utilizada para selar os hidrogéis. A Figura 14 mostra um dispositivo DGT preparado no laboratório.

Figura 14 - Dispositivo DGT preparado no laboratório.



Fonte: a Autora

Após o preparo dos dispositivos DGT, os amostradores foram testados com soluções sintéticas contendo $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II), $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu(II), $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (III), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , pH ajustado em 6,5 e temperatura ambiente (25°C). Os ensaios de performance foram realizados em triplicata e com duração de 24h e com agitação eletromagnética, para evitar a formação de uma camada limite de difusão que poderá aumentar a espessura de difusão. Após o ensaio, os dispositivos foram lavados com água ultrapura, abertos e a fase ligante foi removida e tratada com 5 mL de solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, por 24h. O ciclo de eluição foi realizado em duas etapas idênticas, para maior eficiência do processo de eluição, onde as duas etapas foram somadas no final do processo. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas na solução inicial e eluída da fase ligante usando GF AAS. Controles analíticos foram preparados e as concentrações foram determinadas por GF AAS. As massas dos elementos acumulados no hidrogel ligante (Equação 6) e a concentração das espécies lábeis (Equação 2) foram calculadas baseadas na 1ª Lei de Difusão de Fick.

$$Me = \frac{C_e (V_{\text{gel}} + V_{\text{ácido}})}{f_e} \quad (6)$$

O M_e é a massa das espécies acumuladas na fase ligante, o C_e é a concentração do analito eluído da fase ligante; o V_{gel} é o volume do hidrogel de chelex; $V_{\text{ácido}}$ é o volume da solução de ácido nítrico, f_e : fator de eluição da espécie de interesse na fase ligante.

A equação 7 é usada para calcular a concentração de metais lábeis, que sofreram difusão através de um hidrogel e foram acumulados no hidrogel contendo a fase ligante.

$$C^{DGT} = \frac{M \Delta g}{D A t} \quad (7)$$

Sendo que C_{DGT} é a concentração de metal lábil (g cm^{-3}), é a massa das espécies acumuladas na fase ligante do dispositivo (g), Δg é a espessura de camada de difusão, ou seja, a espessura do gel difusivo (cm), D é o coeficiente de difusibilidade dos metais em solução aquosa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), A é a área superficial da área de difusão (cm^2) e t é o tempo de duração da difusão (s).

4.8 AMOSTRAGEM DE ÁGUA SUPERFICIAL

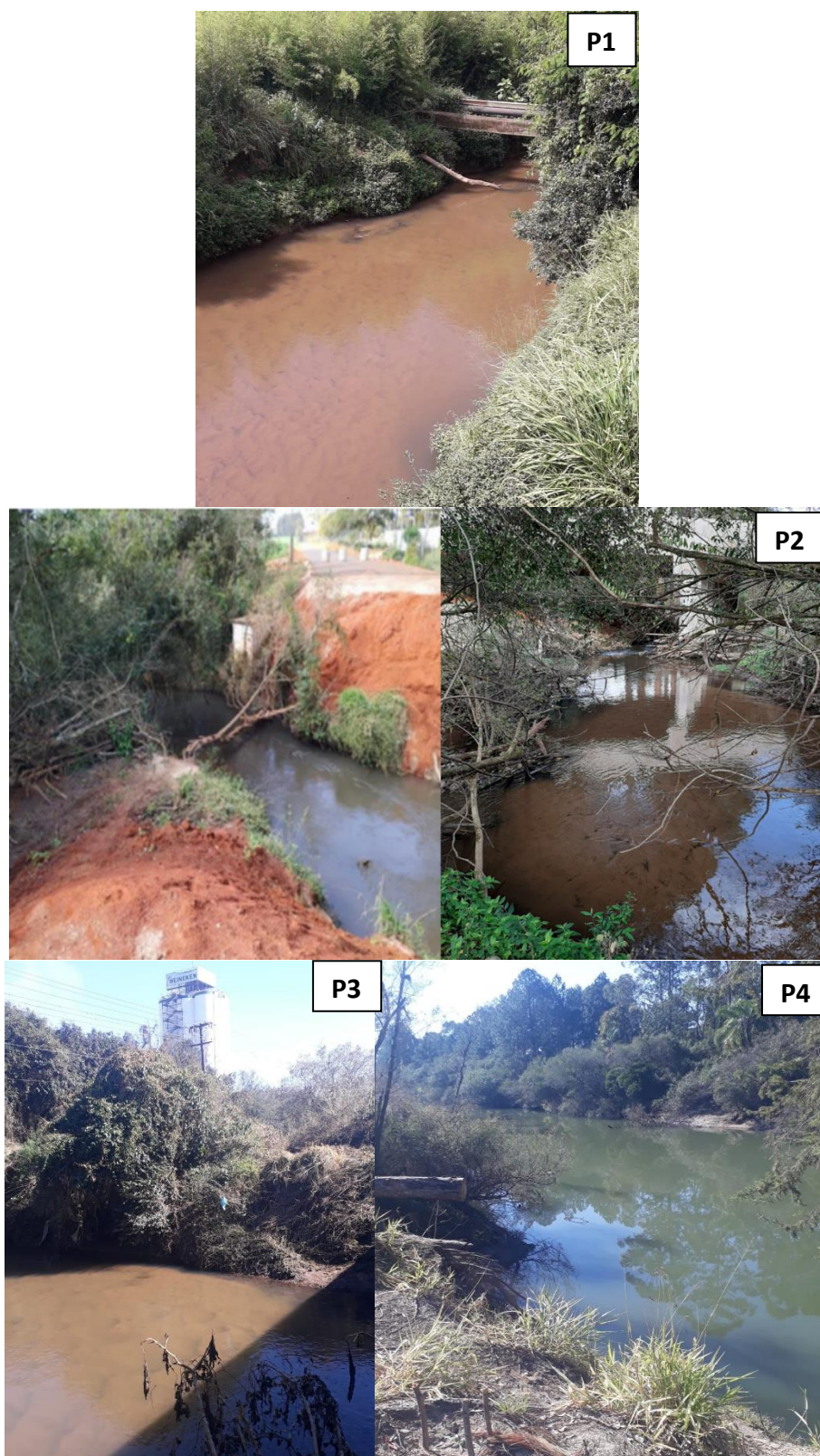
A amostragem de água superficial e de solo foi conduzida na cidade de Ponta Grossa, localizada no estado do Paraná.

A primeira coleta de água ocorreu em outubro de 2019. O primeiro ponto de coleta de água está situado nas proximidades da nascente do Rio Cará-Cará, com as coordenadas geográficas 25°06'39.0"S, 50°05'36.0"W. O segundo ponto de coleta está localizado dentro do perímetro urbano de Ponta Grossa, próximo a residências, vilas e áreas de atividade agrícola, com as coordenadas 25°09'13.0"S, 50°06'25.0"W. Neste local, observou-se uma região em transformação devido à construção de uma ponte, o que resultou em alterações no terreno. Durante as coletas, notou-se erosão do solo para o rio como ilustrado na Figura 15, e a presença de espuma e odor desagradável na água. Foi neste ponto que também se realizou a coleta de amostras de solo.

O terceiro ponto de coleta está localizado próximo à BR-376, antes do Distrito Industrial de Ponta Grossa, com as coordenadas 25°09'47.0"S, 50°07'10.0"W. Neste local específico, estão situadas várias instalações industriais, incluindo setores de processamento de alimentos e produção de revestimentos, entre outras atividades. Notou-se neste ponto um aumento significativo na velocidade da corrente de água, acompanhado por um maior transporte de sedimentos na coluna d'água.

O quarto e último ponto de coleta está localizado após a área industrial da cidade de Ponta Grossa, na área que abrange o Rio Tibagi. Este local, que tem como coordenadas 25°12'00.0"S, 50°09'03.0"W, foi escolhido por ser de fácil acesso e seguro, e está localizado após a confluência com o Rio Cará-Cará. As imagens destes pontos constam na figura 15.

Figura 15 - (P1) – Ponto de coleta 1 de água no rio Cará-Cará. (P2) - Ponto de coleta 2 de água no rio Cará-Cará e de coleta de solo. (P3) - Ponto de coleta 3 de água no rio Cará-Cará. (P4)- Ponto de coleta 4 de água no rio Cará-Cará.



Fonte: a Autora.

Para a coleta de amostras de água, foi utilizado três frascos de polietileno com capacidade para 1 L, previamente limpos e preenchidos com ácido nítrico a 0,5% (v/v). No momento da coleta, os frascos foram enxaguados duas vezes com a própria água do rio. As amostras de água superficial foram coletadas a uma profundidade aproximada de 30 cm com o auxílio de um balde de polietileno. Após a coleta, a amostra foi transferida para os frascos de polietileno de 1 L.

A coleta foi realizada por duas pessoas, conforme as diretrizes da US EPA (1996), com uma pessoa responsável pela coleta e a outra pelo manuseio dos materiais. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, colocadas em uma caixa térmica com gelo e transportadas para o laboratório.

Durante a coleta, foram registradas a temperatura ambiente e a temperatura da água. Assim que a amostra chegou ao laboratório, o pH foi determinado. A segunda coleta de água ocorreu em abril de 2022.

4.9 AMOSTRAGEM DE SOLO

A coleta de solo ocorreu em abril de 2022, o ponto amostrado foi situado próximo ao ponto 2 da coleta de água superficial, nas margens do Rio Cará-Cará. A campanha de amostragem focou na camada superficial do solo, especificamente na profundidade de 20 cm, dentro de uma área de estudo de 3 m x 3 m. A coleta foi realizada em 50 pontos distintos ao longo dessa área, utilizando a técnica de amostragem em zigue-zague, conforme as diretrizes estabelecidas pela EMBRAPA (1997).

A amostragem foi conduzida com um trado calador manual, e aproximadamente 100 g de solo foram retiradas de cada ponto de coleta, com espaçamento de 20 cm entre os pontos. As 50 subamostras simples foram imediatamente acondicionadas em sacos plásticos limpos e lacrados para transporte seguro ao laboratório. No laboratório, as subamostras foram combinadas e homogeneizadas para formar uma amostra composta representativa. Este procedimento de homogeneização é crucial para garantir a representatividade da amostra composta e assegurar a precisão nas análises subsequentes.

4.10 AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE CÁDMIO, COBRE E CROMO POR DGT NA AMOSTRA DO RIO CARÁ-CARÁ

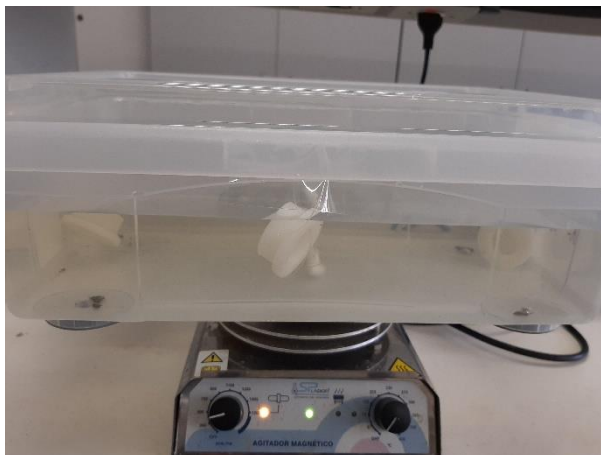
Inicialmente foram determinados os teores totais recuperáveis (MTR) de Cu, Cd, e Cr por GF AAS com as amostras de água natural preservadas em HNO₃. Para tal, uma alíquota de 50 mL da amostra *in natura* foi reservada para a determinação da fração total recuperável das espécies metálicas. Esta alíquota foi acidificada com 2% (v/v) de ácido nítrico (HNO₃). Adicionalmente, uma alíquota de 1,0 L da amostra foi filtrada sob pressão reduzida utilizando membranas mistas de celulose com porosidade de 0,45 µm, a fim de obter a fração dissolvida. Esta fração também foi acidificada com 2% (v/v) de HNO₃.

Após a preparação, todas as amostras foram armazenadas em um refrigerador a uma temperatura de 4 °C até o momento das análises, conforme descrito por Campos e colaboradores (2002).

Os teores dos analitos na fração dissolvida (MTD) também foram determinados por GF AAS empregando as amostras filtradas e preservadas em HNO₃. A partir da diferença dos teores de MTR e MTD, obteve-se o teor das espécies metálicas associados ao material particulado (M_{Part}).

Em laboratório, a determinação dos teores de metal lábil (C_{Lábil}) foi realizada utilizando 2 L da amostra de água do Rio Cará-Cará, que foi mantida sem filtração, sem acidificação e com pH 6,5. Foram empregados três dispositivos DGT *homemade*, que ficaram imersos na amostra por um período de 24 horas, sob controle rigoroso da temperatura, pH e agitação eletromagnética, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16 - Dispositivos DGT *homemade* imersos em amostra de água do Rio Cará-Cará durante 24 horas, sob controle rigoroso de temperatura, pH e agitação eletromagnética.



Fonte: a autora

Após o período de exposição, os dispositivos DGT foram removidos e as espécies metálicas foram eluídas. As concentrações das espécies eluídas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Os dados obtidos foram utilizados para calcular o metal lábil ($C_{Lábil}$) conforme as equações 1 e 2. A diferença entre as concentrações de metal total dissolvido (MTD) e o metal lábil ($C_{Lábil}$) permitiu a estimativa das concentrações de metal complexado (ML).

4.11 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Após a coleta, a amostra composta de solo, proveniente da região do Cará-Cará, foi submetida a um processo de secagem. Inicialmente, a amostra foi deixada para secar ao ar livre por aproximadamente 2 dias, em temperatura ambiente. Em seguida, foi realizada uma secagem em estufa a 105 °C até que se atingisse um peso constante.

Após a secagem, a amostra foi armazenada em um saco plástico dentro de um dessecador para preservação. Para as análises subsequentes, alíquotas da amostra foram obtidas por meio do método de quartearamento, que visa reduzir o volume da amostra mantendo sua homogeneidade e representatividade, assegurando assim a precisão dos resultados das análises.

Em seguida, a amostra foi peneirada com uma peneira de nylon com abertura de 2 mm, para evitar a contaminação por metais que poderia ocorrer com o uso de peneiras de

ferro. Finalmente, as amostras de solo foram caracterizadas e armazenadas em sacos plásticos lacrados até o momento da análise, conforme descrito por Tian (2018).

A análise granulométrica foi conduzida conforme a norma ABNT NBR 7181 (2016), utilizando o método de peneiramento. O solo seco foi subdividido em frações granulométricas distintas por meio do uso de peneiras com diferentes malhas (mesh) de um peneirador mecânico vibratório circular suspenso, disponível no Laboratório de Tecnologia Mineral do SENAI - Ponta Grossa. As peneiras empregadas possuíam aberturas de 6,3 mm, 2,4 mm, 1,2 mm, 0,6 mm, 0,3 mm, 0,15 mm e 0,01 mm e o peneirador operou a uma rotação de 30 rpm, por 30 minutos. Como resultado, obteve-se a separação de sete frações granulométricas distintas.

A metodologia empregada para a caracterização química do solo foi baseada nos protocolos analíticos estabelecidos por EMBRAPA (2017) e Raij e colaboradores (2001). A determinação do pH da amostra de solo foi conduzida conforme o protocolo estabelecido pela Embrapa (2017). Cada análise consistiu na preparação de uma suspensão de solo em solução de KCl 1 mol L⁻¹, na proporção de 1:2,5 (solo:solução), adicionando 25 mL de solução a 10 g de solo. A suspensão foi agitada continuamente por aproximadamente 5 minutos e, em seguida, deixada em repouso por 60 minutos antes das leituras de pH do sobrenadante. As medições de pH foram realizadas utilizando um eletrodo de vidro acoplado a um medidor de pH calibrado.

A avaliação do conteúdo de matéria orgânica na amostra de solo (0,5g) foi conduzida por meio de um procedimento que envolveu a oxidação da matéria orgânica com 10 mL de solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,0667 mol L⁻¹, em um ambiente ácido proporcionado pelo ácido sulfúrico (H₂SO₄). Este processo de oxidação resulta na transformação da matéria orgânica em gás carbônico (CO₂) e água (H₂O), enquanto o dicromato de potássio é reduzido a cromo trivalente (Cr(III)).

Após a etapa de oxidação, foi realizada uma titulação para quantificar o excesso de dicromato de potássio que não reagiu na oxidação. Esta titulação foi realizada com uma solução de sulfato de ferro (FeSO₄) 0,1 mol L⁻¹, que reage com o dicromato de potássio não consumido, permitindo a determinação precisa do montante de matéria orgânica que foi oxidada.

As extrações de alumínio, cálcio e magnésio trocáveis foram realizadas em triplicata utilizando KCl 1 mol L⁻¹ como solução extratora, seguindo uma proporção solo:solução de

1:10 (5,0 g de amostra de solo para 50 mL de solução extratora). Este procedimento permitiu a dissolução dos cátions trocáveis e do alumínio, que estavam inicialmente ligados às partículas do solo, na solução de KCl. Onde após a adição do extrator, agitou-se em mesa agitadora a 135 rpm por 15 minutos. Filtrou-se a suspensão e utilizou-se o filtrado na determinação dos elementos de interesse.

O teor de alumínio trocável nos extratos foi determinado por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹, utilizando azul de bromotimol como indicador do ponto de viragem.

A quantificação de magnésio e cálcio foi realizada por meio de uma técnica analítica conhecida como titulação complexiometrica, utilizando uma solução de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) na bureta. O EDTA, um agente complexante eficaz, reage com os cátions para formar complexos coloridos, cuja intensidade de cor é proporcional à concentração dos cátions na solução.

Para o magnésio, foi utilizado o indicador negro de eriocromo, que forma um complexo colorido com o magnésio, permitindo a sua quantificação. Para o cálcio, foi utilizado o indicador calcon, que também forma um complexo colorido com o cálcio, facilitando a sua determinação.

Os cátions trocáveis, potássio e sódio, foram extraídos com a solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e sua concentração foi determinada por espectrofotometria de chama.

A capacidade de troca de cátions (CTC a pH 7) do solo foi obtida pela soma dos cátions trocáveis do solo (Ca⁺², Mg⁺², K⁺, H⁺ e Al⁺³). Os valores da saturação por bases (V%) foram calculados pela equação 8:

$$V = \frac{(Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^{+})}{(Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^{+} + H^{+} + Al^{+3})} \cdot 100 \quad (8)$$

Para a determinação da porcentagem de espécies metálicas (constituintes do óxido) presentes na amostra de solo, foram realizadas medidas de espectroscopia de Fluorescência de Raio X (FRX). O procedimento envolveu a secagem das amostras em estufa a 60°C, seguida de prensagem para formar pastilhas compactas. As pastilhas foram então colocadas em um porta amostra adequado para as medidas de FRX. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Malvern Panalytical Epsilon 3 do Instituto SENAI. Foi utilizada a

calibração STD-1 em relação à análise sem padrões de espécies químicas entre o fluoreto e urânio, realizou-se a normalização dos valores para 100%.

No presente estudo, utilizou-se o método gravimétrico direto para determinar a capacidade de retenção de água do solo. O procedimento envolveu a utilização de 30g de solo por vaso, com três repetições. Inicialmente, adicionou-se água aos vasos até que o solo atingisse a saturação. Após o escoamento do excesso de água, restou apenas a água retida no solo úmido (Padilha, 2016).

Para calcular a capacidade de retenção de água, determinou-se a diferença entre as massas do solo úmido e do solo seco. Essa diferença foi utilizada para calcular a Capacidade de Retenção de Água do Solo (Padilha, 2016).

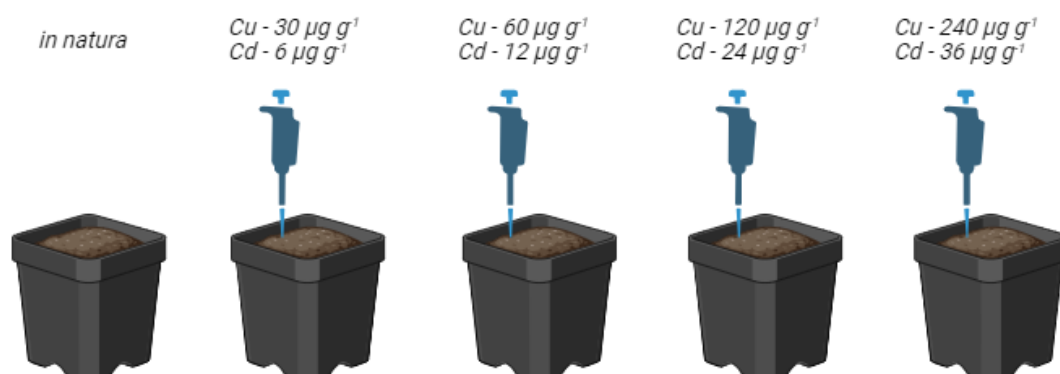
4.12 ENRIQUECIMENTO DO SOLO COM ESPÉCIES METÁLICAS DE CÁDMIO E COBRE

Para a preparação das amostras de solo, foram preparadas amostras de solo com uma massa de 30 g cada, totalizando 25 amostras. O delineamento experimental foi estruturado da seguinte forma:

Primeiramente, foram coletadas 5 amostras de solo in natura, que não receberam enriquecimento para preservar as características naturais do solo. Dentre essas amostras, uma foi utilizada para a determinação das espécies metálicas pseudototais presentes no solo, tanto naturais quanto provenientes de atividades antrópicas. Outra amostra foi destinada à análise das espécies metálicas na fase líquida do solo, enquanto as 3 amostras restantes foram acondicionadas para a determinação da fração biodisponível das espécies metálicas, empregando a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT). Essas amostras foram mantidas com um teor de umidade equivalente a 80% da capacidade máxima de retenção de água do solo.

As 20 amostras restantes foram submetidas a tratamentos específicos com enriquecimento metálico, sendo divididas em 4 grupos de 5 amostras cada. Cada grupo recebeu uma aplicação de cádmio (Cd) nas concentrações de 6, 12, 24 e 36 $\mu\text{g g}^{-1}$, na forma de solução de $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. Simultaneamente, as amostras foram tratadas com cobre (Cu) nas concentrações de 30, 60, 120 e 240 $\mu\text{g g}^{-1}$, utilizando solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O esquema de aplicação dos tratamentos é ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – Esquema de enriquecimento do solo com as espécies metálicas em que cada um desses 5 delineamentos experimentais teve 5 repetições, totalizando 25 amostras.



Fonte: a autora.

As concentrações das espécies metálicas selecionadas para os enriquecimentos foram determinadas com base em uma média dos valores de intervenção estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2005), que servem como orientação para a qualidade do solo em relação ao Cd e Cu.

O índice de 80% da capacidade máxima de retenção de água foi mantido nas amostras por um período de duas semanas, através de pesagens diárias e correção da massa pela adição de água deionizada. Após este período, o teor de umidade foi mantido em 100% da capacidade máxima de retenção de água por mais duas semanas para determinação da concentração biodisponível desses metais através da técnica de DGT e para determinação da fase líquida do solo (Wang, 2016; Gu, 2017).

4.13 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS PSEUDOTOTAIS NO SOLO

Para a determinação dos teores pseudototais de metais no solo, utilizou-se o método de digestão ácida USEPA 3050B. Esse método é amplamente adotado para a análise de sedimentos, lodos e solos, e é reconhecido por sua capacidade de fornecer uma estimativa dos teores de metais que são acessíveis por processos de extração ácida, embora não envolva uma digestão total.

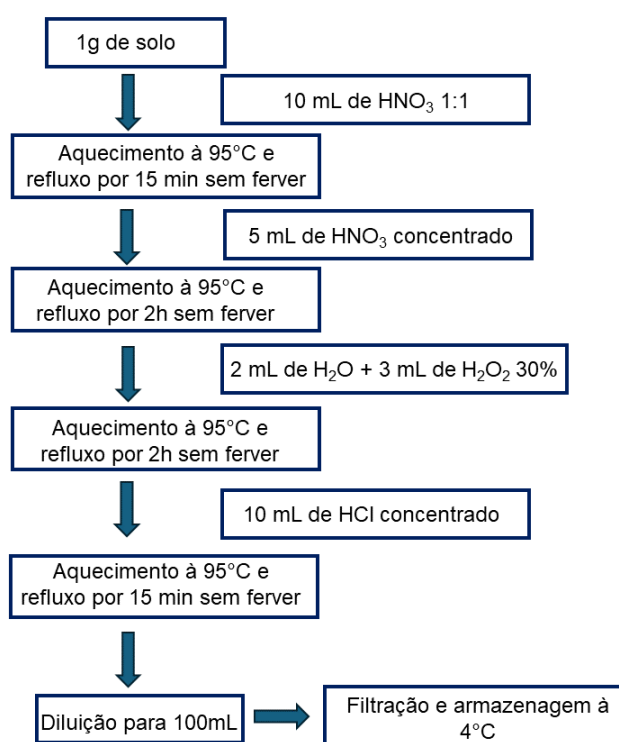
A escolha do método pseudototal foi justificada pela necessidade de quantificar os teores de metais que são mais prontamente disponíveis para as plantas e para a avaliação da qualidade do solo, sem realizar uma digestão total que pode ser excessiva para o propósito do

estudo. O método selecionado é adequado para obter uma visão geral da concentração de metais no solo, sem a complexidade e o potencial de interferência de uma digestão completa.

Uma grama de solo quarteado e seco é pesada para iniciar a digestão em meio ácido. Para tal, adicionou-se 10 mL de HNO_3 e 10 mL H_2O deionizada às amostras que estão em béqueres de vidro de 50 mL. Estes são levados a uma chapa aquecedora e mantidos à 95 °C em refluxo por aproximadamente 15 minutos.

Em seguida, acrescentam-se 5 mL de HNO_3 concentrado, e novamente os béqueres são levados ao aquecimento para redução do volume. Posteriormente, adicionam-se 2 mL de H_2O e 3 mL de H_2O_2 30% à amostra e aquecem-se. Após a secagem, acrescenta-se 1 mL de H_2O_2 até que a efervescência seja mínima. Após a redução do volume até aproximadamente 5 mL e o volume foi completado para 100 mL com água ultrapura, filtrado para então ser levada para análise em FAAS. Na Figura 18 encontra-se o esquema detalhado do procedimento.

Figura 18 - Fluxograma do procedimento para extração das espécies metálicas de Cd e Cu pseudototais utilizado, descrito pelo método da (U.S.EPA 3050b).



Fonte: a autora.

4.14 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS NA FASE LÍQUIDA DO SOLO

A quantificação da água presente nos poros do solo, que nesse trabalho trataremos como a C_{sol} foi efetuada conforme o método proposto por Zhao (2006), Qiu e colaboradores (2012) e Senila (2022). Após um período de 24 horas, durante o qual a amostra de solo *in natura* e as enriquecidas com as espécies metálicas, foram equilibrados com 100% de sua capacidade máxima de retenção de água, procedeu-se à coleta das amostras. Este processo de coleta envolveu a utilização de uma centrífuga operando a 10.000 rotações por minuto durante um período de 20 minutos. Posteriormente, o sobrenadante foi filtrado usando membrana de celulose de 0,45 μm para medição da concentração de Cd e Cu na água dos poros do solo por FAAS.

4.15 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DGT

Após o preparo dos dispositivos DGT de maneira *homemade*, estes foram posicionados nas subamostras de solo, tanto na *in natura* quanto nas que foram enriquecidas com concentrações crescentes de metais e apresentavam uma capacidade de retenção de água de 100%. As amostras de solo foram manipuladas na forma de uma pasta, e os dispositivos DGT foram colocados com a janela de exposição voltada para a pasta de solo, conforme mostrado na Figura 19. O posicionamento foi realizado com cuidado para evitar a formação de bolhas na superfície do solo. O experimento foi conduzido por um período de 24 horas.

Figura 19 - Dispositivo DGT adicionados em amostra de solo com 100% da capacidade de retenção de água.



Fonte: a autora.

Após a conclusão do período de imersão, os dispositivos DGT foram cuidadosamente removidos, lavados com água ultrapura e desmontados. Os discos de Chelex-100® em agarose foram então transferidos para tubos de polipropileno de 15 mL.

Para a eluição das espécies metálicas, os dispositivos DGT foram tratados com 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, seguido por uma segunda eluição com mais 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) na mesma concentração. O hidrogel ligante do dispositivo DGT foi imerso na solução de ácido nítrico e mantido em agitação por 24 horas para garantir uma boa eluição dos metais. Após a agitação, a solução foi centrifugada e toda solução foi retirada cuidadosamente com uma micropipeta. O hidrogel foi então submetido a um novo tratamento com 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções obtidas foram analisadas por Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS) para a determinação de Cu e Espectroscopia de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS) para Cd. As soluções obtidas das duas etapas de eluição foram analisadas separadamente. A concentração biodisponível das espécies metálicas foi determinada utilizando as equações 6 e 7, conforme descrito neste trabalho, e as concentrações foram denominadas C_{DGT} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação de espécies metálicas em amostras ambientais pode ser realizada por diversas técnicas instrumentais que apresentam vantagens e desvantagens. Uma das técnicas instrumentais amplamente empregada envolve a Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). No processo, a amostra é vaporizada, e os átomos livres no estado gasoso absorvem luz em comprimentos de onda específicos. A quantidade de luz absorvida é medida e usada para determinar a concentração do elemento na amostra (Skoog *et al.*, 2002; Nomura, 2008).

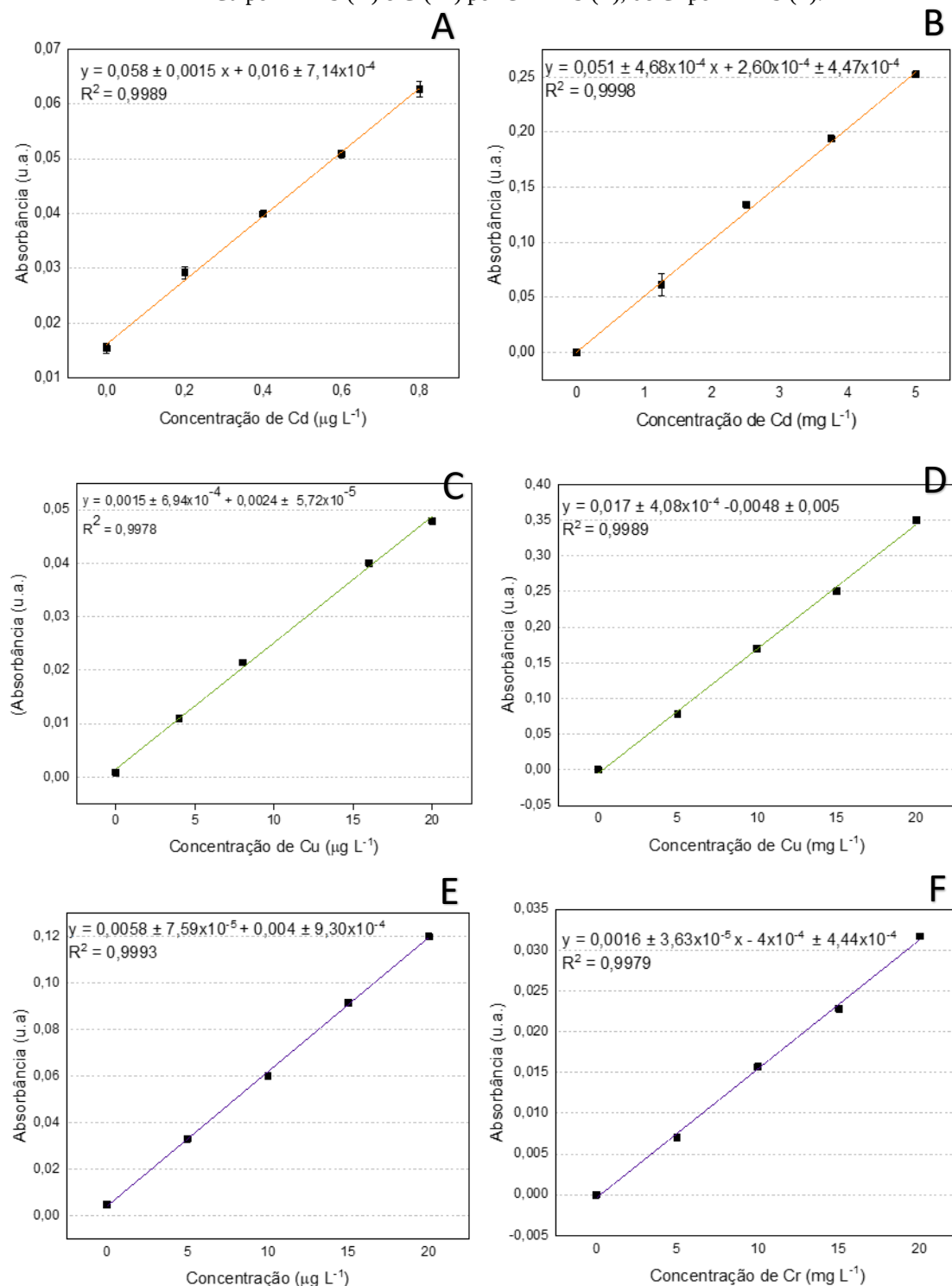
Com os avanços significativos na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), as características de cada técnica têm sido amplamente comparadas. A espectrometria de absorção atômica (AAS) apresenta várias vantagens em relação à espectrometria de emissão óptica, como menor custo de aquisição e operação dos equipamentos, facilidade de uso e menor incidência de interferências espectrais devido ao número reduzido de linhas espectrais. No entanto, a AAS também possui desvantagens notáveis, incluindo uma faixa linear de trabalho relativamente estreita, menor frequência analítica quando utilizada com atomização eletrotérmica, dificuldade na determinação de elementos não metálicos como fósforo e enxofre, e a limitação de ser uma técnica mono-elementar, o que é frequentemente considerado sua maior desvantagem. Apesar de suas limitações, a AAS continua sendo uma ferramenta valiosa em muitos laboratórios devido à sua precisão, sensibilidade e capacidade de análise de metais traços (Skoog *et al.*, 2002; Nomura, 2008).

Existem dois tipos de atomizadores mais utilizados, o contínuo e o discreto. O atomizador contínuo envolve o uso de uma chama, e a técnica é Espectrometria de Absorção Atômica em Chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (FAAS), adequado para quantificar concentrações mais elevadas das espécies metálicas, na faixa de concentração de mg L^{-1} , e precisa de uma quantidade maior de amostra disponível (Harris, 2012). O atomizador discreto, envolve o uso de um forno de grafite e a técnica é chamada de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica em Forno de Grafite, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* (GF AAS). Esse tipo de amostrador é empregado para análises em concentrações traço de elementos, devido aos seus baixos limites de detecção (Harris, 2012). Nesse trabalho, a escolha entre FAAS e GF AAS

foi baseada na faixa de concentração dos analitos presentes nas amostras utilizadas nos ensaios. As matrizes analisadas incluíram amostras de água e solo, com diferentes características e composições. Para ambas as técnicas, a forma de calibração utilizada foi padronização externa, pois neste trabalho era esperado que não houvesse interferência significativa de componentes da matriz na solução do analito.

A Figura 20 apresenta curvas analíticas representativas na determinação de espécies metálicas por FAAS e GF AAS.

Figura 20 - Curvas analíticas representativas da determinação das espécies metálicas utilizando a Espectrometria Atômica. Determinação de Cd por GF AAS (A), de Cd por FAAS (B), Cu por GF AAS (C), de Cu por FAAS (D) e Cr(III) por GF AAS (E), de Cr por FAAS (F).



Fonte: a autora

Na Figura 20 pode-se observar que o sinal analítico das medidas foi diretamente proporcional com a concentração dos analitos obtidos. A absorbância aumentou com o aumento da concentração dos íons.

A FAAS é particularmente adequada para a análise de elementos em concentrações mais elevadas, tipicamente na faixa de miligramas por litro (mg L^{-1}). Essa adequação deve-se à menor sensibilidade da técnica, que é limitada pela eficiência de atomização na chama. Em contraste, a GF AAS oferece uma sensibilidade significativamente maior, permitindo a detecção de elementos em concentrações mais baixas, na faixa de microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$). Essa maior sensibilidade é proporcionada pela atomização mais eficiente e controlada no forno de grafite (Vandercasteele, 1993; Settle, 1997; Cadore, 2008).

No que diz respeito à linearidade, a resposta analítica em FAAS é boa dentro de uma faixa de concentração limitada. No entanto, essa linearidade pode ser afetada por interferências químicas e físicas presentes na chama. Por outro lado, a linearidade em GF AAS também é satisfatória, embora possa ser mais complexa devido à necessidade de otimização de parâmetros como temperatura e tempo de atomização. Apesar disso, a técnica pode oferecer uma faixa linear mais ampla em comparação com FAAS, especialmente em concentrações muito baixas (Vandercasteele, 1993; Settle, 1997; Cadore, 2008).

No que se refere aos coeficientes de determinação, observa-se que foram adequados com valores iguais ou acima de 0,99 e que os dados ficaram próximos aos dados da curva de regressão (Anvisa, 2017). A precisão e a sensibilidade da curva analítica são fundamentais para a determinação dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), uma vez que esses parâmetros são calculados com base no desvio padrão das medições em branco e na inclinação da curva de calibração.

A Tabela 1 mostra os limites de detecção e de quantificação instrumentais obtidos para os elementos Cd, Cu e Cr por GF AAS e FAAS, visto que os elementos estudados com essa técnica se encontram em níveis traço. O limite de detecção (LOD) foi calculado utilizando a fórmula $\text{LOD} = 3s/S$, onde 's' representa o desvio padrão das medições em branco (baseado em 10 leituras) e 'S' corresponde à inclinação da curva analítica. Já o limite de quantificação (LOQ) foi calculado como dez vezes o desvio padrão do sinal em branco, dividido pela inclinação da curva de calibração.

Tabela 1 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) instrumentais obtidos para os elementos Cd, Cu e Cr determinados por GF AAS.

	Espécie Metálica	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
GF AAS	Cd	0,03	0,09
	Cu	0,57	1,88
	Cr	0,17	0,56
	Espécie Metálica	LOD (mg L^{-1})	LOQ (mg L^{-1})
FAAS	Cd	0,03	0,10
	Cu	0,03	0,09
	Cr	0,10	0,35

Fonte: a Autora

O limite de detecção é definido como a menor concentração do analito que pode ser distinguido do ruído com um nível de confiança, e nesse trabalho os valores variaram de 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cádmio até 0,57 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cobre utilizando GF AAS e 0,03 mg L^{-1} para o cádmio e 0,10 mg L^{-1} para o cromo. O limite de quantificação é definido como a menor quantidade de analito que pode ser medida com exatidão razoável, e nesse trabalho variou de 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cádmio até 1,88 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cobre obtidos pela GF AAS e de 0,09 mg L^{-1} para o cobre e 0,35 mg L^{-1} para o cromo. Esses valores estão próximos aos dados encontrados na literatura para os analitos estudados (Minami, 2005; Liang, Sang, 2008; Hadiani, *et al.*, 2014; Schimite, 2018). Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) determinados para os elementos em estudo são adequados para as concentrações encontradas nas amostras de água e solo analisadas. Esses valores garantem a sensibilidade necessária para detectar e quantificar os elementos de interesse dentro das faixas de concentração presentes nas amostras, atendendo assim às exigências analíticas do estudo.

5.1 CARACTERÍSTICAS DOS HIDROGÉIS DIFUSIVO E LIGANTE À BASE DE AGAROSE

Idealmente, o hidrogel difusivo deve estar na forma de filme fino, com espessura de 0,8 mm, sendo flexível e elástico. A dominância por água livre permite a difusão desimpedida de solutos simples (Fatin-Rouge *et al.*, 2003; Davison, 2016). Os hidrogéis difusivos preparados para esse estudo, com 1,5% de agarose têm características de poro aberto, pois não foi utilizado nenhum tipo de agente reticulador. Conforme Figura 10A e 10B, os discos de hidrogéis se apresentaram translúcidos, sem a presença visual de bolhas de ar e com resistência física satisfatória para uso em dispositivos DGT. Os discos difusivos de agarose foram hidratados e condicionados em solução de eletrólito de suporte, imediatamente após a

moldagem. Após intumescimento, a espessura medida dos discos difusivos foi em média $0,86 \pm 0,02$ mm para 25 mm de diâmetro. Por se tratar de um hidrogel físico, onde são formados por interações físicas reversíveis, pequenas alterações podem ser observadas no seu inchaço (intumescimento) em função do tempo de hidratação, diferente hidrogéis químicos são formados por ligações covalentes, resultando em uma rede mais estável. O entumescimento do gel, ou sua capacidade de absorver água e inchar, varia conforme a composição e as condições ambientais. A composição da agarose pode variar entre marcas devido a diferenças nos processos de extração e purificação, afetando a pureza e as propriedades do gel (Chostak, 2014; Davison, 2016; DGT Research, 2024).

O hidrogel de agarose é amplamente utilizado como fase difusiva em dispositivos DGT devido à sua estrutura porosa que permite a passagem de íons metálicos. A agarose, um polissacarídeo extraído de algas marinhas, forma uma matriz de gel resistente mesmo em baixas concentrações. A agarose pode conter cargas devido a impurezas ou modificações químicas durante a sua fabricação. Hidrogéis são redes tridimensionais de polímeros hidrofílicos que absorvem grandes quantidades de água, sendo utilizados em diversas aplicações devido à sua capacidade de retenção de água e biocompatibilidade. Hidrogéis de poro aberto possuem poros maiores, facilitando a difusão de moléculas, o que é benéfico em dispositivos DGT (Chostak, 2014; Davison, 2016; Pommier, 2021; DGT Research, 2024).

Os hidrogéis dos dispositivos convencionais de DGT (DGT Research, 2024) apresentam composição de poliacrilamida com reticulador derivado de agarose e possuem 25 mm de diâmetro e espessura de 0,8 mm. Colaço e colaboradores (2012) estudaram o preparo e uso de gel difusivo com 1,5% e 3,0% de agarose a ser utilizado como fase alternativa em dispositivo DGT. A espessura média dos géis difusivos foi $1,00 \pm 0,05$ mm. Wang e colaboradores (2016) estudaram o uso de agarose como fase difusiva em DGT para determinação de cátions e ânions. Os autores determinaram a espessura de 0,8 mm para géis com 1,5% de agarose. Portanto, a fase difusiva preparada neste trabalho apresentou espessura similar a outros trabalhos presentes na literatura.

Os hidrogéis ligantes foram preparados com 3,0% de agarose impregnada com resina Chelex-100® (Figura 10C). A maior percentagem de agarose em relação ao hidrogel difusivo deve-se à necessidade de maior resistência do material, pois com 1,5% de agarose o hidrogel ficou bastante quebradiço. A Figura 10D mostra que os discos de hidrogéis ligantes se apresentaram um pouco mais opacos que o hidrogel de agarose, sem a presença visual de

bolhas de ar. Após intumescimento, a espessura medida dos discos difusivos foi em média $0,86 \pm 0,02$ mm para 25 mm de diâmetro. Os hidrogéis dos dispositivos convencionais de DGT (DGT Research, 2024) apresentam composição de poliacrilamida com reticulador derivado de agarose e possuem 25 mm de diâmetro e espessura de 0,4 mm. O volume do hidrogel ligante medido foi de $0,26 \text{ cm}^3$, enquanto o hidrogel ligante convencional da DGT Research LTDA possui volume de $0,16 \text{ cm}^3$ (DGT Research, 2024). A variação nos volumes dos hidrogéis ligantes pode ser atribuída à discrepância na espessura desses materiais, fundamentada na suposição de que a espessura dos hidrogéis tem um impacto direto no seu volume.

5.2 DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) DE CD, CU E CR(III) PARA O HIDROGEL DIFUSIVO DE AGAROSE

O coeficiente de difusão (D) é uma medida fundamental que descreve a taxa de movimento de uma substância através de um meio devido ao gradiente de concentração. Onde quantifica a velocidade com que as partículas se espalham de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração. Este parâmetro é essencial para a compreensão dos processos de transporte de massa em sistemas líquidos, gasosos e sólidos, sendo influenciado por fatores como temperatura, pressão e a natureza das moléculas envolvidas (Scally, 2006; Puy, 2012; Pommier, 2021).

Nos dispositivos DGT, o coeficiente de difusão desempenha um papel crucial na precisão das medições, pois a taxa de difusão dos solutos através da camada difusiva é determinada pelo coeficiente de difusão, influenciando diretamente a quantidade de analito que chega à camada de ligação. A força iônica da solução de imersão pode afetar significativamente os coeficientes de difusão dos solutos em hidrogéis. Em soluções com baixa força iônica ($<1 \text{ mmol L}^{-1}$), os coeficientes de difusão tendem a ser menores, o que pode levar a subestimações nas medições de DGT. Este fenômeno é particularmente relevante em ambientes naturais, onde a força iônica pode variar consideravelmente. Além disso, a presença de cargas no gel difusivo pode causar um efeito Donnan, alterando o gradiente de concentração e, conseqüentemente, a difusão dos analitos. O efeito Donnan ocorre quando há uma distribuição desigual de íons entre dois lados de uma membrana semipermeável, devido à presença de íons não difusíveis em um dos lados. Isso resulta em um gradiente de concentração que influencia a distribuição dos íons difusíveis. No contexto dos dispositivos

DGT, o efeito Donnan pode modificar o gradiente de concentração dos analitos, afetando a difusão através do gel e, portanto, a precisão das medições (Scally, 2006; Puy, 2012; Pommier, 2021).

A determinação do coeficiente de difusão (D) de espécies metálicas em fases difusivas alternativas ao DGT convencional (DGT Research, 2024) é essencial para a aplicação confiável dos dispositivos *homemade*.

A determinação do coeficiente de difusão pode ser realizada de duas maneiras: pelo coeficiente de difusão aparente ou pelo uso de uma câmara de difusão. O coeficiente de difusão aparente é determinado de forma indireta, onde dispositivos DGT são imersos em soluções de amostra por diferentes períodos e a massa dos analitos acumulados no gel é quantificada. A partir dessas medições, calcula-se o coeficiente de difusão com base na quantidade de analito que se difundiu através do gel durante o período de exposição. Este método é simples, prático e de baixo custo, sendo adequado para estudos de campo. No entanto, pode apresentar erros na estimativa da concentração dos analitos, especialmente em ambientes com grandes variações de temperatura e força iônica, e pode não capturar as especificidades de cada ambiente, resultando em medições menos precisas.

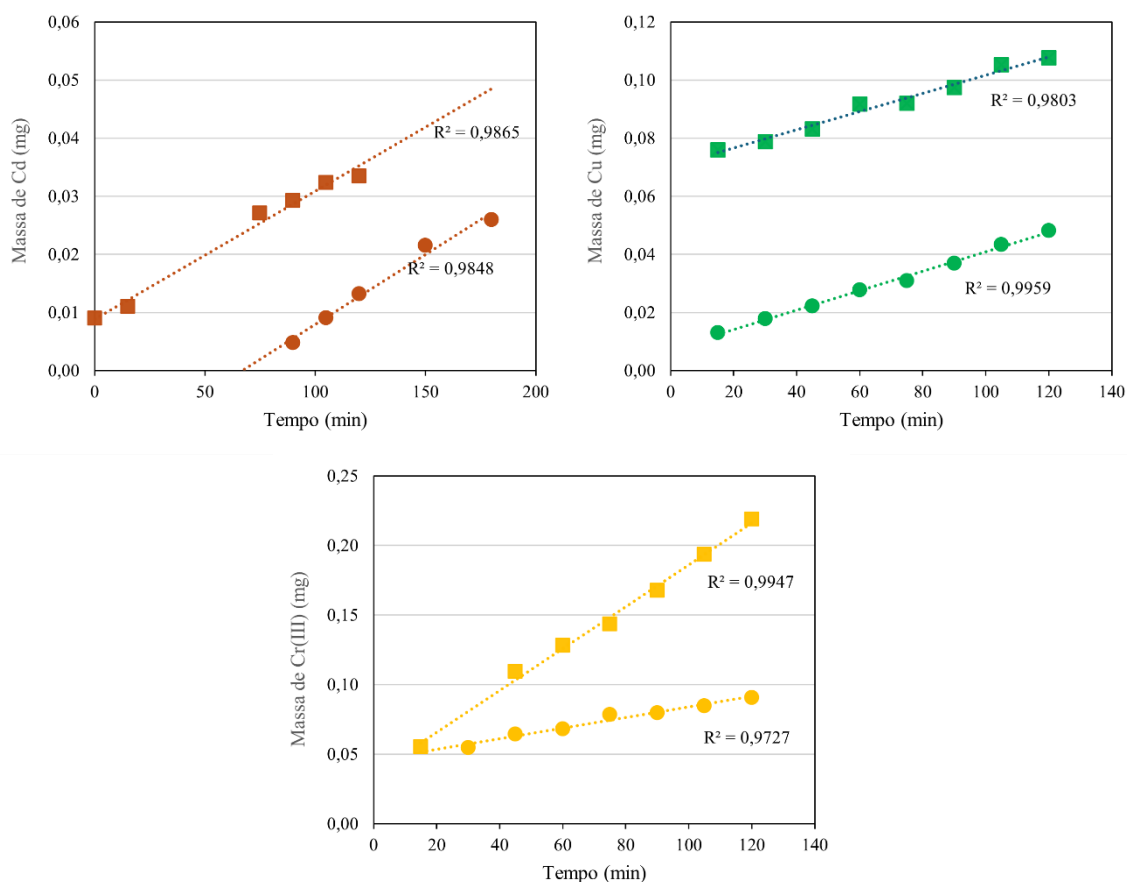
Por outro lado, a câmara de difusão permite a determinação direta do coeficiente de difusão. Nesse método, uma solução contendo o analito é colocada em um compartimento da câmara, enquanto o outro compartimento contém uma solução receptora. A taxa de difusão do analito através de uma membrana ou gel é medida diretamente, permitindo uma determinação precisa do coeficiente de difusão. Este método oferece maior precisão e controle experimental, sendo ideal para estudos laboratoriais onde a reprodutibilidade e a confiabilidade dos dados são cruciais (Zhang, 2000; Colaço, 2012).

Nesse trabalho foram realizados em separado para cada espécie metálica e em duas concentrações iniciais diferentes pelo método de difusão na câmara. A escolha metodológica de realizar ensaios separados para cada espécie metálica, bem como a realização de experimentos com duas concentrações iniciais distintas, foi para garantir a precisão, especificidade e relevância dos dados obtidos. Cada espécie metálica possui propriedades químicas e comportamentos de difusão únicos. Portanto, a realização de ensaios individuais evita a interferência mútua entre os metais, assegurando que os coeficientes de difusão medidos reflitam exclusivamente o comportamento de cada metal específico.

Além disso, ao utilizar concentrações iniciais diferentes, foi possível avaliar a linearidade da difusão e a dependência do coeficiente de difusão em relação à concentração. Essa abordagem é crucial para verificar se o comportamento da difusão permanece consistente sob diferentes condições de concentração, o que contribui para a robustez dos dados. Essa variabilidade experimental também simula as flutuações de concentração que podem ocorrer em ambientes naturais, fornecendo uma visão mais abrangente e aplicável dos processos de difusão em condições ambientais reais.

As concentrações das espécies metálicas na solução doadora (S_{doadora}) foram determinadas para cada tempo de estudo utilizado no ensaio. De modo em geral, as concentrações da fase doadora se mantiveram constante e de acordo com o esperado. As concentrações de Cd, Cu e Cr(III) determinadas na fase receptora ($S_{\text{receptora}}$) da câmara de difusão em função do tempo foram utilizadas na Equação 5 para calcular a massa dos analitos que difundiram pelo hidrogel de agarose (1,5%). A Figura 21 mostra as massas dos íons metálicos que difundiram pelo gel de agarose na câmara de difusão em função do tempo.

Figura 21 - Determinação do coeficiente de difusão do hidrogel de agarose (1,5%) para cádmio (em laranja), cobre (verde) e cromo trivalente (amarelo) usando câmara de difusão. Concentrações dos elementos na fase doadora: ■ 4,45 mg L⁻¹ de Cd²⁺, 5,83 mg L⁻¹ de Cu²⁺ e 10,3 mg L⁻¹ de Cr(III); ● 6,00 mg L⁻¹ de Cd²⁺, 8,85 mg L⁻¹ de Cu²⁺ e 6,40 mg L⁻¹ de Cr(III)



Fonte: a Autora.

Para todos os casos apresentados na Figura 21, nota-se uma relação linear entre as massas acumuladas de analito no compartimento receptor da câmara de difusão e o tempo de exposição. Os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,97, demonstrando uma forte correlação linear e indicando que o processo de difusão dos metais através do gel seguiu a lei de Fick em regime estacionário, onde o dispositivo DGT é submerso

As inclinações das curvas de massa acumulada em função do tempo refletem as taxas de difusão dos metais para diferentes concentrações iniciais. Maior inclinação das curvas indica taxas de difusão mais rápidas, enquanto inclinações menores correspondem a taxas de difusão mais lentas. A análise das inclinações das curvas revela similaridades e diferenças nas taxas de difusão entre os diferentes metais e suas concentrações iniciais.

Curiosamente, as menores concentrações iniciais das soluções resultaram em maiores massas de metal difundido. Este fenômeno pode ser explicado pela maior labilidade das espécies metálicas em concentrações mais baixas, facilitando sua difusão através do gel. Em

concentrações mais altas, pode ocorrer a formação de complexos metálicos menos lábeis, que difundem mais lentamente, resultando em menores massas acumuladas no compartimento receptor.

Os hidrogéis utilizados foram preparados em diferentes sínteses, o que pode introduzir alguma variabilidade nas propriedades físicas e químicas dos hidrogéis. No entanto, a consistência observada nos altos valores de R^2 indica que essa variabilidade não afetou significativamente a linearidade e a confiabilidade dos resultados. As diferenças nas massas acumuladas de metal são, portanto, atribuídas principalmente às propriedades intrínsecas das soluções metálicas e às condições experimentais controladas. Os coeficientes angulares (slopes - b) das curvas da Figura 21 foram obtidas e usadas no cálculo do coeficiente de difusão (D) para o hidrogel de agarose, de acordo com a Equação 4. Os coeficientes de difusão para os íons de cádmio, cobre e cromo trivalente, à 25 °C estão apresentados na Tabela 2, assim como as concentrações iniciais adicionadas no compartimento da solução doadora, o coeficiente angular das curvas e o R^2 .

Tabela 2 - Coeficiente de difusão ($\times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) de cátions em hidrogel difusivo de agarose (1,5%) determinado com célula de difusão, à 25 °C, pH 6,5 e 50 mmol L^{-1} de NaNO_3 , e também os dados de concentração da solução doadora em mg L^{-1} , os coeficientes angulares da curva em ng s^{-1} e os coeficientes de determinação (R^2).

	$C_{S_{doadora}}$ (mg L^{-1})	Coef. Angular-b (ng s^{-1})	R^2	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	$D_{\text{médio}}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
Cádmio	4,45	3,67	0,99	2,26	$2,05 \pm 0,3$
	6,00	4,00	0,98	1,83	
Cobre	5,83	5,24	0,98	2,46	$2,09 \pm 0,5$
	8,85	5,57	1,00	1,72	
Cromo(III)	10,32	25,1	0,99	6,66	$4,53 \pm 3$
	6,4	6,35	0,97	2,40	

Fonte: a Autora

Para a difusão do cádmio no hidrogel de agarose (1,5%), as curvas de massa difundida do metal em função do tempo de difusão apresentaram inclinações semelhantes para os dois ensaios com diferentes concentrações iniciais de Cd, conforme ilustrado na Figura 21. A Tabela 2 mostra que os valores dos coeficientes angulares foram próximos, conforme evidenciado pelos gráficos obtidos. O valor médio do coeficiente de difusão foi de $2,05 \pm 0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. É importante destacar que os coeficientes de difusão podem variar dependendo da composição do hidrogel, presença de cargas, pH, força iônica do meio e método utilizado

para determinação dos valores (DGT ou câmara de difusão). A composição do hidrogel pode influenciar a porosidade e a interação do metal com a matriz do gel, enquanto a presença de cargas e a força iônica do meio podem afetar a mobilidade dos íons metálicos devido a interações eletrostáticas. O pH do meio pode alterar a especiação dos metais, afetando sua solubilidade e mobilidade. Além disso, os métodos de determinação, como DGT e câmara de difusão, podem introduzir variações nos coeficientes de difusão devido a diferenças na configuração experimental e nas condições de operação. Comparando os resultados obtidos com dados de outros estudos que empregaram agarose, observa-se que o valor médio de D para cádmio foi cerca de 3 a 4 vezes maior do que os reportados na literatura. Colaço e colaboradores (2012) obtiveram um valor de $5,22 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para gel de agarose 1,5% usando câmara de difusão. Wang e seus colegas (2016) relataram um coeficiente de difusão aparente de $6,38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para cádmio utilizando dispositivos DGT. Caetano (2022) obteve um coeficiente angular para Cd em agarose de $9,0 \text{ ng s}^{-1}$ e um D de $5,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Para o gel difusivo de poliacrilamida reticulado com agarose modificada, o coeficiente de difusão foi de $6,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 25°C (DGT Research, 2022).

Nos ensaios com a célula de difusão para cobre, as curvas mostraram um comportamento semelhante, com inclinações lineares e crescentes para ambas as concentrações iniciais (Figura 21). A Tabela 2 indica que a média dos coeficientes angulares foi de $5,4 \pm 0,23 \text{ ng s}^{-1}$, e o valor médio do coeficiente de difusão foi de $2,09 \pm 0,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Comparando com outros estudos, Caetano (2022) relatou um coeficiente angular de $5,0 \text{ ng s}^{-1}$ para Cu em agarose com um coeficiente de difusão de $2,83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Colaço e seus colegas (2012) determinaram um D de $4,82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para gel de agarose 1,5% com câmara de difusão. Wang e colaboradores (2016), encontraram um coeficiente de difusão aparente de $6,59 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para cobre. O gel difusivo de poliacrilamida reticulado com agarose modificada apresentou um D de $6,23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a 25°C (DGT Research, 2022). Assim como no caso do cádmio, o coeficiente de difusão do cobre determinado neste trabalho foi cerca de 3 a 4 vezes superior aos valores encontrados na literatura.

No ensaio da célula de difusão para Cr(III), a Figura 21 mostra que as curvas de massa difundida no hidrogel de agarose foram lineares, com coeficientes de correlação elevados, embora apresentem diferenças nas inclinações. A Tabela 2 revela que os valores dos coeficientes angulares para as duas equações de reta mostram uma maior diferença, influenciando o valor médio do coeficiente de difusão. Os teores de Cr(III) utilizados

apresentaram maior variação entre si em comparação aos outros íons estudados. Em média, o valor de D para Cr(III) foi o dobro do valor dos coeficientes de difusão dos outros cátions avaliados, com um valor de $4,53 \pm 3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Poucos estudos sobre Cr(III) em hidrogel de agarose foram encontrados. Wang e colaboradores (2016) determinaram um coeficiente de difusão aparente de $7,95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Cr(VI). Chostak (2014) encontrou um valor de $4,08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Cr(III) em hidrogel de agarose utilizando dados de difusão aparente. O gel difusivo de poliacrilamida reticulado com agarose modificada apresentou valores de D de $5,94 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Cr(III) e $5,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Cr(VI) a 25 °C (DGT Research, 2022).

De modo geral, os coeficientes de difusão para Cd, Cu e Cr(III) obtidos para hidrogel de agarose foram superiores aos de outros estudos que também utilizaram agarose e hidrogel de poliacrilamida. Essas diferenças podem estar relacionadas à composição da agarose, força iônica do meio, método de preparo do gel e presença de sítios de ligação na agarose. A agarose possui cargas negativas que podem afetar a difusão de íons em solução aquosa devido à capacidade de ocorrer interações atrativas e repulsivas. Os sítios de ligação carregados negativamente, principalmente devido à presença de grupos funcionais sulfônicos e piruvatos, geram potenciais de Gibbs-Donnan significativos nos hidrogéis de agarose, favorecendo o aumento do coeficiente de difusão em relação à água. Isso ocorre porque a formação do potencial entre o gel e a solução enriquece a concentração dos analitos na superfície do gel devido à atração eletrostática dos sítios de ligação negativos e dos cátions em solução. Assim, cria-se um gradiente de concentração no gel, aumentando o fluxo da solução através do gel e, consequentemente, o valor do coeficiente de difusão (Wang, 2016; Magalhães, 2019). Em relação ao hidrogel difusivo convencional nos dispositivos DGT, pode haver uma diferença nos tamanhos de poros dos materiais, com poros maiores no hidrogel de agarose, considerado menos restritivo com poros em torno de 20 nm (Wang, 2016), comparado ao hidrogel de poliacrilamida, que possui poros menores (maior que 5 nm) (Zhang e Davison, 1999), sugerindo que os coeficientes de difusão para o gel de agarose sejam maiores que para o gel de poliacrilamida.

Em resumo, a relação linear observada entre a massa acumulada e o tempo, com altos valores de R^2 , indica que a difusão dos metais seguiu um comportamento previsível e consistente. As inclinações das curvas representam as taxas de difusão, e as diferenças significativas nos coeficientes de difusão entre a agarose e a poliacrilamida evidenciam a

maior permeabilidade da agarose. Esta característica pode ser particularmente vantajosa em dispositivos que exigem uma maior taxa de difusão, como sensores ambientais, análises rápidas de água e solo, biossensores e equipamentos de monitoração em tempo real. A substituição da poliacrilamida por agarose pode, portanto, melhorar a eficiência dos dispositivos propostos, oferecendo uma resposta mais rápida e sensível, o que não é um problema, mas uma vantagem para aplicações que demandam maior velocidade e precisão.

5.3 AVALIAÇÃO DO HIDROGEL LIGANTE DE CHELEX-100[®] E AGAROSE FRENTE AOS ÍONS DE Cd, Cu E Cr(III)

Os primeiros dispositivos DGT comercializados foram fabricados com hidrogel de poliacrilamida como fase ligante para a retenção de espécies metálicas. Neste estudo, optou-se pela substituição do hidrogel de poliacrilamida por agarose, mantendo a Chelex como fase ligante. A decisão de utilizar agarose baseia-se no seu baixo custo, por ser ambientalmente mais amigável e em suas propriedades de maior permeabilidade e porosidade, que podem potencialmente aprimorar a eficiência do dispositivo em termos de difusão e interação com as espécies metálicas. Com a alteração na composição do hidrogel, foram realizados estudos para avaliar a eficácia da Chelex na retenção das espécies metálicas no novo hidrogel de agarose. Esses estudos visam garantir que a substituição do hidrogel não comprometa a capacidade da Chelex de reter as espécies metálicas de interesse, assegurando a continuidade da precisão e eficiência do dispositivo.

Os hidrogéis de agarose com Chelex-100 foram preparados e avaliados em termos de sua interação com Cu metálico a $20 \mu\text{g L}^{-1}$, em condições de pH 6,5, com tempos de contato de 6, 12 e 24 horas. Foram comparadas duas metodologias de preparo: o Hidrogel A, obtido pela mistura direta de agarose, resina e água com subsequente aquecimento, e o Hidrogel B, preparado dissolvendo a agarose em água antes da adição da resina. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para interação da fase ligante com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.

Tabela 3 - Porcentagem de Retenção de cobre nos hidrogéis A e B após 6, 12 e 24 h.

Tempo de Contato (h)	% de Retenção de Cu	
	Hidrogel A	Hidrogel B
6	30 ± 4	$34,9 \pm 0,26$
12	$37,9 \pm 0,3$	$26,7 \pm 0,26$
24	40 ± 9	29 ± 19

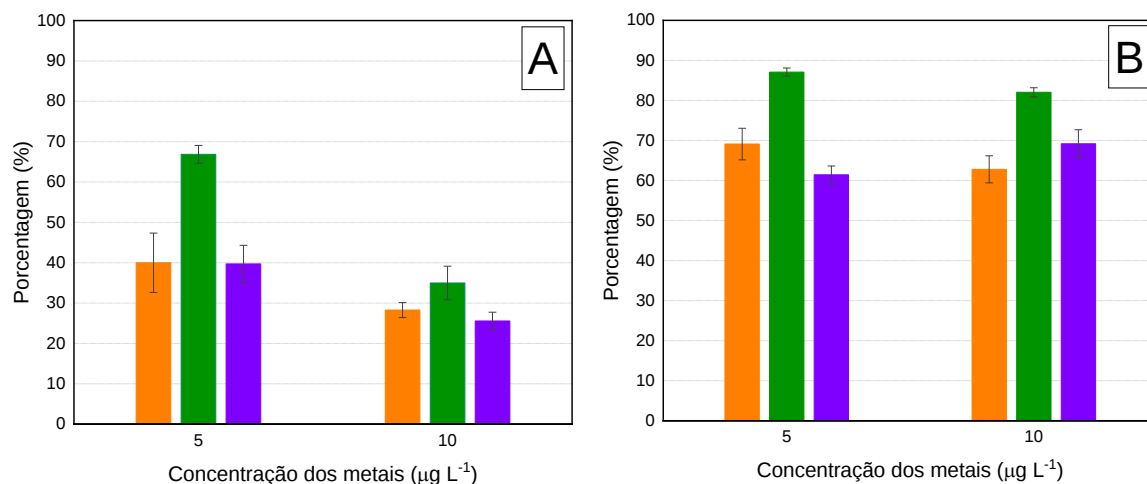
Fonte: a autora

Os resultados de interação dos hidrogéis com o Cu metálico são apresentados na Tabela 3. Observou-se que, para o Hidrogel A, a quantidade de Cu retido foi de $30 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$ após 6 horas, $37,9 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ após 12 horas e $40 \pm 9 \mu\text{g L}^{-1}$ após 24 horas. Em contraste, o Hidrogel B apresentou retenções de $34,9 \pm 0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ após 6 horas, $26,7 \pm 0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ após 12 horas e $29 \pm 19 \mu\text{g L}^{-1}$ após 24 horas.

A análise dos dados apresentados na Tabela 3 indica que a metodologia de preparação e o intervalo de tempo não exercem uma influência significativa na capacidade de interação com o íon cobre. A aplicação do Teste F aos dados coletados possibilita a avaliação de diferenças significativas na precisão dos resultados entre os dois hidrogéis e o tempo de contato do hidrogel com o analito. Neste contexto, o valor de F calculado (1,49) foi inferior ao valor de F crítico (4,39), corroborando, com um nível de confiança de 95%, a ausência de diferença significativa entre os resultados. Optou-se pelo Hidrogel A com um tempo de contato de 24 horas devido à sua maior eficiência em comparação com o Hidrogel B e sua maior concordância com a metodologia utilizada em estudos anteriores. Esse tempo de contato proporciona um equilíbrio entre uma quantidade suficiente de retenção e uma prática de preparação amplamente utilizada na literatura, garantindo a reprodutibilidade e comparabilidade dos resultados. Com isso, a fase ligante proposta foi avaliada em termos de sua capacidade de retenção dos íons de cádmio, cobre e cromo trivalente sob diversas condições experimentais. Estudos foram realizados com soluções multielementares para examinar a eficácia da fase ligante em cenários mais representativos de amostras reais. Fatores como pH e concentração dos analitos foram avaliados através de estudos univariados para determinar seu impacto na retenção dos íons.

A Figura 22 apresenta os resultados dos ensaios realizados com diferentes concentrações das espécies metálicas e variações de pH. Os dados obtidos são mostrados como a porcentagem em massa dos íons retidos nos experimentos, permitindo a comparação da eficiência da fase ligante em diferentes condições. Esses resultados fornecem informações sobre a eficácia da fase ligante na retenção de múltiplos íons metálicos e como variáveis experimentais podem influenciar a eficiência do processo de retenção.

Figura 22 - Resultados dos ensaios para a determinação da porcentagem de retenção das espécies metálicas no hidrogel de agarose impregnada com resina Chelex-100® para cádmio (em laranja), cobre (em verde) e cromo trivalente (em roxo) em pH 4,5 (A) e pH 6,5 (B). Ensaio com 5,0 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr(III) , força iônica de 0,01 mol L^{-1} e tempo de contato de 24h..



Fonte: a autora.

Observa-se na Figura 22A que a retenção das espécies metálicas em pH 4,5 pelo hidrogel ligante de agarose e Chelex variou entre $26 \pm 2,2 \%$ (10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III)) e $67 \pm 2,4 \%$ (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+}). Independente da concentração inicial dos analitos, a retenção pela fase ligante segue a ordem $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(III)}$. A baixa interação dos cátions analisados com a fase ligante pode estar relacionada com o pH do meio, uma vez que o processo de interação com a resina Chelex-100 está relacionado com os fenômenos de troca iônica e complexação. Em pH mais baixo, o excesso de íons hidrônio pode competir com os cátions metálicos pelos sítios de ligação, desfavorecendo a retenção das espécies metálicas, a presença de íons hidrônio em concentrações elevadas pode reduzir a capacidade da resina de reter cátions metálicos ao desviar a interação preferencial dos sítios de troca. (Gimpel, 2001; Davison, 2016). Estes dados estão concordantes com a literatura (Zang, Davison, 1995; Gimpel, 2001) que relataram uma diminuição da retenção de Cd pela resina Chelex-100 em pH abaixo de 4.

Comportamento diferente foi observado na Figura 22B, uma vez, que em pH 6,5, as porcentagens de retenção para as espécies metálicas foram superiores ao pH 4,5. Os valores de retenção pelo hidrogel ligante, em pH 6,5, variaram entre $61 \pm 2,2 \%$ (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III)) e $87 \pm 1,1 \%$ (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+}). Comparando os resultados obtidos em pH 6,5, nota-se que a retenção foi independente da concentração dos analitos empregados, pois as porcentagens foram similares considerando a estimativa de desvio padrão.

Devillers e colaboradores (2017) avaliaram estratégias para melhoria do processo de extração de analito da fase ligante do dispositivo DGT à base de Chelex-100 imobilizada em poliacrilamida, e esse foi descrito como o primeiro trabalho onde avaliaram a eficiência de extração de Cromo trivalente na técnica DGT com fase ligante de chelex-100, onde antes só foram estudados elementos bivalentes, e indicaram uma ligação estável de Cr(III) com a Chelex-100. De fato, Atzei e colegas (2011) mostrou que Cr(III) coordena de forma diferente para grupos iminodiacetato de Chelex-100 e Wang e seus colegas (2016) demonstraram maior afinidade de Cr(III) para resinas quelantes à base de ácido iminodiacético em comparação com Cd(II), Cu(II) e Pb(II), corroborando com esse trabalho.

A agarose pode influenciar no desempenho da fase ligante devido às suas características estruturais e elétricas. A agarose, quando incorporada com Chelex-100, pode proporcionar uma rede mais aberta e menos restritiva comparada à poliacrilamida, permitindo uma melhor difusão dos íons metálicos e, conseqüentemente, uma maior capacidade de retenção. O efeito da carga negativa da agarose, associada à presença de grupos funcionais específicos, pode potencializar a interação eletrostática com cátions metálicos, melhorando a eficácia da retenção (Wang, 2016).

De forma geral, os resultados obtidos confirmam o potencial da resina comercial na retenção multielementar, com melhores resultados observados na faixa de pH neutro. Os ensaios foram realizados para garantir a confiabilidade analítica, considerando que a resina foi impregnada em um hidrogel com composição diferente do dispositivo DGT comercial, o que pode influenciar o comportamento da fase ligante. A modificação proposta mostrou-se promissora para os analitos estudados, pois a resina incorporada ao hidrogel de agarose demonstrou boa capacidade de retenção dos íons metálicos. No entanto, é crucial não apenas avaliar a eficácia da fase ligante na retenção dos analitos, mas também considerar a sua capacidade de liberar esses analitos para análise, garantindo a eficiência total do dispositivo DGT modificado.

O procedimento de extração dos analitos retidos na fase ligante dos dispositivos DGT é um componente crítico da técnica, pois determina a eficiência com que os analitos podem ser recuperados e quantificados após o período de exposição do dispositivo ao meio amostral. A extração, ou eluição, é essencial para garantir que a quantidade de analito retida na fase ligante possa ser corretamente medida e interpretada. Em dispositivos comerciais, essa etapa é tipicamente realizada utilizando 1 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} durante um período de 24 horas,

resultando em uma eficiência de eluição de aproximadamente 80% do metal retido na resina comercial. Essa eficiência é representada pelo fator de eluição (f_e), que é considerado 0,8 nos cálculos de concentração de metal lábil determinados por DGT, conforme demonstrado na equação 6 (Davison *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2001). Recentemente, na DGT Research (2024) foi descrito que um valor fixo de 0,85 se aplica bem para a maioria dos cátions divalentes em chelex incorporado em hidrogel de poliacrilamida, com exceção do Cr que o valor de 0,8 é mais adequado.

No presente estudo, a fase ligante alternativa proposta, composta por Chelex-100 impregnada em hidrogel de agarose, requer uma avaliação cuidadosa das condições de eluição para garantir uma recuperação eficiente dos analitos. Para investigar a adequação do método de eluição, foram realizados ensaios utilizando ácido nítrico diluído ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes volumes (1,0; 1,5 e 2,0 mL) e períodos de contato (24 horas) com soluções de Cu^{2+} a pH 6,5. A escolha do ácido mais diluído e a variação dos volumes utilizados visam otimizar a recuperação dos analitos, considerando que a concentração do ácido e o volume podem influenciar a eficácia da eluição. Um ácido menos concentrado pode oferecer uma recuperação mais controlada e potencialmente reduzir o risco de degradação da fase ligante ou interferência em outros analitos presentes. Além disso, a variação no volume permite avaliar se a quantidade de ácido utilizada afeta significativamente a eficiência de eluição.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a eluição dos analitos (Cd, Cu e Cr(III)) usando os diferentes volumes e concentrações de ácido nítrico. Esses dados ajudarão a determinar a condição de eluição mais adequada para o novo sistema de fase ligante, garantindo que a recuperação dos analitos seja eficaz e compatível com os requisitos da técnica DGT.

Tabela 4 - Porcentagem de eluição do íon cobre previamente retido no hidrogel de agarose impregnado com Chelex-100 usando diversos volumes de uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 ($n=2$).

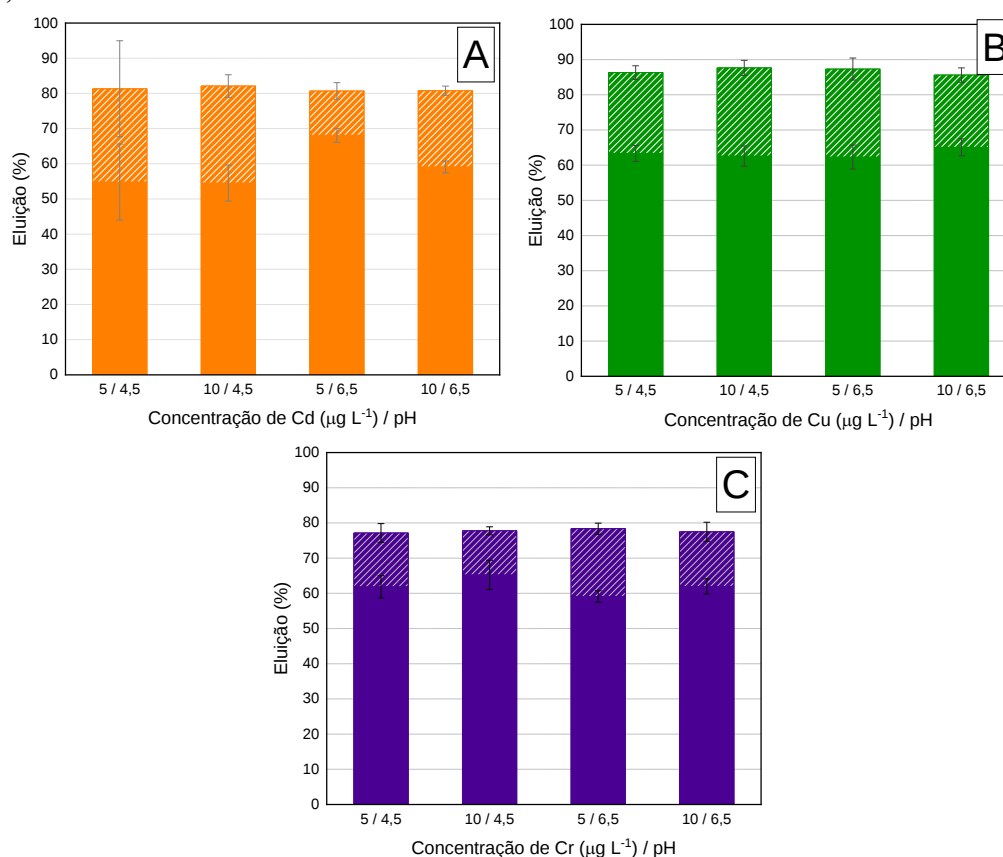
V de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (mL)	% Eluição de Cu
1,0	34 ± 3
1,5	31 ± 19
2,0	66 ± 7

Fonte: a autora

Na Tabela 4, observa-se que, à medida que o volume do agente extrator aumentou, houve uma maior concentração de cobre eluído, indicando uma maior eficiência do processo. No entanto, os desvios padrão observados, especialmente para o volume de 1,5 mL ($31 \pm$

19%), foram considerados elevados, o que sugere uma variabilidade significativa nos resultados. Essa variabilidade pode estar relacionada à dificuldade em manter o hidrogel totalmente imerso na solução extratora, o que pode ter afetado a uniformidade da extração. Para melhorar a reprodutibilidade e aumentar a eficiência da extração, foram realizados testes adicionais com maior volume e concentração de ácido, além de um aumento no número de eluições. A melhor condição foi obtida utilizando-se 5 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , realizando duas extrações consecutivas. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para essa condição de extração, que mostrou uma maior consistência nos dados e uma eluição mais eficiente.

Figura 23 - Resultados dos ensaios para a determinação do coeficiente de eluição do hidrogel de agarose impregnada com resina Chelex-100® para cádmio (em laranja - A), cobre (em verde - B) e cromo trivalente (em roxo - C) em pH 4,5 e também em pH 6,5, com concentrações iniciais de $5,0$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr(III) , força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e tempo de contato de 24h. As barras preenchidas se referem a porcentagem de extração das espécies metálicas na primeira eluição com 5 mL de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As barras listradas se referem a porcentagem de extração das espécies metálicas na segunda eluição com mais 5 mL de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: a autora.

Observa-se nas Figuras 23A, 23B e 23C que as porcentagens de eluição para Cd, Cu e Cr foram iguais ou superiores a 77%, independentemente do pH do meio de retenção e da

concentração dos íons metálicos. De modo geral, a porcentagem de íon metálico extraído na primeira eluição foi superior em relação à segunda eluição. No entanto, a segunda eluição foi interessante para obter uma maior taxa de eluição dos metais no hidrogel utilizado neste trabalho. Para o Cd, as porcentagens na primeira eluição foram de $59,08 \pm 5,80\%$ em pH 4,5 com concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $54,53 \pm 5,12\%$ em pH 4,5 com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Em pH 6,5, os valores foram de $68,09 \pm 1,98\%$ para $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $56,63 \pm 2,75\%$ para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Na segunda eluição, as porcentagens foram de $21,28 \pm 5,00\%$ e $27,56 \pm 3,22\%$ em pH 4,5 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), e $12,60 \pm 2,36\%$ e $21,66 \pm 1,31\%$ em pH 6,5 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

Para o Cu, as porcentagens na primeira eluição em pH 4,5 foram de $63,37 \pm 2,62\%$ para concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $62,16 \pm 3,14\%$ para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Em pH 6,5, os valores foram de $62,21 \pm 2,40\%$ para $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $65,07 \pm 2,40\%$ para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Na segunda eluição, os valores foram de $22,70 \pm 2,13\%$ e $25,89 \pm 1,82\%$ em pH 4,5 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), e $24,80 \pm 3,57\%$ e $20,54 \pm 2,04\%$ em pH 6,5 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

Para o Cr(III), as porcentagens de eluição na primeira eluição foram de $61,86 \pm 3,15\%$ em pH 4,5 com concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $65,23 \pm 4,16\%$ em pH 4,5 com concentração de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Em pH 6,5, os valores foram de $58,72 \pm 1,63\%$ para $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $62,15 \pm 2,45\%$ para $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Na segunda eluição, as porcentagens foram de $15,30 \pm 2,66\%$ e $12,54 \pm 1,14\%$ em pH 4,5 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), e $19,55 \pm 1,66\%$ e $15,36 \pm 3,12\%$ em pH 6,5 ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente).

A eluição variou entre $77,5 \pm 0,73\%$ ($5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III)) e $87 \pm 3,9\%$ ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+}) em pH 4,5. Para o ensaio realizado em pH 6,5, os resultados foram similares ao pH 4,5, com valores na faixa de $78,3 \pm 2,4\%$ ($10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III)) e $87 \pm 1,5\%$ ($5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+}). De modo geral, para ambos os valores de pH avaliados, a eluição da fase ligante seguiu a tendência $\text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Cr(III)}$.

A análise estatística utilizando ANOVA seguida pelo teste de Tukey revelou que há diferenças significativas entre as eluições única e dupla para os três metais estudados. Esses resultados indicam que todas as comparações entre eluições única e dupla são estatisticamente significativas ($p < 0,05$).

Esses resultados sugerem que a realização de uma segunda eluição é benéfica para a recuperação dos metais, especialmente para o cromo, onde a segunda eluição contribui

significativamente para a recuperação total. Embora a segunda eluição aumente o tempo e o custo do procedimento, os ganhos em precisão e eficiência justificam sua inclusão no protocolo.

Apesar dos valores de eluição não terem sido 100%, o material preparado neste trabalho é adequado para o uso nos dispositivos DGT *homemade*, pois na avaliação do metal lábil pela técnica DGT é possível corrigir no cálculo através do fator de eluição (f_e) – Equação 6. O valor de f_e proposto para uso dos dispositivos DGT, foi baseado na média dos resultados obtidos (Figura 23), conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Fator de eluição (f_e) para os íons de Cd, Cu e Cr(III) extraídos de hidrogel ligante preparado com agarose (3%) e Chelex-100® (20%) extraídos com dois ciclos de 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃.

Elementos	f_e
Cd	0,8073 ± 0,0006
Cu	0,86 ± 0,01
Cr(III)	0,775 ± 0,004

Fonte: a autora

Observa-se na Tabela 5 que os valores de fator de eluição variaram entre 0,775 e 0,86 para a fase ligante proposta com agarose e hidrogel. Zhang e Davison (1995) consideraram 0,8 como f_e para o hidrogel de poliacrilamida e Chelex-100. Portanto, os resultados obtidos podem ser considerados adequados, indicando a eficiência da fase ligante proposta para uso no dispositivo DGT.

Kreuzeder e colaboradores (2015) obtiveram valores de f_e de 0,86 ± 0,031 para íon Cd e 0,83 ± 0,030 para íon Cu, respectivamente, com a eluição com 1 mL de solução 1 mol L⁻¹ de HNO₃. Para eluição com 10 mL de solução 1 mol L⁻¹ de HNO₃, os valores de f_e foram 0,92 ± 0,019 para íon Cd e 0,82 ± 0,012 para o íon Cu, respectivamente, utilizando Chelex-100 imobilizada em gel de poliacrilamida. Devillers (2017) estudou estratégias para otimizar o processo de eluição da camada de ligação do dispositivo DGT com a Chelex-100 imobilizadas em hidrogel de poliacrilamida, e constatou que, aumentando o volume do eluente de 1 a 10 mL resultou em dessorções de 9–13% mais altas. No entanto, não houve diferenças significativas no aumento de 5 para 10 mL. Há poucos dados disponíveis na literatura sobre a influência do volume do eluente no processo de eluição das espécies metálicas da fase ligante do DGT, e não foi encontrado dados na literatura para retenção e extração dos analitos em estudo nesse trabalho, em resinas ligantes contendo chelex-100 imobilizadas em hidrogel de agarose.

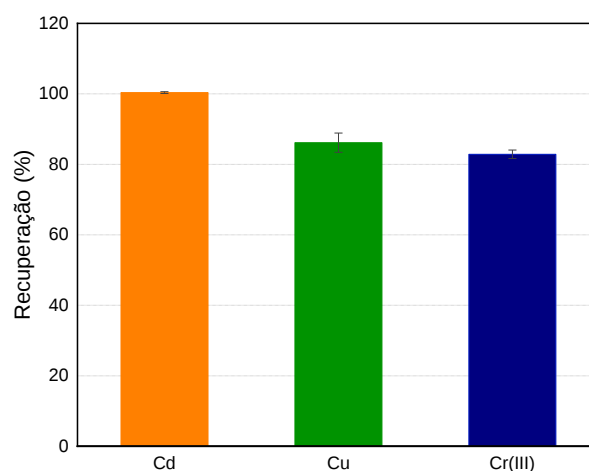
Portanto, os resultados obtidos podem ser considerados adequados, indicando a eficiência da fase ligante proposta para uso no dispositivo DGT.

É importante salientar que as diferenças nos dados experimentais constatados nesse trabalho, não comprometem os demais resultados, pois a avaliação da exatidão e precisão dos dispositivos preparados com hidrogel de agarose como fase difusiva e de hidrogel de agarose e resina Chelex-100 como fase ligante, bem como na sua aplicação em matrizes ambientais, foram usados os dados obtidos de coeficiente de difusão e fator de eluição estabelecidos nesse trabalho.

5.4 AVALIAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT *HOMEMADE*

Os dispositivos DGT preparados com hidrogel de agarose na fase difusiva e com hidrogel de agarose impregnado com Chelex-100® foram avaliados com testes de adição e recuperação. Na Figura 24 são apresentados os resultados obtidos para os íons de cádmio, cobre e cromo, considerando as condições experimentais: $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , pH 6,5, 25°C e tempo de contato de 24 h.

Figura 24 - Resultados de adição e recuperação no estudo do desempenho dos dispositivos DGT *homemade*. Condições: $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} , $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 , pH 6,5, 25°C e tempo de contato de 24h.



Fonte: a autora

Na Figura 24, observa-se que a porcentagem de recuperação dos analitos através do método DGT com a fase difusiva produzida com hidrogel de agarose e a fase ligante de Chelex-100® impregnada no hidrogel de agarose foi de $100,36\% \pm 0,25\%$ para o cádmio, $86,14\% \pm 2,73\%$ para o cobre e $81,85\% \pm 1,20\%$ para o cromo. Esses valores são similares

com a faixa de percentual apresentada pelo dispositivo comercial, que é de $100\% \pm 20\%$ (DGT Research, 2022). Valores próximos aos encontrados neste trabalho também foram relatados por Wang e colaboradores (2016), que avaliaram o coeficiente de difusão do hidrogel de agarose e, após isso, validaram o método utilizando o hidrogel de agarose como fase difusiva e o hidrogel comercial de Chelex-100® imobilizado em poliacrilamida como fase ligante.

Os resultados indicam valores de exatidão e precisão satisfatórios, com percentagens de recuperação acima de 80% para todos os íons analisados e baixos valores de estimativa padrão. Dessa forma, os dispositivos DGT *homemade* são adequados para o uso em meio aquoso.

A técnica de DGT tem sido amplamente utilizada para a determinação de íons metálicos em soluções aquosas, proporcionando uma forma eficaz de medir a concentração de metais lábeis (Dos Anjos, 2017; Cindric *et al.*, 2020; Paller *et al.*, 2022). No entanto, a recuperação de íons trivalentes, como Cr(III), ainda carece de dados robustos (Wang, 2016; Devillers, 2017).

Devillers e colaboradores (2017) apresentaram estratégias para a melhoria do processo de extração de analitos da fase ligante do dispositivo DGT à base de Chelex-100 imobilizada em poliacrilamida. Seus estudos iniciais sobre Al(III) e Cr(III) revelaram que o Cr(III) apresentava uma recuperação ligeiramente inferior em comparação com outros metais, sendo mais afetado pelo carregamento do gel e exigindo condições de eluição mais rigorosas (concentração e volume do eluente, duração da eluição) para obter uma recuperação ótima. Isso sugere que o Cr(III) forma uma ligação mais estável com a resina Chelex-100.

Estudos anteriores demonstraram que diferentes metais coordenam de maneiras distintas com os grupos iminodiacetato da resina Chelex-100. Por exemplo, o Cr(III) e o Zn(II) têm afinidades diferentes por esses grupos, com o Cr(III) apresentando uma afinidade maior. Essa afinidade elevada é devida à formação de complexos mais estáveis e a uma coordenação mais forte com os grupos iminodiacetato da resina (Zhang, 1995; Atzei, 2001; Wang, 2001; Devillers, 2017).

Os cátions metálicos Cd(II) e Cu(II) coordenam com os grupos iminodiacetato da Chelex-100 através da formação de complexos estáveis. A interação ocorre via troca iônica, onde os íons metálicos substituem os íons de hidrogênio dos grupos iminodiacetato, formando ligações coordenadas com os átomos de nitrogênio e oxigênio da resina. No caso do Cr(III), a coordenação é mais forte devido à sua carga maior e à sua propensão para formar complexos

mais estáveis. Essa estabilidade adicional dificulta a eluição completa de Cr(III) da resina, exigindo condições mais rigorosas para a extração (Zhang, 1995; Atzei, 2001; Wang, 2001; Devillers, 2017).

A pequena diferença na eficiência de recuperação de Cr(III) em comparação com Cd(II) e Cu(II) pode ser atribuída a essa maior estabilidade e afinidade do Cr(III) pelos grupos iminodiacetato, o que requer ajustes específicos nas condições de eluição para garantir a recuperação completa. Em contraste, Cd(II) e Cu(II) geralmente apresentam recuperações mais altas e são menos afetados pelas variações nas condições de eluição devido às suas interações menos estáveis com a resina (Zhang, 1995; Atzei, 2001; Wang, 2001; Devillers, 2017).

Os resultados encontrados no presente trabalho são significativos, pois demonstram que os dispositivos DGT preparados com hidrogel de agarose e Chelex-100® são eficientes na recuperação de íons metálicos, comparáveis aos dispositivos comerciais. A fase difusiva de agarose e a fase ligante de Chelex-100® impregnada no hidrogel de agarose mostraram-se eficazes na retenção e recuperação de cádmio, cobre e cromo em condições controladas de pH e temperatura.

O desempenho dos dispositivos homemade, validado por meio de testes de adição e recuperação, sugere que eles podem ser uma alternativa viável aos dispositivos comerciais, especialmente considerando a exatidão e precisão dos resultados obtidos. A elevada percentagem de recuperação para o cádmio, cobre e cromo é particularmente notável, indicando uma excelente eficiência do sistema desenvolvido.

5.5 AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE Cu, Cd E Cr(III) NO RIO CARÁ-CARÁ UTILIZANDO DISPOSITIVOS DGT *HOMEMADE*

Para avaliar a labilidade de Cu, Cd e Cr(III) no Rio Cará-Cará, foram realizadas coletas de amostras de água superficial em quatro locais distintos ao longo do rio. O primeiro local (P1), situado próximo à nascente, é caracterizado por uma menor intensidade de atividades urbanas e agrícolas. O segundo ponto de coleta (P2) está localizado a montante da cidade de Ponta Grossa. O terceiro ponto (P3) é influenciado pela presença industrial na região de Ponta Grossa, enquanto o quarto ponto (P4) corresponde ao local de confluência com o Rio Tibagi.

Para essas amostras, foram determinadas as concentrações totais dissolvidas (MTD) dos metais e foram empregados dispositivos DGT *homemade* em cada amostra por um período de 24 horas. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados das análises. As concentrações de cádmio foram abaixo do limite de quantificação estabelecido, que foi de $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabela 6 - Concentrações de metal total dissolvido (MTD) e metal lábil ($M_{\text{Lábil}}$) determinados em quatro pontos de coleta no Rio Cará-Cará, Paraná.

Pontos de Coleta	Cobre ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Cromo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	MTD	$C_{\text{Lábil}}$	MTD	$C_{\text{Lábil}}$
P1	$5 \pm 1,0$	$0,10 \pm 0,021$	$0,49 \pm 0,05$	$0,021 \pm 0,006$
P2	$3 \pm 1,2$	$0,085 \pm 0,002$	$0,81 \pm 0,03$	$0,026 \pm 0,005$
P3	$5,1 \pm 0,3$	$0,08 \pm 0,04$	$1,52 \pm 0,005$	$0,0172 \pm 0,0007$
P4	$6,1 \pm 0,5$	$0,077 \pm 0,005$	$0,081 \pm 0,001$	$0,0150 \pm 0,001$

Fonte: a autora

A Tabela 6 revela que as concentrações de cobre total dissolvido (CuTD) nas amostras do Rio Cará-Cará foram bastante semelhantes, com valores variando de $3 \pm 1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto de coleta P2 a $6,1 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P4. As concentrações de cobre lábil ($\text{Cu}_{\text{Lábil}}$), por outro lado, foram significativamente menores, variando entre $0,077 \pm 0,005 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P4 e $0,1 \pm 0,021 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P1. Esses valores indicam que a fração lábil do cobre representa apenas de 1,23% a 3,8% da fração dissolvida total. Esse padrão sugere que o cobre no rio está predominantemente presente na forma de complexos com ligantes orgânicos, que não se dissociam facilmente durante o processo de difusão no dispositivo DGT. Isso implica que o cobre está em formas menos biodisponíveis no ambiente aquático do Rio Cará-Cará, independentemente das influências das atividades humanas.

Para o cromo trivalente, as concentrações totais dissolvidas (CrTD) foram inferiores às de CuTD , com valores variando de $0,081 \pm 0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P4 a $1,520 \pm 0,005 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P3 (Tabela 6). As concentrações de $\text{Cr}_{\text{Lábil}}$, referindo-se exclusivamente ao Cr(III) , variaram de $0,015 \pm 0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P4 a $0,026 \pm 0,005 \mu\text{g L}^{-1}$ no ponto P2. Essas concentrações de Cr(III) lábil representam entre 4% e 19% do teor total dissolvido para os diferentes pontos de coleta. Assim como para o cobre, o cromo trivalente também está majoritariamente na forma complexada no Rio Cará-Cará.

Os baixos teores de frações lábeis para Cr(III) e Cu observados neste estudo só puderam ser verificados devido à eficácia do dispositivo DGT em pré-concentrar os analitos

na fase ligante. Essa capacidade é crucial para discriminar entre as formas complexadas e lábeis dos íons metálicos presentes em águas naturais. O hidrogel difusivo utilizado demonstrou um desempenho adequado na diferenciação entre essas formas, evidenciando sua utilidade em estudos de biodisponibilidade de metais.

Foi realizado um estudo adicional com amostras de água coletadas no ponto 2 do Rio Cará-Cará, utilizando dispositivos DGT *homemade* para investigar a especiação de cobre, cádmio e cromo trivalente. A Tabela 7 apresenta os resultados das concentrações de metal total recuperável (MTR), metal total dissolvido (MTD) e metal lábil ($M_{L\acute{a}bil}$) obtidos através da aplicação dos dispositivos DGT.

Tabela 7 - Concentrações de metal total recuperável (MTR), total dissolvido (MTD) e metal lábil ($M_{L\acute{a}bil}$) determinados no P2 do Rio Cará-Cará, Paraná.

	Cd	Cu	Cr
MTR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$0,57 \pm 0,01$	$2,2 \pm 0,11$	$2,9 \pm 0,13$
MTD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$0,315 \pm 0,008$	$1,6 \pm 0,18$	$2,03 \pm 0,09$
$M_{L\acute{a}bil}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$0,182 \pm 0,006$	$0,4 \pm 0,14$	$0,39 \pm 0,03$

Fonte: a autora

As concentrações totais no ponto P2 do Rio Cará-Cará variaram de 0,57 a 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, com predominância na ordem Cr(III) > Cu > Cd. Estes valores estão abaixo dos limites estabelecidos para rios classe 2 pelo CONAMA (2024), que define valores máximos permitidos de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cádmio e 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cromo total. Em relação ao cobre, o valor máximo permitido para a forma dissolvida é de 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para classe 2, enquanto os teores totais dissolvidos variaram de 0,315 a 2,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, seguindo a mesma ordem Cr(III) > Cu > Cd. Portanto, as concentrações de cobre dissolvido estão dentro dos limites estipulados pelo CONAMA (2024).

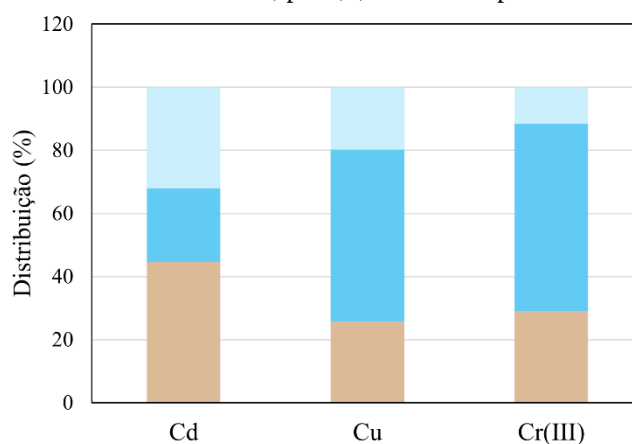
A Portaria SUREHMA N°003/91, de 21 de março de 1991 (Paraná, 1991), classificou os corpos hídricos da Bacia do Rio Tibagi, incluindo todos os rios do município de Ponta Grossa (exceto o Arroio Ronda), como rios de classe 2 desde 1997, em conformidade com os critérios estabelecidos pelo CONAMA 357/05. A classificação adequada dos corpos hídricos é essencial para a gestão eficiente dos recursos hídricos e a preservação ambiental.

Com base nos dados de MTR e MTD, é possível estimar a fração particulada (MPart) dos íons metálicos investigados. Em geral, observa-se que os analitos apresentam uma maior proporção na fração dissolvida, representando 55% para Cd, 71% para Cr e 74% para Cu em relação ao teor de MTR. A fração particulada para Cd, Cr e Cu corresponde a 45%, 29% e

26% do teor total recuperável, respectivamente. Esses resultados sugerem que as espécies metálicas podem permanecer por mais tempo na coluna de água, interagindo com a biota aquática. É crucial também compreender a labilidade dessas espécies.

As concentrações lábeis (biodisponíveis) foram determinadas utilizando dispositivos DGT *homemade* e foram inferiores a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Com base nos dados de labilidade das espécies metálicas, foi possível estimar a predominância de formas complexadas na fração dissolvida. A especiação dos metais traço no ponto 2 de coleta do Rio Cará-Cará é apresentada na Figura 25, fornecendo uma visão detalhada das formas químicas predominantes nos íons metálicos estudados.

Figura 25 - Distribuição relativa das espécies metálicas entre as formas particulada (MPart) em marrom, complexada na fração dissolvida (ML) em azul e lábil (MLábil) em azul claro determinado para amostra coletada no P2 do Rio Cará-Cará, pH 6,5, 25 °C e tempo de contato de 24h.



Fonte: a autora

Na Figura 25, observa-se que o cádmio apresentou a maior porcentagem na fração particulada (45%) em comparação com os outros elementos, sugerindo uma maior tendência de interação com material particulado que pode sedimentar, removendo assim o elemento da coluna d'água. Além disso, o cádmio apresentou a maior porcentagem de fração lábil (32% do CdTR), indicando que os ligantes orgânicos presentes no Rio Cará-Cará, como a matéria orgânica dissolvida (MOD), possuem menor afinidade por este metal. A análise mostrou que apenas 23% do cádmio total está presente como complexos que não são cineticamente reversíveis durante a difusão no dispositivo DGT. Estudos anteriores, como o de Denney e colaboradores (1999), que utilizaram DGT com Chelex®-100, relataram uma fração lábil de cádmio de aproximadamente 16% em águas naturais de um rio na Austrália. Similarmente, Dakova e seus colegas (2011) encontraram uma razão de 0,6 entre a fração lábil e dissolvida

de cádmio no Golfo de Bourgas, Bulgária, utilizando DGT com hidrogel de poliacrilamida, sugerindo alta labilidade do cádmio em relação à sua complexação por ligantes orgânicos.

Para o cobre no Rio Cará-Cará, verificou-se menor interação com a fração particulada (26% do CuTR), com uma significativa complexação por ligantes orgânicos estáveis (54% do total) e labilidade intermediária (20% do CuTR). Estes resultados estão de acordo com estudos de Dakova e colaboradores (2011), que encontraram uma razão entre a fração lábil e dissolvida de cobre variando de 0,2 a 0,38 no Golfo de Bourgas, indicando alta complexação do cobre por matéria orgânica dissolvida. Diviš (2007), utilizando DGT no Rio Svitva na República Tcheca, constatou que a maior parte do cobre pode estar complexada a ligantes com alta constante de estabilidade, não sendo detectada pelos dispositivos DGT.

O comportamento do cromo no Rio Cará-Cará, mostrado na Figura 25, revela uma percentagem intermediária na fração particulada (29% do total) em comparação com os outros elementos. Além disso, o Cr(III) apresentou uma elevada percentagem da fração complexada (59%), indicando uma forte interação com ligantes orgânicos como a MOD. A fração lábil do Cr(III) foi menor (12%). Vale ressaltar que o uso da resina Chelex-100® no hidrogel ligante garante que as medições feitas com DGT sejam específicas para a forma trivalente do cromo. Embora o cromo tenha mostrado a maior concentração total, sua labilidade foi a menor, refletindo uma forma menos biodisponível. Este fato destaca a importância de avaliar a especiação de contaminantes ambientais e de incorporar este conceito nas legislações ambientais. A técnica DGT se mostra uma ferramenta valiosa e de fácil uso, permitindo a avaliação da especiação metálica através da medição de formas lábeis, capacidade de pré-concentração e aplicação *in situ*.

Para conectar os estudos realizados em águas com a aplicação da técnica DGT na análise de solos, é fundamental destacar a consistência das configurações da fase ligante e difusiva. Esta uniformidade é observada tanto em ambientes aquosos quanto em solos e sedimentos, permitindo uma aplicação versátil e eficaz da técnica. Com base nessa universalidade, foram realizados estudos para investigar a interação de metais em amostras de solo utilizando a técnica DGT.

5.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Os solos da região de Ponta Grossa são predominantemente classificados como Latossolos Vermelhos Distróficos (Mapa de Solos Paraná, 2022). Esses solos são altamente intemperizados e possuem baixa fertilidade natural devido à lixiviação intensa de nutrientes. Eles apresentam uma coloração avermelhada devido à presença de óxidos de ferro e são caracterizados por uma textura argilosa com predominância de minerais cauliníticos. A baixa saturação de bases catiônicas e o alto grau de acidez são características marcantes desses solos, que resultam de um longo processo de intemperismo químico, decompondo significativamente os minerais primários (Machado Sá, 2014).

O termo 'Distrófico' refere-se a solos com baixa saturação de bases, geralmente inferior a 50%, o que indica uma natureza ácida. A saturação por bases é a proporção de cátions básicos (como cálcio, magnésio, potássio e sódio) em relação à capacidade total de troca catiônica (CTC) do solo. Quando a saturação por bases é superior a 50%, esses solos são classificados como 'Eutróficos' (Embrapa, 2018). Em termos químicos, a baixa saturação de bases nos solos distróficos significa que a maioria dos sítios de troca catiônica está ocupada por íons de hidrogênio e alumínio, contribuindo para a acidez do solo.

Para se conhecer as características da amostra de solo coletada nesse estudo, alguns ensaios foram realizados. A granulometria pode ser definida como a distribuição dos tamanhos das partículas que compõem o solo. O conhecimento da distribuição do tamanho das partículas do solo é importante para entender suas propriedades físicas, como permeabilidade, capacidade de retenção de água e comportamento mecânico. A classificação das frações do solo segue a Norma ABNT NBR 7181:2016, conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Classificação física do solo de acordo com a Norma ABNT NBR (NM 248/2003).

Fração do Solo	Tamanho das partículas
Pedregulho	superior 2,0 mm e inferior a 60 mm
Areias	superior a 0,6 mm e inferior a 2,0 mm
Silte	superior 0,002 mm e inferior a 0,6 mm
Argila	inferior a 0,002 mm

Fonte: ABNT, 2003.

A análise granulométrica foi realizada por peneiramento conforme especificado pela Norma ABNT NBR 7181:2016, e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Características granulométricas da amostra de solo coletada em Ponta Grossa, Paraná. A análise foi realizada de acordo com a norma NBR 7181:2016. A tabela apresenta os dados de peneira (mesh), peneira (mm), fração retida, massa retida (g), % retida simples, % retida acumulada e % passante acumulada, fornecendo uma visão detalhada da distribuição granulométrica do solo.

Peneira (mesh)	Peneira (mm)	Fração retida	Massa retida (g)	% retida simples	% retida acumulada	% passante acumulada
¼	6,3	Pedregulho	0	0	0	100
10	2,0	Pedregulho	0,2 ± 0	0,2 ± 0	0,2	99,80
16	1,2	Areia	15,4 ± 0,5	15,4 ± 0,5	15,57	84,43
30	0,6	Areia	24,6 ± 1,5	24,6 ± 1,5	40,2	59,80
50	0,5	Areia	27,3 ± 1,2	27,3 ± 1,2	67,48	32,52
250	0,05	Silte	19,3 ± 0,7	19,3 ± 0,7	86,755	13,25
Fundo	Fundo	Argila	13,2 ± 2,7	13,3 ± 2,7	100	0
TOTAL			100	100		

Fonte: a autora

É possível observar na Tabela 9 que a fração predominante é a areia, com partículas de tamanhos variando entre 15,4 mm e 27,3 mm. A tabela mostra que a areia constitui a maior parte da amostra, com a somatória da % retida de 67,3%. A fração de silte é de 19,3%.

Com relação à fração argila, na Tabela 9 observa-se que a porcentagem de argila identificada foi de 13,3%. Este valor é ligeiramente inferior à faixa descrita pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2011), que define a textura do latossolo vermelho distrófico na região de Ponta Grossa como tendo uma porcentagem de argila variando entre 15% e 20%. Embora a amostra de solo analisada tenha uma porcentagem de argila abaixo dessa faixa, ela ainda é compatível com a ideia de que o solo possui características de um latossolo vermelho distrófico, que normalmente apresenta uma "textura média leve".

A partir da classificação da Tabela 9, o solo apresenta características de uma textura média leve, e não é estritamente arenoso. Solos com textura média leve têm uma proporção equilibrada de areia, silte e argila, proporcionando uma boa capacidade de drenagem e alguma retenção de água e nutrientes. Essa textura pode influenciar a disponibilidade e mobilidade das espécies metálicas no solo, permitindo uma certa retenção e interação com os metais, mas com uma menor capacidade de troca catiônica em comparação com solos mais argilosos.

Solos com textura média leve, como o analisado, tendem a ter uma capacidade moderada de retenção de água e nutrientes, o que pode resultar em uma menor lixiviação dos metais comparado a solos arenosos puros, mas ainda inferior em retenção em comparação com solos argilosos. Essa textura pode, portanto, impactar a forma como as espécies metálicas interagem e se dispersam no ambiente (Embrapa, 2011).

Após a análise granulométrica do solo, que revelou uma textura média leve predominante, é crucial compreender como esses atributos físicos influenciam as características químicas do solo. A textura do solo impacta diretamente a capacidade de retenção e disponibilidade de nutrientes, bem como a interação com espécies metálicas. Para uma caracterização completa, é essencial avaliar também os atributos químicos do solo, que fornecem uma visão sobre sua fertilidade e capacidade de troca de nutrientes.

A Tabela 10 apresenta os principais atributos químicos do solo analisado, fornecendo uma visão detalhada sobre o pH, a matéria orgânica, a acidez trocável, os principais cátions presentes, a capacidade de troca catiônica (CTC) e a saturação por bases (V%). Estes parâmetros são fundamentais para entender a fertilidade do solo e sua capacidade de suportar o crescimento de plantas, além de fornecer informações sobre a interação do solo com as espécies metálicas presentes.

Tabela 10 - Atributos Químicos dos Solo.

pH	Matéria Orgânica (%)	H ⁺ + Al ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	K ⁺	CTC efetiva	V
KCl		----- (cmol _c dm ⁻³) -----					(%)
5,44	1,69	5,01	2,0	4,85x10 ⁻⁵	1,16	8,16	38,66
±	±	±	±	±	±	±	±
0,21	0,03	0	0	0	0,02	0,02	0,19

Fonte: a autora.

De acordo com a tabela 10, o pH do solo medido em KCl foi de $5,44 \pm 0,21$, indicando uma acidez moderada, característica comum de solos tropicais. Esse nível de acidez pode influenciar a disponibilidade de nutrientes e a solubilidade de espécies metálicas, impactando a fertilidade do solo. É amplamente reconhecido que os solos de regiões tropicais são caracteristicamente ácidos e possuem reservas nutricionais limitadas (Briedis, 2012).

A matéria orgânica, com um valor de $1,69 \pm 0,03\%$, é relativamente baixa, refletindo a tendência dos solos tropicais em apresentar baixos teores desse componente crucial para a fertilidade e a estrutura do solo. A matéria orgânica é responsável por melhorar a capacidade de troca catiônica (CTC) e a retenção de nutrientes.

Zanão Junior e colaboradores (2010) também observaram baixos teores de matéria orgânica em um Latossolo Vermelho distrófico típico em Uberlândia-MG, com uma média de 1,67% na camada de 0-10 cm e de 1,51% na camada de 10-20 cm. Em solos tropicais e

subtropicais, a matéria orgânica é responsável por 75 a 90% da capacidade de troca catiônica (CTC) do solo (Bortoluzzi, 2009).

A acidez trocável, medida como $H^+ + Al^+$, foi de $5,01 \pm 0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, o que sugere uma acidez significativa que pode afetar a disponibilidade de nutrientes essenciais. As concentrações de cálcio e magnésio foram de $2,0 \pm 0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ e $4,85 \times 10^{-5} \pm 0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectivamente, indicando possíveis deficiências desses cátions importantes para a estrutura e a fertilidade do solo. A concentração de potássio foi de $1,16 \pm 0,02 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, que pode ser suficiente para algumas culturas, mas ainda pode ser considerada baixa em termos gerais (Embrapa, 2011).

A capacidade de troca catiônica efetiva do solo foi de $8,16 \pm 0,02 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, sugerindo uma capacidade reduzida de retenção e fornecimento de cátions essenciais. A saturação por bases (V%) foi de $38,66 \pm 0,19\%$, indicando uma baixa proporção de cátions base na CTC, o que reflete uma fertilidade do solo comprometida.

A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) é uma medida crucial da fertilidade do solo, pois indica a capacidade do solo de reter e fornecer nutrientes essenciais para as plantas (Cavalcante, 2007). A CTC é diretamente dependente das cargas negativas presentes nos coloides do solo, que atraem cátions (elementos de carga positiva) como Al^{3+} , H^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} (Cavalcante, 2007). No contexto específico da região de Ponta Grossa, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2011) identificou uma Capacidade de Troca de Cátions (CTC) média de $6,65 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Adicionalmente, Demarch (2014) determinou um valor de $10,73 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para a CTC na mesma região, com um pH de 4,51. Estes resultados estão em conformidade com a faixa encontrada na literatura, apresentando uma baixa CTC.

Os solos podem ser classificados de acordo com a saturação por bases. Solos eutróficos, que são considerados férteis, apresentam um V% maior ou igual a 50%. Por outro lado, solos distróficos, que são menos férteis, apresentam um V% menor que 50% (Embrapa, 2011). Um valor baixo de V% indica a presença de pequenas quantidades de cátions, como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , saturando as cargas negativas dos coloides, como o solo de estudo nesse trabalho.

Esses resultados mostram que o solo analisado possui características químicas que corroboram a textura média leve identificada anteriormente. A combinação de uma baixa

capacidade de retenção de nutrientes, acidez elevada e teores reduzidos de cálcio e magnésio sugere um solo com limitações significativas para a agricultura.

Embora a labilidade das espécies metálicas seja avaliada usando a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT), a caracterização do solo é fundamental para fornecer um contexto completo sobre a presença e o comportamento desses metais. A Fluorescência de Raios-X (XRF) foi utilizada para analisar a composição elementar do solo, fornecendo dados sobre as concentrações de diversos metais e elementos. Esses dados são essenciais para entender a matriz do solo e como ela pode influenciar a labilidade dos metais.

A Tabela 11 apresenta os resultados da análise por FRX, que ajudam a estabelecer a concentração de metais no solo. Esses resultados são importantes porque fornecem uma visão geral das quantidades absolutas de metais presentes, o que, quando combinado com os dados obtidos pelo DGT, permite uma compreensão mais completa da interação entre os metais e o solo, e como esses metais podem se comportar e estar disponíveis para as plantas.

Portanto, a análise por FRX oferece uma base sólida para interpretar os resultados de labilidade dos metais, ajudando a correlacionar a quantidade de metal presente no solo com a sua disponibilidade e mobilidade, conforme medida pelo DGT.

Tabela 11 - Dados de Fluorescência de Raios-X em porcentagem ou em partes por milhão, dependendo da concentração do óxido, para a amostra de solo estudada.

%	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	Ag ₂ O
	0,27	20,92	25,59	0,15	7,86	0,12	1,42	1,42	0,10
mg g ⁻¹	SO ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	Co ₃ O ₄	NiO	CuO	ZnO	Rb ₂ O	SrO
	549,9	135,7	287,2	310,2	26,4	81,6	50,3	29	18,1
mg g ⁻¹	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	PbO					
	724,4	32,5	91,9	90,1					

Fonte: a autora

Os resultados da análise química do solo de Ponta Grossa, Paraná, indicam a presença predominante dos óxidos de Si, Al, Fe, Ti e Ca, refletindo a composição mineralógica predominante do solo. Os principais óxidos identificados são: SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, cuja descrição e implicações são discutidas a seguir.

Com uma concentração de 25,59%, o SiO₂ é o óxido mais abundante no solo analisado. O SiO₂, ou sílica, é um componente essencial dos minerais de quartzo presentes em muitos tipos de solo. Sua alta concentração é característica de solos arenosos e indica a

presença significativa de minerais de quartzo. A elevada quantidade de SiO_2 sugere que o solo possui uma grande proporção de areia, corroborando com os dados da análise granulométrica anterior que indicaram uma fração de areia predominante. Em solos, a sílica é importante para a estrutura do solo e influencia a capacidade de retenção de água e nutrientes, além de afetar a fertilidade e a textura do solo (Greger, 2018).

Com uma concentração de 20,92%, o Al_2O_3 é o segundo óxido mais abundante. O alumínio é um componente principal dos minerais argilosos, e sua presença em grandes quantidades é comum em solos tropicais e subtropicais. O alto teor de Al_2O_3 indica uma alta quantidade de minerais argilosos, que pode estar relacionada com a acidez do solo. O alumínio pode influenciar a disponibilidade de outros nutrientes e a atividade biológica no solo, além de impactar a fertilidade. A concentração elevada de Al_2O_3 pode ser uma característica típica de latossolos, como o encontrado na região de Ponta Grossa, que frequentemente exhibe altos níveis de alumínio devido à intensa intemperização (Abreu, 2003).

A concentração de 7,86% de Fe_2O_3 no solo reflete uma quantidade considerável de ferro. O óxido de ferro é um indicador da presença de minerais ferruginosos, que são comuns em solos tropicais e subtropicais. O ferro é um nutriente essencial para as plantas e também está relacionado com a coloração do solo. Níveis elevados de Fe_2O_3 podem influenciar a capacidade do solo em reter e fornecer nutrientes e podem estar associados com a formação de colorações avermelhadas no solo, o que é característico de latossolos e outros tipos de solos tropicais (Araújo, 2017).

Dados concordantes com Gonçalves e colaboradores (2008) que encontraram predominantemente óxidos de Al, Si, Fe e Ti em ordem decrescente em um Latossolo Vermelho distrófico de Ponta Grossa, PR.

Esses óxidos predominantes destacam a mineralogia do solo, evidenciando uma composição rica em sílica e alumínio, com uma presença significativa de ferro. Essa composição mineralógica afeta a textura do solo, sua capacidade de retenção de água e nutrientes, e suas propriedades químicas e físicas. A elevada concentração de SiO_2 , por exemplo, é consistente com a alta proporção de areia observada na análise granulométrica, enquanto os níveis de Al_2O_3 e Fe_2O_3 indicam a presença de minerais argilosos e ferruginosos, comuns em solos da região tropical e subtropical.

Essas características mineralógicas são importantes para a compreensão da capacidade do solo em interagir com metais e nutrientes, o que é fundamental para avaliar sua

fertilidade e o comportamento dos elementos metálicos em estudos de labilidade, como os realizados com a técnica de DGT.

A mobilidade e a biodisponibilidade das espécies metálicas no solo são controlados pelas reações de adsorção/dessorção, precipitação, complexação. E isso depende de vários fatores, tais como os teores de argila, a matéria orgânica, os óxidos de Fe, de Al e de Mn, o pH, e a constituição mineralógica do solo. Na fração argila, os óxidos e os grupos funcionais da matéria orgânica são as superfícies reativas mais importantes. A matéria orgânica do solo liga-se fortemente aos íons metálicos por meio da formação de complexos envolvendo vários grupos funcionais das substâncias húmicas. Na retenção do cobre, a matéria orgânica constitui um dos principais atributos, sendo que o alto grau de seletividade entre ela e o Cu se deve à formação de complexos de esfera interna, resultante de adsorção específica (Guilherme; Anderson, 1998). O Cd pode ser adsorvido pelo solo por meio de forças eletrostáticas simples ou pode estar intimamente associado a óxidos, a carbonatos e à matéria orgânica (Andersen *et al.*, 2002), com o intuito da melhor compreensão do comportamento das espécies metálicas no solo, realizou-se essa caracterização física, química e mineralógica do solo coletado em Ponta Grossa, próximo ao Rio Cará-Cará.

5.7 AVALIAÇÃO DA LABILIDADE DE Cu E Cd EM SOLO DA REGIÃO DO RIO CARÁ-CARÁ ATRAVÉS DA DETERMINAÇÃO PSEUDOTOTAL, DA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO NA ÁGUA INTERSTICIAL E APLICAÇÃO DE DISPOSITIVOS DGT *HOMEMADE*

A determinação de espécies metálicas em amostras de solo por técnicas espectrométricas exige procedimentos de pré-tratamento específicos para garantir a precisão e a exatidão dos resultados (Pan, 2020). Os métodos de pré-tratamento incluem a digestão ácida, que pode ser realizada através de diferentes técnicas, como a digestão em bloco digestor, a digestão em micro-ondas e a digestão seca. Cada método apresenta suas vantagens e desvantagens. A digestão em bloco digestor oferece uma maior capacidade de processamento simultâneo de amostras, porém pode ter uma taxa de recuperação de elementos menos eficiente devido à temperatura relativamente baixa e ao tempo prolongado de digestão. A digestão em micro-ondas proporciona uma digestão mais rápida e eficiente devido ao controle preciso da temperatura e pressão, aumentando a taxa de recuperação de elementos; no entanto, o custo dos equipamentos e a manutenção podem ser elevados. A digestão seca,

usada principalmente para amostras que contêm alta matéria orgânica, envolve a queima da amostra a altas temperaturas antes da digestão ácida, mas pode levar à perda de elementos voláteis (Minkina, 2018; Yi, 2018; Pan, 2020).

Para padronizar esses procedimentos, as agências ambientais estabeleceram diretrizes específicas. O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, estabelece normas para a gestão de áreas contaminadas. Esta resolução padronizou a utilização dos métodos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) para a digestão de amostras de solo. Os métodos recomendados são o U.S. EPA 3050 e 3051, ou suas atualizações. O método 3050 envolve a digestão ácida em bloco digestor utilizando uma combinação de ácidos nítrico, clorídrico e peróxido de hidrogênio. Este método é adequado para a determinação de metais em solos e sedimentos, oferecendo uma boa recuperação para a maioria dos metais traço, exceto aqueles em formas fortemente ligadas à matriz mineral. Já o método 3051 utiliza a digestão em micro-ondas com ácidos nítrico e fluorídrico, proporcionando uma extração mais eficiente para metais potencialmente tóxicos em algumas classes de solos. É especialmente útil para amostras que requerem uma digestão completa e rápida.

Neste trabalho, optou-se por utilizar o método USEPA 3050b para a abertura da amostra de solo. As concentrações extraíveis dos íons metálicos Cu e Cd, também chamadas de pseudototais, foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (AAS). A determinação pseudototal é assim denominada porque não extrai a totalidade dos metais presentes no solo, apenas as frações mais disponíveis, excluindo aquelas fortemente ligadas à matriz mineral. Este método é adequado para estudos de labilidade e biodisponibilidade, uma vez que foca nas formas de metais que são mais propensas à mobilização e disponibilidade ambiental.

Embora o método U.S. EPA 3051A, possa ser mais eficiente na extração de certos metais potencialmente tóxicos em algumas classes de solos, a escolha do Método 3050b está alinhada com as diretrizes regulatórias brasileiras. Além disso, a eficácia de um método de digestão pode variar dependendo de vários fatores, incluindo o tipo de solo e os elementos de interesse. Portanto, a escolha do Método 3050b oferece uma abordagem padronizada e regulamentada para a análise de amostras de solo no contexto brasileiro.

A Tabela 12 apresenta as concentrações pseudototais de Cd e Cu determinadas por AAS usando o método USEPA 3050b da amostra de solo do Rio Cará-Cará. As concentrações

de Cr não foram determinadas neste estudo devido a problemas técnicos com o equipamento, que comprometeram a acurácia das medições.

Tabela 12 - Concentração pseudototais das espécies metálicas de Cobre e Cádmio no solo da região do Rio Cará-Cará em Ponta Grossa, PR.

Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)
$0,053 \pm 0,27$	$20,25 \pm 0,77$

Fonte: a autora

Os resultados para a concentração pseudototal de Cd e Cu foram, respectivamente, $0,053 \pm 0,27 \mu\text{g g}^{-1}$ e $20,25 \pm 0,77 \mu\text{g g}^{-1}$. Esses valores estão dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, conforme a Resolução 420/2009 do CONAMA como mostra a Tabela 13.

Tabela 13 - Valores orientados para solo no Brasil em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco de solo.

	Prevenção	Investigação		
		Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio	1,3	3	8	20
Cobre	60	200	400	600

Fonte: CONAMA, 2009

Em comparação com a literatura, a concentração de cobre está de acordo com estudos realizados em solos similares. Por exemplo, Sun e colaboradores (2018) avaliaram a remobilização de cobre em solos ribeirinhos na China, encontrando concentrações variando entre $17,57$ e $66,84 \mu\text{g g}^{-1}$, com uma média de $33,51 \mu\text{g g}^{-1}$. Apesar das condições ambientais diferentes entre os solos brasileiros e chineses, os valores encontrados em nosso estudo são comparáveis aos menores valores observados na China, que possuem limites máximos permitidos para cobre entre $22,6$ e $23,6 \mu\text{g g}^{-1}$ em diferentes regiões.

No Brasil, estudos como o de Vendrame e colaboradores (2007) determinaram teores totais de Cu em 54 amostras de Latossolo Vermelho sob pastagens no Cerrado, encontrando uma média de $28,76 \mu\text{g g}^{-1}$ para a fração pseudototal, similar ao presente estudo. Moreira (2003) encontrou valores de concentração de cobre pseudototal entre $26,8$ e $27,5 \mu\text{g g}^{-1}$ para solos da região de Ponta Grossa. Resultados apresentados nesse trabalho para o cobre estão em linha com esses estudos, indicando uma similaridade nas concentrações de cobre pseudototal em diferentes solos brasileiros. Em um trabalho do mesmo grupo, onde a presente pesquisa foi desenvolvida, Bueno (2024) avaliou a extração de alumínio, cromo, cobalto,

cobre, cádmio, chumbo e zinco, através de quatro metodologias de extração sequencial distintas, utilizando o solo de Ponta Grossa e obteve valores dos teores pseudototais de $0,06 \pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ para cádmio e $20 \pm 1,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para cobre, os resultados de ambos os trabalhos foram bastante similares.

A concentração de cádmio encontrada no presente estudo ($0,053 \pm 0,27 \mu\text{g g}^{-1}$) é bastante baixa. Estudos como o de Piechontcoski e Inglez (2019) encontraram teores pseudototais de cádmio abaixo do limite de detecção em amostras de solo da mata nativa na região de Ponta Grossa, indicando a baixa presença deste metal na região.

Na pesquisa conduzida por Santos e Alleoni (2013) realizou-se a determinação dos níveis naturais e valores de referência para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn em amostras da camada superficial (0–20 cm) de 19 solos representativos dos estados de Mato Grosso e Rondônia, na fronteira agrícola do Brasil, os níveis naturais dessas espécies também ficaram abaixo do estabelecido pela legislação brasileira, contudo, a discussão dos resultados destacou a importância de estabelecer valores de referência para cada estado ou para cada tipo de solo, levando em conta a diversidade geomorfológica, pedológica e geológica da região em estudo. Isso sugere que a biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos pode variar significativamente dependendo das condições específicas do solo.

Na segunda parte da análise, foi realizada a determinação da concentração de metais na água intersticial do solo. A água intersticial, ou água dos poros, é a fração líquida presente entre as partículas do solo, onde os metais podem estar dissolvidos. Esta fração é crucial para avaliar a biodisponibilidade de metais, pois representa a porção dos metais que está diretamente disponível para plantas e microrganismos. A quantificação da água presente nos poros do solo foi realizada conforme o método proposto por Zhao (2006), Qiu *et al.* (2012) e Senila (2022). Após um período de 24 horas, durante o qual a amostra de solo foi equilibrada com 100% de sua capacidade máxima de retenção de água, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 20 minutos. Os sobrenadantes foram então filtrados usando membrana de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ para a medição da concentração de Cd e Cu na água dos poros do solo por FAAS. Os resultados para as concentrações de Cd e Cu na água intersticial estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Concentração das espécies metálicas de Cobre e Cádmio na água intersticial do solo da região do Rio Cará-Cará em Ponta Grossa, PR.

Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)
$48 \pm 3,60$	$28,44 \pm 0,59$

Fonte: a autora

As concentrações determinadas foram $48 \pm 3,60 \mu\text{g L}^{-1}$ e $28,44 \pm 0,59 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Transformando essas concentrações para a unidade ng g^{-1} para facilitar a comparação com a concentração pseudototal, obteve-se valores de $20,80 \text{ ng g}^{-1}$ para Cd e $12,32 \text{ ng g}^{-1}$ para Cu. Comparando esses valores com as concentrações pseudototais, que foram de $0,053 \pm 0,27 \mu\text{g g}^{-1}$ (53 ng g^{-1}) para Cd e $20,25 \pm 0,77 \mu\text{g g}^{-1}$ ($0,02 \text{ ng g}^{-1}$) para Cu, encontrou-se que a porcentagem do pseudototal que está na fase líquida do solo é de 39,24% para Cd e apenas 0,06% para Cu.

Essa diferença na distribuição dos metais entre as fases sólida e líquida do solo indica que o Cd possui uma maior mobilidade e biodisponibilidade no solo estudado, enquanto o Cu está predominantemente ligado à matriz sólida do solo, sendo menos disponível na fase líquida. Esses resultados são consistentes com a literatura que sugere que o Cd, devido à sua menor afinidade com os componentes do solo, tende a estar mais presente na fase líquida e, portanto, mais biodisponível. Em contrapartida, o Cu, conhecido por formar complexos mais estáveis com matéria orgânica e minerais do solo, mostra uma menor proporção na fase líquida, refletindo sua menor mobilidade.

A importância de determinar a fração biodisponível de metais é reforçada pela técnica DGT, que permite uma avaliação mais precisa da mobilidade e da disponibilidade de íons metálicos em comparação com a concentração total ou pseudototal. A técnica DGT é fundamental para entender como os metais podem se comportar em condições naturais e para prever seu impacto ambiental potencial.

Neste contexto, o parâmetro R é utilizado para quantificar a relação entre a concentração de íons medida pelo DGT e a concentração desses íons na fase líquida do solo. A razão R oferece informações sobre a eficiência do solo em liberar íons metálicos para a solução, indicando a capacidade de adsorção e a disponibilidade real desses metais para processos biológicos e ambientais.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para C_{sol} , C_{DGT} e o parâmetro R para Cádmio e Cobre. Esses dados são essenciais para interpretar a biodisponibilidade dos metais e entender a dinâmica de reabastecimento de íons no solo, fornecendo uma visão mais detalhada e prática sobre o comportamento dos metais no ambiente.

Tabela 15 - Concentrações das espécies metálicas na C_{DGT} , C_{sol} e a relação entre as duas concentrações através do R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R < 1$) para solos in natura da região de Ponta Grossa, PR.

	Concentração na fase líquida do solo (C_{sol}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração Biodisponível estimada pelo DGT (C_{DGT}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R
Cádmio	$48 \pm 3,60$	$12,87 \pm 0,95$	0,27
Cobre	$28,44 \pm 0,59$	$6,09 \pm 0,51$	0,21

Fonte: a autora.

Na terceira etapa da análise, foi realizada a determinação das concentrações de Cádmio e Cobre na fase extraível pelo método DGT. Os resultados obtidos foram $12,87 \pm 0,95 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cádmio e $6,09 \pm 0,51 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cobre. Para facilitar a comparação com os resultados da fase líquida do solo e com a fração pseudototal, as concentrações obtidas foram convertidas para nanogramas por grama (ng g^{-1}). Assim, as concentrações foram ajustadas para $5,58 \text{ ng g}^{-1}$ para Cádmio e $3,10 \text{ ng g}^{-1}$ para Cobre.

Comparando com a concentração na fase líquida do solo, que foi de $20,80 \text{ ng g}^{-1}$ para Cádmio e $12,32 \text{ ng g}^{-1}$ para Cobre, a porcentagem de Cádmio biodisponível na fase líquida do solo é de aproximadamente 61,8%. Para Cobre, a porcentagem biodisponível na fase líquida é de cerca de 24,5%. Estes valores são calculados com base na relação entre a concentração do metal medida pelo DGT e a concentração do metal na fase líquida do solo.

Além disso, ao comparar com a fração pseudototal, a porcentagem de Cádmio biodisponível em relação ao pseudototal é de aproximadamente 10,53%. Para Cobre, a fração biodisponível é de apenas 0,01%. Estes resultados evidenciam que uma proporção significativa do Cádmio é biodisponível, enquanto a biodisponibilidade do Cobre é muito menor, indicando diferenças na mobilidade e na disponibilidade desses metais no solo.

É importante salientar que mesmo que a concentração de Cobre na fração pseudototal seja em torno de 50 vezes maior que a concentração pseudototal de Cádmio no solo natural da região de Ponta Grossa, Paraná, a fração biodisponível de Cádmio é muito superior (10,53%) do que a encontrada para Cobre (0,01%), fator esse que comprova a maior biodisponibilidade de cádmio nesse solo em estudo.

Estudos de Dočekalová (2015), mostram que a concentração pseudototal de Cádmio no solo da República Tcheca foi de $49 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$, já a C_{sol} $0,9 \pm 0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ e o C_{DGT} obtido foi de $0,015 \pm 0,003 \mu\text{g kg}^{-1}$ obtendo uma porcentagem biodisponível nesse solo de 0,03% e em relação ao Cobre obteve uma concentração pseudototal de $7 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$, para a C_{sol} 0,008

$\pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ e $C_{\text{DGT}} 0,003 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ alcançando uma porcentagem biodisponível de 0,04% de Cobre nesse solo. Esse estudo comprovou que apesar da concentração biodisponível ser baixa no solo em questão, assim como no solo de Ponta Grossa, a correlação entre a concentração encontrada pelo dispositivo DGT e o que foi encontrado em plantas de rabanete cultivadas nesse solo foi de 99,4% para Cádmio e 99,8% para Cobre.

O valor mais alto da razão R para o cádmio (0,27) do que para o cobre (0,21) confirmou que o cádmio era mais móvel no solo natural, obtendo maiores valores na fase líquida e pelo DGT.

Esses valores refletem que, durante o período em que o DGT foi exposto ao solo, houve alguma reposição de íons metálicos da fase sólida para a fase líquida, mas a taxa de reposição não foi suficiente para manter a concentração de íons na fase líquida do solo próxima à inicial.

Os valores para o cobre indicaram que apenas uma parte das espécies de cobre na fase líquida do solo foi aparentemente obtida através da técnica DGT que confirmou ligação mais forte do cobre à fase sólida do solo. Correspondeu aos resultados relatados por Korcak e Fanning (1985).

Esses valores ficaram próximos aos valores encontrados por Sun e colaboradores (2018), onde C_{sol} para Cu em solos variaram de 10,10 a $47,78 \mu\text{g L}^{-1}$ com concentração média de $21,44 \mu\text{g L}^{-1}$, que foi notavelmente superior ao de C_{DGT} ($0,92\text{--}4,78 \mu\text{g L}^{-1}$).

Os valores encontrados nesse trabalho e relação ao Cádmio, também ficaram próximos de outros trabalhos realizados em solos pouco poluídos, como Ridošková e colegas (2017) que obtiveram um valor para C_{DGT} de $8,840 \pm 0,41 \mu\text{g L}^{-1}$ em solos considerados pouco poluídos da segunda maior cidade da República Tcheca e Senila (2022) que obteve valores de C_{DGT} de $10,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em solos agrícolas pouco contaminados no noroeste da Romênia.

No estudo feito por Dočekalová (2015), os valores de $R = C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$ para Cádmio ficaram em 0,25 e 0,11 para Cobre, com resultados similares a esse trabalho no que diz respeito ao Cádmio, que indica que somente uma parte da espécie metálica da fase líquida do solo está biodisponível.

Os valores encontrados no solo natural da cidade de Ponta Grossa, indicaram que tanto o cobre quanto o cádmio encontram-se pouco biodisponíveis, isso pode ser ao fato que em solos tropicais, onde predomina mineralogia oxídica (principalmente Fe, Al e Mn) como

pode-se ver pelo FRX do solo em questão (Tabela 11) há grande potencial na adsorção de íons metálicos (Alloway, 2013).

Outro ponto importante foi argumentado por Dumat e colaboradores (2006), onde a presença de grupamentos funcionais da matéria orgânica do solo pode complexar metais traço presentes na fase líquida do solo, e desta forma diminuir a toxicidade de poluentes. Assim, o carbono orgânico dissolvido interage com os metais via compostos de baixo peso molecular (polifenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos cítrico, oxálico e málico) e os de alto peso molecular (ácidos fúlvicos e húmicos), sendo alguns mais efetivos que outros na adsorção. E o comportamento da matéria orgânica do solo em relação aos metais traço depende de características de tamanho molecular, massa molar, estrutura e características de solubilidade, das condições de pH, podendo solubilizar ou imobilizar metais traço e sua eficiência depende principalmente de sua forma coloidal (Kyziol, 2006).

Entre essas propriedades, o pH está entre as que mais afetam a distribuição química, mobilidade e disponibilidade de metais traço no solo, pois o aumento de pH resulta no aumento da CTC pela desprotonação dos grupamentos ácidos da matéria orgânica e da superfície dos óxidos, na formação de hidróxidos, carbonatos e fosfatos insolúveis com os metais traço e na complexação mais efetiva pela matéria orgânica (Kabata-Pendias, 1995).

No que se refere a este tópico, Alleoni e colaboradores (2005) encontraram altas correlações positivas para o Cu e Cd com os óxidos de Fe e Al em horizontes B de Latossolos, indicando assim a baixa mobilidade dos metais nestes solos.

McBride e colaboradores (1998) notaram que, em solos ácidos é mais provável que a atividade do íon Cu(II) em solução seja limitado pelo conteúdo de compostos orgânicos do que pela concentração de óxido de ferro.

Arias (2004) estudou a distribuição, adsorção-dessorção, a dinâmica e o transporte de cobre em solos ácidos da região da Espanha e encontrou correlações significativas entre Cobre e matéria orgânica e óxidos de Ferro em solos ácidos, como encontrado no presente trabalho, em concentrações de em média $100 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cobre no solo. Apesar dos altos teores de cobre, esses solos demonstraram uma capacidade notável para adsorver o cobre, e essa adsorção foi efetivamente irreversível, demonstrando pouca disponibilidade do cobre livre.

Tandy e colaboradores (2011), Degryse e colaboradores (2012), Wang e colaboradores (2016) e Yao e colaboradores (2016) relataram que o método DGT previu a capacidade de resposta da biodisponibilidade de Cd em solos complexos contaminados.

Concluíram que a técnica DGT é um substituto físico para a absorção pelas plantas, oferecendo assim a possibilidade de um procedimento de teste simples para medição de metais biodisponíveis no solo. Alguns estudos compararam concentração de Cu com concentrações medidas por DGT, bem como outros potenciais preditores (Tella *et al.*, 2016). Por exemplo, (Sun *et al.*, 2010) examinaram o teor total de concentração de Cu e na fase líquida do solo. Neste estudo foi demonstrado que existem fortes correlações entre DGT e concentrações em plantas em uma ampla faixa do solo para absorção de Cu pelas plantas.

Em relação à dinâmica dos metais no solo natural da região do rio Cará-Cará, é importante destacar que, embora a concentração pseudototal de Cádmio seja significativamente menor do que a de Cobre, a biodisponibilidade do Cádmio tende a ser superior. Isso ocorre apesar da concentração de Cádmio estar abaixo dos limites estabelecidos pela legislação. O Cádmio é um oligoelemento não essencial, e reconhecido por sua toxicidade e potencial bioacumulativo, capaz de provocar sérios danos à biota (Silva, 2021). É um fato de destaque que o Cádmio apresenta alta mobilidade, na fase líquida do solo, a presença do Cádmio (Cd) é predominantemente na forma iônica Cd(II), representando aproximadamente 55 a 90% do total. A especificação deste elemento no solo é fortemente influenciada pelo pH, um fator determinante que pode regular a complexação do metal pela matéria orgânica presente no solo, consequentemente modulando sua forma iônica (Kabata-Pendias, 2007).

Em contrapartida, o Cobre apesar de ter o teor pseudototal mais alto que o Cádmio, tem sua disponibilidade reduzida em virtude do pH ácido do solo em questão, e da presença de grandes colóides de Fe e Al e pela matéria orgânica (Kabata-Pendias, 2007).

Portanto, mesmo em concentrações que cumprem os padrões regulatórios, a presença biodisponível de Cádmio no solo deve ser considerada com cautela devido ao seu potencial impacto ecológico e à saúde humana (Magna *et al.*, 2013; Silva, 2021).

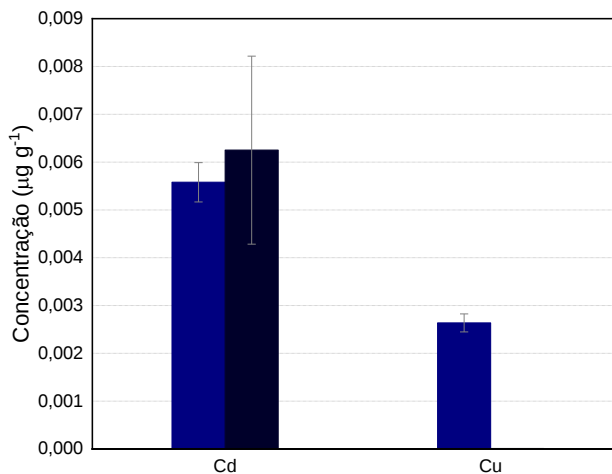
Essas informações tornam a técnica DGT, promissora para avaliar a disponibilidade de metais em solos. A aplicação da técnica DGT pode ser vista como um complemento valioso. Por meio da DGT, os metais biodisponíveis podem ser quantificados de forma eficiente, oferecendo uma abordagem simples e direta para avaliar a disponibilidade desses elementos para as plantas.

Em um estudo publicado por Wen e colaboradores (2023), realizou-se estudos em amostras de culturas de arroz e folhas de chá juntamente com amostras de solo de 61 locais de áreas contaminadas com Cd em regiões da província de Anhui, China e os métodos

convencionais de extração química foram inadequados para avaliar a biodisponibilidade de Cd nos solos. A fração extraível de MgCl_2 (F1 de extração sequencial) não mostrou correlação significativa com o teor de Cd nos grãos de arroz e folhas de chá. Neste estudo, a concentração de Cd medida pelo DGT (C_{DGT}) exibiu uma correlação positiva com o teor de Cd em grãos de arroz ($r = 0,61$) e folhas de chá ($r = 0,66$). Este resultado ressalta a eficácia do DGT para fornecer uma estimativa mais precisa da biodisponibilidade de Cádmio, em comparação com métodos de extração convencionais.

Para uma comparação adicional, consideramos o estudo realizado por Bueno (2024), que avaliou a extração de diversos metais, incluindo Cádmio e Cobre, através de quatro metodologias de extração sequencial distintas em solo da região de Ponta Grossa - PR. O trabalho de Bueno demonstrou variações significativas nas frações biodisponíveis dos metais, dependendo da metodologia de extração utilizada. A análise comparativa entre os resultados obtidos pelo DGT e pelas metodologias de extração sequencial está ilustrada na Figura 26.

Figura 26 - Biosponibilidade de Cd e Cu em solo natural da região de Ponta Grossa, PR, através do método de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) em azul claro e através de procedimento de extração sequencial, pelo método proposto por Tessier (1979), em azul escuro



Fonte: a autora.

Podemos observar, através da Figura 26, que, para o Cádmio, os valores obtidos pela técnica DGT e pela extração sequencial da fração biodisponível foram muito próximos: $0,0056 \mu\text{g g}^{-1}$ para o DGT e $0,0062 \mu\text{g g}^{-1}$ para a extração sequencial. Em contraste, para o Cobre, a técnica DGT forneceu um valor de $0,0026 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto a extração sequencial não conseguiu quantificar o cobre biodisponível.

Diversos métodos têm sido empregados para determinar a biodisponibilidade de metais e entender sua ecotoxicidade. A técnica DGT é baseada na difusão, permitindo a medição direta das espécies lábeis. Em contraste, métodos de extração sequencial geralmente se baseiam em diferentes mecanismos de extração, como troca iônica ou dissolução de formas específicas dos metais.

Por exemplo, a extração com $MgCl_2$, um método comumente utilizado, é eficaz para metais traço na maioria dos solos. No entanto, este método pode superestimar a biodisponibilidade ao extrair parcialmente os metais ligados ao carbono orgânico dissolvido, conforme observado por Brand (2009) e Pereira (2018).

Dai e colaboradores (2017) avaliaram a capacidade do DGT para prever a biodisponibilidade de cádmio comparado a outros métodos tradicionais de extração química. Eles evidenciaram que o DGT teve a melhor precisão na previsão da biodisponibilidade de Cd, seguido por métodos como determinação na fase líquida do solo, EDTA, HAc, $MgCl_2$ e o método pseudototal. Esses resultados indicam que os processos dominantes de fornecimento de metais em solos são a difusão e a liberação de formas lábeis.

Além disso, a redução local na concentração da fase líquida do solo pode induzir a dessorção de metais da fase sólida, um fenômeno bem representado pelo modelo do sistema do solo com o DGT. Diferentemente dos métodos tradicionais, que se baseiam em concentrações de equilíbrio relacionadas ao agente de extração, o DGT estabelece um gradiente de concentração na interface solo-amostrador, como descrito por Zhang (2001).

O método da fase líquida do solo extrai formas solúveis em água e algumas formas trocáveis de metais, que são essenciais para a absorção pelas plantas. Os extratores à base de quelantes são eficazes para extrair a maior parte das formas lábeis, mas podem não dissolver as formas não-lábeis. Em solos com altos teores de metais, esses extratores podem ter sua capacidade quelante limitada, conforme observado por Norvell (1984) e O'Connor (1988).

Por outro lado, extratores ácidos podem dissolver minerais de argila e superestimar a concentração lábil ao também dissolver metais associados a carbonatos, como relatado por Ribeiro Filho (2001) e Nogueira (2012). O $MgCl_2$, sendo um extrator de sal neutro, é mais específico para metais trocáveis, mas não extrai formas complexas ou não-lábeis (Hu, 2012).

A técnica pseudototal, por sua vez, mede frações que não estão diretamente disponíveis para as plantas. Portanto, o metal cineticamente lábil na fase sólida desempenha um papel importante na absorção pelas plantas e está incluído na medição do DGT. Os

métodos tradicionais podem não refletir totalmente os processos de fornecimento da fase sólida nos solos e a readsoção de metais durante o processo de extração.

Os resultados anteriores demonstraram a eficácia da técnica de DGT na determinação da fração biodisponível de Cd e Cu em condições normais de solo. Para expandir a compreensão da capacidade do DGT em diferentes cenários, o estudo foi ampliado para incluir a avaliação do potencial da técnica em solos enriquecidos com concentrações crescentes das mesmas espécies metálicas. Esta abordagem visa investigar a eficácia do DGT em condições de contaminação e sua capacidade de refletir com precisão a biodisponibilidade de metais em ambientes de solo com concentrações mais elevadas de metais, o que é crucial para a gestão de solos contaminados e a avaliação de riscos ambientais.

5.8 DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS NAS FRAÇÕES PSEUDOTOTAIS, BIODISPONÍVEIS E DA ÁGUA DOS POROS DAS AMOSTRAS DE SOLO ENRIQUECIDOS POR CÁDMIO E COBRE.

Para avaliar a capacidade da técnica DGT em determinar a fração biodisponível de metais em diferentes condições de contaminação, foram realizados ensaios com solo enriquecido com concentrações crescentes de Cd e Cu. As concentrações adicionadas foram 6,94, 13,88, 24,00 e 36,00 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cd e 30,14, 60,27, 120,56 e 241,12 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Cu.

A concentração pseudototal de Cd e Cu foi inicialmente determinada para cada nível de enriquecimento, conforme consta na tabela 16. A análise do solo enriquecido visa investigar a capacidade do DGT de refletir a biodisponibilidade de metais em solos com altas concentrações, comparando os resultados obtidos com os valores de biodisponibilidade em solos não enriquecidos. Este ensaio é crucial para avaliar a eficácia da técnica DGT em simular condições de alta contaminação e para fornecer uma visão mais abrangente sobre a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais em ambientes contaminados.

Tabela 16 - Concentração adicionada ao solo x Concentração pseudototal das espécies metálicas de Cd e Cu obtidas pelo método 3050B da U.S.EPA (1996) (média $\pm$ desvio padrão, n=2).

	Concentração adicionada ao solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração Pseudototal ($\mu\text{g g}^{-1}$)	% Recuperação
Cádmio	6,94	6,92 $\pm$ 0,08	99,73
	13,88	11,39 $\pm$ 0,39	94,91
	24,00	13,94 $\pm$ 0,61	58,06
	36,00	20,97 $\pm$ 0,52	58,25
Cobre	30,14	5,68 $\pm$ 0,31	18,84
	60,27	42,26 $\pm$ 2,32	70,11
	120,56	103,76 $\pm$ 5,85	86,06
	241,12	173,65 $\pm$ 0,01	72,02

Fonte: a autora

Os teores pseudototais encontrados para o solo enriquecido variaram de 58,05% a 99,73% para o cádmio (Cd) e de 70,11% a 86,06% para o cobre (Cu), conforme ilustrado na Tabela 16. É importante observar que esses valores pseudototais já foram ajustados para descontar os teores presentes no solo natural antes da adição dos metais.

As variações nas porcentagens de recuperação podem ser atribuídas a diversos fatores, incluindo a heterogeneidade da amostra e problemas no processo de abertura e análise. A heterogeneidade espacial dos metais no solo enriquecido pode resultar em variações significativas na quantidade de metal acessível para análise. A literatura sugere que a distribuição desigual dos metais em amostras de solo pode levar a recuperações variáveis (Martins, 2011).

Além disso, o processo de abertura da amostra pode influenciar significativamente os resultados. A digestão inadequada, ou a perda de metais durante a extração e análise, pode resultar em valores de recuperação inferiores. A literatura aponta que dificuldades na digestão e possíveis perdas de metais durante o processo podem afetar a precisão dos resultados (Carasek, 2002; Costa, 2007). A recuperação de metais pode ser comprometida se o método de digestão não for suficientemente eficaz em dissolver todas as frações disponíveis do metal no solo (U.S.EPA, 1996).

A adsorção por minerais do solo, como os silicatos, embora uma possibilidade, é menos provável como uma causa significativa para as baixas recuperações observadas, especialmente quando consideramos que a adsorção não varia de forma tão pronunciada entre diferentes concentrações de metal (Oliveira, 2010).

Outras possíveis causas para a baixa recuperação incluem a formação de complexos com outros íons presentes no solo e a precipitação de metais, o que pode dificultar a sua extração (Alleoni et al., 2005). Além disso, o método de extração pseudototal pode não

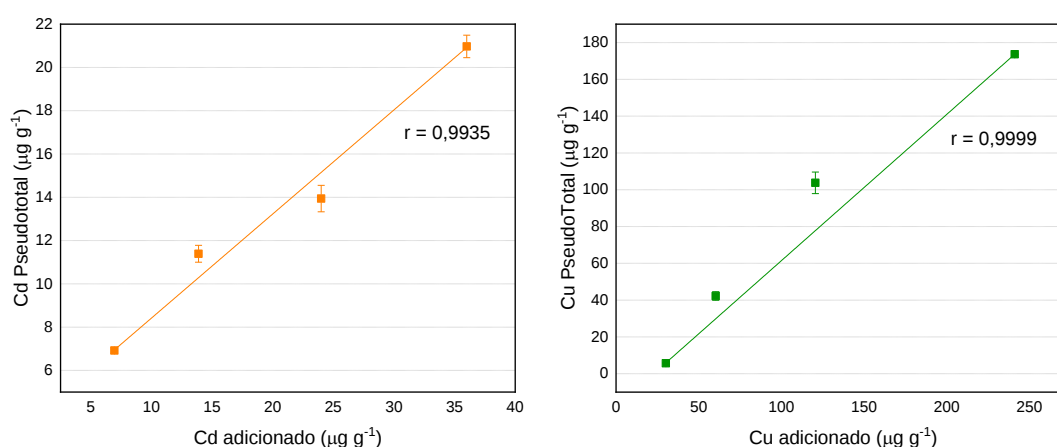
dissolver totalmente todas as frações disponíveis para as plantas, uma vez que não é uma técnica de digestão total e pode não extrair metais ligados a estruturas de silicato que não são móveis no ambiente (Keller, 1994).

Portanto, é mais plausível que as baixas recuperações sejam resultado de heterogeneidade nas amostras e problemas durante o processo de abertura e análise, em vez de limitações associadas ao método pseudototal ou adsorção por silicato.

Nogueirol (2012) avaliou diferentes métodos de extração para a determinação pseudototal de Cu, Fe, Mn e Zn em solos tratados com lodo de esgoto. Utilizando solos certificados como material de referência para o método 3050b, Nogueirol obteve valores de recuperação de cobre que variaram de 74% a 85%. Esses resultados são semelhantes aos obtidos neste estudo, embora apresentem uma variação natural nos teores recuperados.

Docekova e colaboradores (2015) investigaram a recuperação de metais através de testes de lixiviação, encontrando uma boa relação entre a quantidade de metal adicionada e a quantidade recuperada. Nesse estudo, o solo foi mantido em contato com as espécies metálicas por um período de seis meses antes da realização dos testes. O trabalho também demonstrou uma alta correlação entre a quantidade de metal adicionada e a recuperada usando o método de digestão proposto pela U.S. EPA. Esta relação foi quantificada através do coeficiente de correlação de Pearson, que mede a força e a direção da associação linear entre duas variáveis. Os valores obtidos foram 0,9935 para o cádmio e 0,9999 para o cobre, indicando uma excelente correlação entre as quantidades adicionadas e recuperadas desses metais (Figura 27).

Figura 27 - Relação entre a concentração das espécies metálicas adicionadas com as determinadas através de digestão ácida para determinação das concentrações pseudototais de Cu e Cd adicionadas no solo.



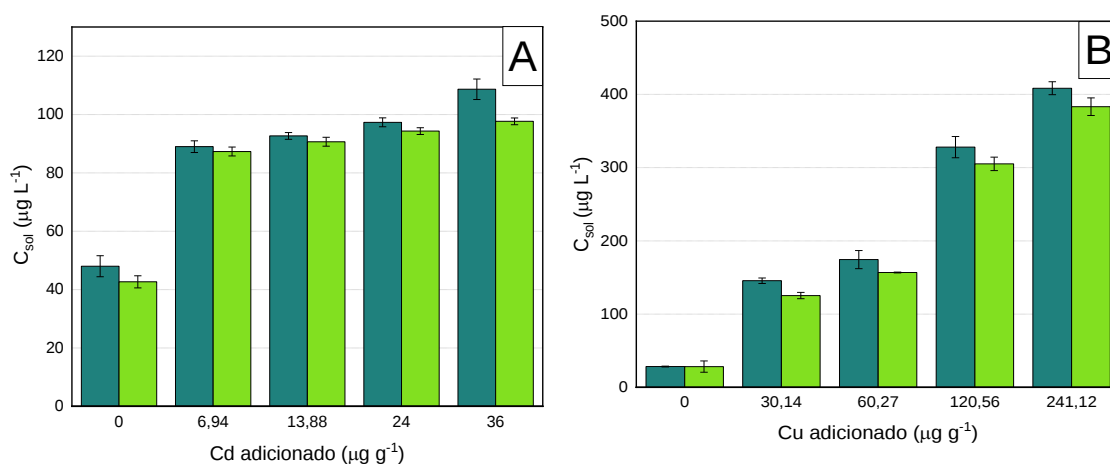
Fonte: a autora

A centrifugação de solos até a capacidade máxima de retenção é uma técnica eficaz para avaliar a concentração de metais na água dos poros do solo. A análise das concentrações de espécies metálicas na fase líquida do solo é crucial para compreender a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais. Para caracterizar a biodisponibilidade de um metal no solo, a concentração de metal medida pelo dispositivo DGT (CDGT) foi comparada com a concentração total de metal na água dos poros do solo (C_{sol}), expressa pelo parâmetro R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R \leq 1$).

Um valor R próximo de 1 indica que o metal está majoritariamente na forma de espécies móveis e cineticamente lábeis na fase sólida do solo, e que o reabastecimento de metal da fase sólida para a água dos poros é eficiente. Em contraste, um valor R próximo de 0 sugere que há pouca ou nenhuma transferência de metal da fase sólida para a fase líquida, resultando em uma concentração reduzida de espécies metálicas nas proximidades do dispositivo DGT durante o período de contato (Zhang, 1998; Davison, 2016; Gemeiner, 2021; Senila, 2022).

No presente estudo, realizou-se medições das concentrações de metais na fase líquida do solo antes e após a instalação dos dispositivos DGT. Os resultados, conforme apresentado na Figura 28, indicam que não houve variação significativa nas concentrações de espécies metálicas na fase líquida do solo antes e após o uso do DGT. Esses achados sugerem que as perdas de metal associadas ao uso dos dispositivos DGT foram compensadas, mantendo a concentração total de metal na água dos poros do solo inalterada. Esses resultados corroboram as observações feitas por Senila (2022), que relatou um comportamento semelhante.

Figura 28 - Concentrações das espécies metálicas Cd (A) e Cu (B) na fase líquida do solo, antes da aplicação do dispositivo DGT em verde escuro e após a aplicação do dispositivo DGT em verde claro.



Fonte: a autora

Nesse estudo conduzido por Senila e colaboradores (2022), a biodisponibilidade simulada de metais, incluindo Cd, Cr, Cu, Pb e Zn, foi avaliada em solos contaminados modificados com zeólita natural, utilizando DGT. Este estudo revelou que a adição de espécies metálicas aos solos resultou em aumentos tanto nas concentrações de C_{DGT} quanto nas concentrações totais de metais na fase líquida do solo (C_{sol}), indicando uma relação positiva entre as concentrações de metais adicionadas e as medidas obtidas através do DGT.

No presente estudo, as tabelas 17 e 18 mostram que os resultados obtidos estão alinhados com os achados de Senila e colaboradores (2022). Especificamente, as razões de R observadas confirmam a consistência dos dados com os resultados desse estudo, como evidenciado pelos dados apresentados nessas tabelas.

De acordo com Senila e colaboradores (2022), o C_{DGT} foi consistentemente menor do que a concentração de espécies metálicas na fase líquida do solo, com valores de R variando entre 0,40 e 0,41 para Cd e entre 0,39 e 0,42 para Cu. Os dados apresentados nas Tabelas 17 e 18 se correlacionam com essas observações, especialmente para as concentrações de Cobre e Cádmio, que são consistentes com as razões de R relatadas no estudo.

Além disso, o presente estudo considera as influências do pH do solo e da presença de silicatos, que podem afetar a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais. Solos com pH ácido, como os encontrados na região de Ponta Grossa, podem apresentar uma fração maior de Cd adsorvida a óxidos, hidróxidos e matéria orgânica (McLeand & Bledsoe, 1992). Essa consideração é importante para a interpretação dos resultados e para a comparação com os dados obtidos por Senila e colaboradores (2022).

No presente estudo, investigamos a biodisponibilidade de cádmio e cobre em solo enriquecido com diferentes concentrações desses metais. As tabelas 17 e 18 mostram os dados obtidos para a concentração de metais na fase líquida do solo (C_{sol}), a concentração biodisponível estimada pelo DGT (C_{DGT}), e a razão entre essas duas concentrações (R).

Tabela 17 - Concentrações das espécies metálicas na C_{DGT} , C_{sol} e a relação entre as duas concentrações através do R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R < 1$) para solos enriquecidos com Cádmio.

Concentração adicionada de Cádmio ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração na fase líquida do solo (C_{sol}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração Biodisponível estimada pelo DGT (C_{DGT}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R
6,92	$89,00 \pm 0,20$	$18,66 \pm 2,16$	0,21
11,39	$92,67 \pm 1,15$	$22,93 \pm 1,15$	0,25
13,94	$97,33 \pm 1,53$	$26,58 \pm 1,03$	0,27
20,97	$108,67 \pm 1,15$	$29,86 \pm 0,48$	0,27

Fonte: a autora

Tabela 18 - Concentrações das espécies metálicas na C_{DGT} , C_{sol} e a relação entre as duas concentrações através do R ($R = C_{DGT}/C_{sol}$; $0 < R < 1$) para solos enriquecidos com Cobre.

Concentração adicionada de Cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Concentração na fase líquida do solo (C_{sol}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração Biodisponível estimada pelo DGT (C_{DGT}) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R
5,68	$145,62 \pm 3,73$	$53,23 \pm 1,04$	0,37
42,26	$174,44 \pm 12,36$	$70,52 \pm 0,86$	0,40
103,76	$328,02 \pm 14,45$	$300,55 \pm 19,79$	0,92
173,65	$408,42 \pm 8,88$	$403,39 \pm 9,10$	0,99

Fonte: a autora

Os dados mostrados nas tabelas 17 e 18 indicam que, para o cádmio, a razão R variou entre 0,21 e 0,27, enquanto para o cobre essa razão variou de 0,37 a 0,99. Isso sugere que, em concentrações mais elevadas de cobre, a biodisponibilidade estimada pelo DGT se aproxima cada vez mais da concentração total na fase líquida do solo.

Para o cádmio, a fração biodisponível é menor e relativamente constante nas concentrações estudadas. Em contraste, para o cobre, observamos um aumento significativo no valor de R em concentrações acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, atingindo até 0,99. Esse aumento indica que, a partir de certa concentração, a disponibilidade do cobre no solo se torna muito alta.

Os valores de R próximos a 1 para o cobre em concentrações mais elevadas podem ser atribuídos a diversos fatores. Primeiramente, o uso de sais altamente solúveis, como $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pode ter contribuído para uma maior correlação entre as concentrações adicionadas e as recuperadas, levando a uma maior biodisponibilidade detectada pelo DGT. Este procedimento de enriquecimento do solo com sais solúveis pode suscitar críticas aos resultados obtidos. No entanto, o estudo dos efeitos de uma concentração mais alta de cádmio e cobre no solo seria difícil sem contaminação isolada do solo por esses elementos (Pereira, 2011).

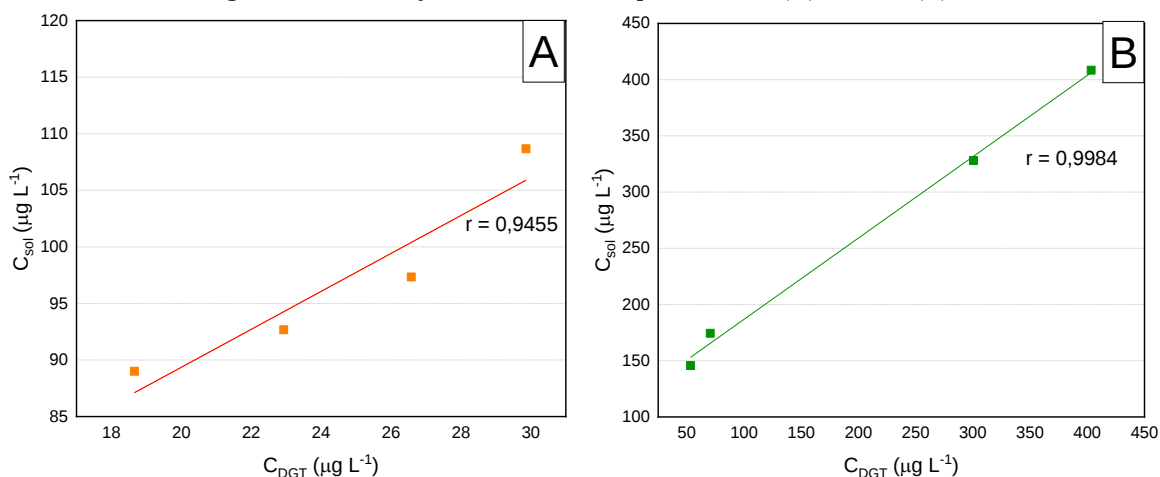
Outro aspecto importante a ser considerado é o tempo de contato dos metais com o solo. Neste estudo, os metais ficaram em contato com o solo por apenas 2 meses, sem movimentação do solo durante esse período. Estudos anteriores demonstram que o tempo de contato pode influenciar significativamente a distribuição e a biodisponibilidade dos metais. Por exemplo, Dočekalová e colaboradores (2012) mantiveram solos em contato com metais por até 2 anos antes da análise, observando uma maior estabilização dos metais e uma diminuição na biodisponibilidade ao longo do tempo.

Sangi e colaboradores (2002) investigaram a concentração lábil de DGT, bem como a concentração total dissolvida de espécies metálicas e relataram uma fração significativa de

Cu(II) dissolvido indisponível ao método DGT. Isto é razoável, porque o Cu(II) dissolvido pode ser complexado por carbono orgânico dissolvido ou sulfetos voláteis ácidos na fase líquida do solo que estão incluídos no C_{sol} , mas não no C_{DGT} (Kovaříková, 2007; Parker, 2017; Sangi, 2002). Já quando adicionados frações mais altas dos metais, o R teve um valor bem alto, indicando que a maior parte do metal adicionado estava biodisponível, isso pode ser refletido pois a adsorção de metais no solo não é instantânea e ocorre ao longo do tempo. Inicialmente, a adsorção pode ser rápida, mas à medida que os sítios de adsorção mais facilmente acessíveis são ocupados, o processo pode desacelerar. O tempo que leva para que os metais sejam adsorvidos na fase sólida do solo pode variar de dias a anos, dependendo das condições específicas do solo, como o pH, que por ser mais ácido, pode manter os metais mais solúveis e biodisponíveis (Rassaei, 2020).

Gu e colaboradores (2017) investigaram as respostas biológicas de minhocas (*Eisenia fétida*) ao Cd, com base na biodisponibilidade em vez da concentração total de Cd, nos solos. Nesse trabalho, também foram adicionadas quantidades crescentes de Cd em amostras de solo e obteve-se uma boa correlação entre a C_{sol} e a C_{DGT} à medida que se aumentava a concentração de Cd no solo. Observou-se, por exemplo, quando adicionado $19,4 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cádmio, obteve-se na fase líquida do solo $89,4 \mu\text{g L}^{-1}$, e o valor encontrado através da técnica DGT foi de $26,2 \mu\text{g L}^{-1}$, com valores muito próximos aos encontrados nesse trabalho, e levando em consideração que o solo foi deixado em equilíbrio por 2 anos antes do experimento, isso sugere que em relação ao Cádmio, o equilíbrio entre as fases líquida e sólida leva menos tempo do que para o cobre.

A Figura 29 resume os coeficientes de correlação de Pearson (r) obtidos a partir de regressões lineares das concentrações de Cd e Cu na fase líquida do solo e da concentração obtida através da técnica DGT, observa-se uma ótima correlação com o aumento das espécies metálicas adicionadas ao solo para o cobre, já para o cádmio essa correlação foi um pouco menor.

Figura 29 - Correlação entre C_{sol} e C_{DGT} para Cádmio (A) e Cobre (B).

Fonte: a autora

Dočekalová e colaboradores (2015) avaliaram a absorção de cádmio e cobre pelo rabanete (*Raphanus sativus*) e testaram a capacidade da técnica de DGT para prever a biodisponibilidade dos metais para esta planta. Concentrações de metais nas plantas foram comparadas com concentrações de íons metálicos livres na fase líquida do solo, e concentrações medidas por DGT. Correlações significativas foram encontradas entre os fluxos metálicos para a planta e os fluxos metálicos para a DGT. O coeficiente de correlação de Pearson para o Cádmio foi de 0,994 e para o Cobre de 0,998.

Os resultados obtidos mostraram que o DGT oferece a possibilidade de um procedimento de teste simples para solos e pode ser usado como um substituto físico para absorção pelas plantas.

O estudo de Zhao (2006) e colaboradores, investigaram fatores do solo que controlam a biodisponibilidade de Cu recém adicionado ao solo, onde analisaram a toxicidade do cobre em 18 solos europeus. Os solos foram corrigidos com CuCl_2 para obter 7 concentrações diferentes de cobre. A pesquisa mostrou que a biodisponibilidade de Cu para as plantas depende não apenas da concentração de Cu na fase líquida do solo, mas também da especiação de Cu, interações com íons protetores como H^+ , e o reabastecimento da fase sólida. Além disso, a medição de DGT provou ser um indicador mais preciso da biodisponibilidade de Cu do que a concentração de Cu na fase líquida do solo.

O pH é geralmente o principal fator determinante para a concentração de frações de oligoelementos solúveis ou lábeis. Nesse caso, como vimos nos resultados dos testes com a chelex-100, ela se mostrou menos eficaz em pH baixo devido à presença de íons de hidrogênio em solução, que competem com íons metálicos, fator esse que pode ter afetado os resultados

de C_{DGT} desse estudo. A aplicação de corretivos orgânicos em solo ácido aumenta os valores de pH e reduz as concentrações de Al solúvel e trocável (Gimpel et al. 2001; Ciadamidaro, 2017; Zhu, 2023).

O conteúdo disponível de Cd e Cu no solo está intimamente correlacionado com pH, matéria orgânica, CTC e teor total das espécies metálicas.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido de maneira *homemade* um dispositivo DGT, utilizando agarose nas fases difusiva e ligante, devido ao seu caráter ambientalmente amigável e custo reduzido em comparação com a poliacrilamida. Foram determinados os coeficientes de difusão (D) da fase difusiva e o fator de eluição (f_e) da fase ligante para os íons de cádmio, cobre e cromo trivalente. A eficiência da extração dos íons metálicos foi comprovada através do uso de duas etapas de eluição. Os resultados dos ensaios com o hidrogel de agarose mostraram conformidade com a Primeira Lei de Difusão de Fick, e os parâmetros obtidos foram satisfatórios, com taxas de recuperação superiores a 80% para Cd, Cr e Cu.

O dispositivo foi aplicado em estudos de labilidade tanto em amostras de água superficial do Rio Cará-Cará quanto em solo de Ponta Grossa, PR. Observou-se que na água superficial, o Cr(III) apresentou maior concentração total e menor labilidade comparado aos outros metais analisados. O cádmio apresentou a menor afinidade pela matéria orgânica dissolvida, enquanto o cobre mostrou baixa interação com o material particulado, labilidade intermediária e forte interação com ligantes orgânicos.

Os resultados indicam que a biodisponibilidade do cádmio e do cobre em solos naturais é um fenômeno complexo e multifatorial. Embora as concentrações pseudototais de Cd e Cu no solo estejam abaixo dos limites estabelecidos pela Resolução 420/2009 do CONAMA, a biodisponibilidade desses metais e seu impacto potencial na saúde humana e ambiental são preocupações importantes. No solo da região estudada, a razão R , que relaciona a concentração biodisponível estimada pelo DGT (C_{DGT}) com a concentração na fase líquida do solo (C_{sol}), foi maior para o cádmio, indicando uma maior mobilidade e biodisponibilidade deste metal, apesar de suas concentrações pseudototais serem inferiores às do cobre.

A correlação entre os atributos químicos e físicos dos Latossolos Vermelhos Distróficos e a biodisponibilidade do cádmio foi significativa. Teores de argila e óxidos de Fe e Al reduziram a disponibilidade do cádmio nesse solo, embora este metal continue sendo mais biodisponível em comparação com o cobre.

Destaca-se a importância da técnica DGT como um substituto físico para a absorção pelas plantas e oferecendo a possibilidade de um procedimento de teste simples para medição de metais biodisponíveis no solo. No entanto, é importante notar que a biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos pode variar significativamente dependendo das condições específicas do solo e da região em estudo.

A técnica DGT demonstrou ser eficiente para a medição de metais biodisponíveis no solo, substituindo a absorção pelas plantas e proporcionando uma abordagem prática e precisa. No entanto, a biodisponibilidade de metais potencialmente tóxicos pode variar conforme as condições específicas do solo e da região. Assim, mesmo quando as concentrações estão dentro dos padrões regulatórios, a presença biodisponível de cádmio deve ser monitorada com cautela devido aos seus potenciais impactos ecológicos e na saúde humana.

Por fim, os dispositivos DGT desenvolvidos mostraram-se adequados para uso em soluções aquosas e em solos, e os resultados sugerem que eles podem ser utilizados de forma precisa e confiável.

REFERÊNCIAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma ABNT NBR (NM 248/2003). NBR NM 248**. Agregados - Determinação da composição granulométrica ABNT/CB-18 - Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados NBR NM 248 - Aggregates - Sieve analysis of fine and coarse aggregates. 2003.
- ABREU, C., MURAOKA, T., LAVORANTE, A. Relationship between acidity and chemical properties of brazilian soils. **Scientia Agricola**, 60, 337-343, 2003.
- ADHIKARI, Ayan et al. Imbalance of redox homeostasis and antioxidant defense status in maize under chromium (VI) stress. **Environmental and Experimental Botany**, v. 169, p. 103873, 2020.
- ADRIANO, D. C. et al. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. **Geoderma**, v. 122, n. 2-4, p. 121-142, 2004.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). **Toxicological Profile for Chromium**. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1998.
- ÁGUAS PARANÁ; **Instituto das Águas do Paraná**, Secretária do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Tibago. Disponível em: http://www.iat.pr.gov.br/sites/agua-terra/arquivos_restritos/files/documento/2020-05/tibagi-plano_bacia_tibagi_resumo_executivo.pdf. Acesso em: 25/10/2021.
- AHN, Yongtae et al. Heavy metal speciation with prediction model for heavy metal mobility and risk assessment in mine-affected soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 3213-3223, 2020.
- AHARCHAOU, I.; ROSABAL, M.; LIU, F.; BATTAGLIA, E.; VIGNATI, D. A. L.; FORTIN, C. Bioaccumulation and subcellular partitioning of Cr(III) and Cr(VI) in the freshwater green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. **Aquatic Toxicology**, v. 182, p. 49-57, 2017.
- AHUJA, S.. Overview: modern water purity and quality. **Handbook of Water Purity and Quality**, p. 1-18, 2021.
- ALI, M. M. *et al.* **Environmental pollution with heavy metals: A public health concern**. Heavy metals-their environmental impacts and mitigation, p. 771-783, 2021.
- AKHTAR, Naseem et al. Various natural and anthropogenic factors responsible for water quality degradation: A review. **Water**, v. 13, n. 19, p. 2660, 2021.
- ALLEONI, L.R.F.; *et al.* Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum**. Agronomy, v.27, n.4, p.729-737, 2005.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. Springer Science & Business Media, 2012.

ALMEIDA, E. **Determinação de metais na bacia do rio Piracicaba usando as técnicas de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) e Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba. 2011.

ANDERSEN, M.K. *et al.* Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 53, n.3, p. 491-502, 2002.

ANDREAZZA, Robson *et al.* Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 36, n. 2, p. 127-136, 2013.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária; Resolução RDC Nº 166, DE 24 de Julho de 2017. **Guia para Validação de Métodos Analíticos**. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 01/11/2021.

ARAUJO, M., ZINN, Y., LAL, R. Soil parent material, texture and oxide contents have little effect on soil organic carbon retention in tropical highlands. **Geoderma**, 300, 1-10, 2017.

ARAÚJO, D. *et al.* "Non-traditional" stable isotopes applied to the study of trace metal contaminants in anthropized marine environments. **Marine Pollution Bulletin**. V – 175. 2022.

ARIAS, M. *et al.* Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. **Soil science**, v. 169, n. 11, p. 796-805, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7181: SOLO – Análise granulométrica**. Rio de Janeiro/RJ. 2016.

ATZEI, D. *et al.* Structural characterization of complexes between iminodiacetate blocked on Styrene– Divinylbenzene matrix (Chelex 100 Resin) and Fe (III), Cr (III), and Zn (II) in Solid Phase by Energy-Dispersive X-ray Diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 11, p. 2552-2558, 2001.

AYDIN, H.; BULUT, Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **J Environ Manage**. v. 87. p. 37–45, 2008.

BABAYEVA, Tunzala *et al.* Impacts of irrigation with Cd-contaminated water from Sugovushan Reservoir, Azerbaijan on total cadmium and its fractions in soils with varied textures. **Eurasian Journal of Soil Science**, v. 13, n. 2, p. 145-152, 2024.

BECKHOFF, B. *et al.* **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. 1o ed. Berlim: Springer-Verlag, 2006.

BEJARANO, L. et al. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maleico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 207-312, 2008.

BENSON, N.U. *et al.* Analytical relevance of trace metal speciation in environmental and biophysicochemical systems. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 11, p. 633, 2013.

BERHANU, Deborah. **Synthesis of Lead and Cadmium Chalcogenide Nanomaterials and the Study of Shape Stability and Instabilities of PbS and PbSe Nanocrystals**. The University of Manchester. United Kingdom, 2009.

BERTOL, J. B.; FEY, E.; FAVARETTO, N.; LAVORANTI, O. J.; RIZZI, N. E. Mobility of P, Cu and Zn in soil columns under no-till and organic and mineral fertilization. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1841-1850, 2010.

BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p.737-744, 1999.

BIO-RAD. Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin: **Instruction Manual**, [200-]. Disponível em :
<https://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/LIT200.pdf>. Acesso em: 02/05/2022.

BOGNOLA, I. A., *et. al.* Solos, clima e vegetação da região de Campos Gerais. In: Machado, P. L. O. A. de. Agricultura de precisão para o manejo de fertilidade do solo em sistema de plantio direto. Rio de Janeiro: **Embrapa Solos**, 2004.

BORTOLOZO, F. R. ; FROEHNER, S. J. ; PARRON, L. M. . Diagnostico ambiental de uma nascente na cabeceira de drenagem do rio Tibagi, município de Ponta Grossa: Analise preliminar. In: XX **Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2013, Bento Gonçalves. Água: Desenvolvimento Econômico e Sócio Amambiental, 2013.

BORTOLUZZI, E.C.; RHEINHEIMER, D. dos S.; PETRY, C.; KAMINSKI, J. Contribuição de constituintes de solo à capacidade de troca de cátions obtida por diferentes métodos de extração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.507-515, 2009.

BRADY, Nyle C.; WEIL, Ray R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Bookman Editora, 2009.

BRAND, E. *et al.* Towards implementation of bioavailability measurements in the Dutch regulatory framework. **RIVM rapport 711701084**, 2009.

BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3 edition ed. Netherlands: PANalytical B.V., 2010.

BUENO, F. D. **Avaliação de metodologia de extração sequencial de Al, Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn em solo do Rio Cará-Cará de Ponta Grossa, Paraná.** 2004. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

BURK, T.; ZARUS, G. ATSDR: Community Exposures to Chemicals Through Vapor Intrusion: A Review of Past Agency for Toxic Substances and Disease Registry Public Health Evaluations. **Journal of environmental health**, v. 75, n. 9, p. 36-41, 2013.

CADORE, S., MATOSO, É., & SANTOS, M. C. A espectrometria atômica e a determinação de elementos metálicos em material polimérico. **Química Nova**, 31(6), 1533–1542, 2008.

CAETANO, M. M. M.; **Desenvolvimento da técnica DGT com Membrana ligante de Quitosana natural e Membrana difusiva de Agarose.** 2022. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, Brasil 2022. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/239615>, acessado em março de 2024.

CAMARGO, P.; TEIXEIRA, M.; JUNIOR, P.; MADEIRA, F; Características granulométricas do Solo da fundação Caio Martins, São Francisco, MG. **Rev. Geogr. Acadêmica** v.12, n.2, 2018.

CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 25, p. 748-752, 2002.

CASALI, C. A. et al. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 4, p. 1479-1487, 2008.

CEVIK, F., GÖKSU, M. Z., DERICI, O. B., & FINDIK, O. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. **Environmental Monitoring and Assessment**, 152(1–4), 309–317, 2009.

CHEN, H.; DU, P.; CHEN, J.; HU, S.; LI, S.; LIU, H. Separation and preconcentration system based on ultrasonic probe-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction for determination trace amount of chromium(VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 81, p. 176-179, 2010.

CHEN, S.; ZHU, S.; HE, Y.; LU, D. Speciation of chromium and its distribution in tea leaves and tea infusion using titanium dioxide nanotubes packed microcolumn coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 150, p. 254-259, 2014.

CHEN, Hongping et al. Geographical variations of cadmium and arsenic concentrations and arsenic speciation in Chinese rice. **Environmental Pollution**, v. 238, p. 482-490, 2018.

CHEN QY, DESMARAIS T, COSTA M. Metals and Mechanisms of Carcinogenesis. **Rev Pharmacol Toxicol**, 537-554, 2019.

CHEN, R. *et al.* Simultaneous measurement of multiple labile heavy metals in soils by diffusive gradients in thin film technique. **Journal of Soils and Sediments**, v. 23, n. 2, p. 958-972, 2023.

CHENG, L., GE, S., ZHIFENG, W., HONGLIN, Z., RONGPING, W., XIAONAN, L., ZHIXING, G., JIONG, C. Soil physicochemical properties and landscape patterns control trace metal contamination at the urban-rural interface in southern China. **Environ. Pollut.** 250, 537–545, 2019.

CHI, W. *et al.* Effects of water salinity on cadmium availability at soil–water interface: implication for salt water intrusion. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 45, p. 68892-68903, 2022.

CHOSTAK, L. C. **Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná. 2014.

CIADAMIDARO, Lisa *et al.* Assessment of trace element phytoavailability in compost amended soils using different methodologies. **Journal of Soils and Sediments**, v. 17, p. 1251-1261, 2017.

CINDRIĆ, A.M. *et al.* Evaluation of diffusive gradients in thin films (DGT) technique for speciation of trace metals in estuarine waters-a multimethodological approach. **Science of the total environment**, v. 721, p. 137784, 2020.

COETZEE, J. J.; BANSAL, N.; CHIRWA, E.M.N. Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation. **Exposure and health**, v. 12, p. 51-62, 2020.

COLAÇO, C. D. *et al.* Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1360- 1364, 2012.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente; **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, No. 357, de 17/03/2005, p. 36. 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial da União (DOU), Brasília, No. 420, de 28/12/2009, 16p. 2009.

CORNELIS, R.; CARUSO, J.; CREWS, H.; HEUMANN, K. Introduction. In Handbook of Elemental Speciation: **Techniques and Methodology**, 5ª edição, p.1. 2003.

COSTA, C. N. *et al.* Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos. **Ciência Rural**, v. 37, p. 1323-1328, 2007.

CRUZ, J. V. B. *et al.* Influência dos metais pesados no acometimento do câncer: Uma revisão da literatura. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 6, p. e45810615992-e45810615992, 2021.

DA CRUZ MOSCHEM, J.; GONÇALVES, P. R. Impacto Toxicológico de Metais Pesados: Uma Análise de Efeitos Bioquímicos e Celulares: Impact of Heavy Metals: An Analysis of Biochemical and Cellular Effects. **Health and Biosciences**, v. 1, n. 2, p. 88-100, 2020.

DA SILVA, C. P., SILVEIRA, E.L., CAMPOS, S. X. "Environmental Pollution by Heavy Metals in the São João River Basin, Southern Brazil." **Environmental Earth Sciences** 76.16. 1-10. 2017.

DA SILVA FERREIRA, M. *et al.* Human health risk assessment and geochemical mobility of rare earth elements in Amazon soils. **Science of the Total Environment**, v. 806, p. 151191, 2022.

DANG, D. H. *et al.* Seasonal variations of coastal sedimentary trace metals cycling: insight on the effect of manganese and iron (oxy)hydroxides, sulphide and organic matter. **Marine Pollution Bulletin**, 2015.

DAR, M., GREEN, I., KHAN, F. Trace metal contamination: transfer and fate in food chains of terrestrial invertebrates. **Food Webs** 20, e00116. 2019.

DAVISON, W., Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements, **Cambridge Environmental Chemistry Series**. Cambridge: Cambridge University 557p. 2016.

DE CASTRO, C.N. **Definição de unidades de gerenciamento do solo por meio da sua condutividade elétrica e variáveis físico-químicas**. 2004. Tese (Doutorado em agronomia). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

DEGRYSE, F., SMOLDERS, E., ZHANG, H., & DAVISON, W. Predicting Availability of Mineral Elements to Plants with the DGT Technique: A Review of Experimental Data and Interpretation by Modelling. **Environmental Chemistry**, 6, 198-218. 2009.

DEMARCH V.B. **Superfícies Geomórficas e Análise Multivariada de Atributos Químicos do solo na definição de zona de manejo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa. 2014.

DENNEY, S., SHERWOOD, J. AND LEYDEN, J. In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. **Sci. Total Environ.**, 239, 71 – 80. 1999.

DEVILLERS, D.; BUZIER, R.; SIMON, S.; CHARRIAU, A.; GUIBAUD, G. Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in fresh Waters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device. **Talanta**, v. 154, p. 533-538, 2016.

DEVILLERS D, BUZIER R, CHARRIAU A, GUIBAUD G. Improving elution strategies for Chelex®-DGT passive samplers. **Anal Bioanal Chem**. Dec; 409(30):7183-7189, 2017.

DGT RESEARCH, Disponível em : <http://www.dgtresearch.com>. Acesso em: 20/01/2022.

DINIZ, L. C. C. **Avaliação do impacto do chorume produzido pelo aterro sanitário da cidade de Ponta Grossa na qualidade das águas da bacia do rio Cará-Cará**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2016.

DIVIS, P., DOCEKALOVA, H., BRULIK, L., PAVLIS, M., & HEKERA, P. Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 387(6), 2239–2244. 2007.

DOCEKAL B, REZACOVA-SMETKOVA V, DOCEKALOVA H. Effect of humic acid on metal uptake measured by diffusive gradients in thin films technique. **Chem Pap**. 59:298–303. 22, 2005.

DOČEKALOVÁ, H.; ŠKARPA, P.; DOČEKAL, B. Diffusive gradient in thin films technique for assessment of cadmium and copper bioaccessibility to radish (*Raphanus sativus*). **Talanta**, v. 134, p. 153-157, 2015.

DONARD, O. F. X.; CARUSO, J. A. Trace metal and metalloid species determination: evolution and trends Spectrochim. **Acta B**, 53, 157. 1998.

DOMINGUES, C. E. **Determinação de metais em tilápia (*Oreochromis niloticus*), água e sedimento de um reservatório na cidade de Ponta Grossa- PR e avaliação toxicológica por estudo de estresse oxidativo**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa. 2015.

DOS ANJOS, V. E. **Desenvolvimento e avaliação de sensores baseados em Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) para o estudo da especiação de metais em águas naturais**. 2010. Tese (Doutorado em Química) UFPR, Curitiba, 2010.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Comparação da labilidade de metais empregando voltametria, difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e modelo computacional. **Química Nova**, v. 33, p. 1307-1312. 2010.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Potentialy of the use of montmorillonite in diffusive gradient in thin film (DGT) devices for determination of labile species of Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Pb and Zn in natural waters. *Br. J. Anal Chem*, 04, 187–193, 2011.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Determination of labile species of As (V), Ba, Cd, Co, Cr (III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V (V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 409, p. 1963-1972, 2017.

DOS SANTOS, Sabrina Novaes; ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5737-5748, 2013.

DUMAT, C. *et al.* Study of the trace metal ion influence on the turnover of soil organic matter in cultivated contaminated soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.142, .521-529, 2006.

EL ATI-HELLAL, M.; HELLAL, F. Heavy metals in the environment and health impact. **Environmental Health**, v. 51, 2021.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGOPECUÁRIA. **Caracterização dos Solos em áreas experimentais com grevêlea, no estado do Paraná**. Embrapa Florestas. 2011.

EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGOPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise do solo**. 3, DF. 574p, 2017.

ERNSTBERGER H, ZHANG H, TYE A, YOUNG S, DAVISON W. Desorption kinetics of Cd, Zn, and Ni measured in soils by DGT. **Environ Sci Technol**. 39:1591–7, 2005.

ESCHER, B.I.; STAPLETON, H.M.; SCHYMANSKI, E.L. Tracking complex mixtures of chemicals in our changing environment. **Science**, v. 367, n. 6476, p. 388-392, 2020.

FARIAS J.G., *et.al.* Agricultural contamination: Effect of copper excess on physiological parameters of potato genotypes and food chain security. **Journal of Applied Botany and Food Quality**; 91:249-259. 2018.

FATIN-ROUGE N.; MILON A.; BUFFLE; GOULET, R.R. TESSIER. Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: The relative influence of electrostatic and specific interactions, **J. Phys. Chem. B** 107, 12126–12137, 2003.

FREITAS, A. R.; CARVALHO, S. M. O uso da terra e a legislação: o caso da bacia hidrográfica do rio Cará-cará, Ponta Grossa - PR. **Terr@ Plural**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 111–118, 2008. Disponível em: <https://revistas.uepg.br/index.php/tp/article/view/1156>. Acesso em: 21 abr. 2024.

GARNIER, J. *et al.* Field availability and mobility of metals in Ferralsols developed on ultramafic rock of Niquelândia, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 51, p. e20200092, 2021.

GE, E. J. *et al.* Connecting copper and cancer: from transition metal signalling to metalloplasia. **Nature Reviews Cancer**, v. 22, n. 2, p. 102-113, 2022.

GEMEINER, H. **Assessment of lability and bioavailability of metals in a uranium mining restoration site using DGT and phytoscreening techniques**. 2021. Tese (Doutorado Geociências e Meio Ambiente) - Universidade Estadual Paulista. 2021.

GIMPEL J., ZHANG H., HUTCHINSON W., DAVISON W., Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique, **Anal. Chim. Acta** 448, 93–103, 2001.

GIROTTTO, E. **Alterações fisiológicas e bioquímicas em plantas cultivadas em solos com acúmulo de cobre e zinco**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2010.

GODOY, L. C. *et al.* Levantamento da atividade extrativa de areia do município de Ponta Grossa e suas implicações ambientais. Ponta Grossa-PR: Prefeitura Municipal de Ponta Grossa/Departamento de Meio Ambiente. **GEOTEMA S/C**, 1994.

GOGOI, A., KALING, T., MANISH K. "Seasonal Dynamics of Metal Phase Distributions in the Perennial Tropical (Brahmaputra) River: Environmental Fate and Transport Perspective." **Environmental Research** 183. 2020.

GOLMOHAMADI M., DAVIS T.A., WILKINSON K.J., Diffusion and partitioning of cations in an agarose hydrogel, **J. Phys. Chem. A** 116, 6505-6510, 2012.

GOMEZ-ARIZA, J. L. *et al.* Sample treatment in chromatography-based speciation of organometallic pollutants. **Journal of chromatography a**, v. 938, n. 1-2, p. 211-224, 2001.

GONTIJO, E. S. J.; MONTEIRO, A. S. C.; ROSA, A. H. Especificação de Metais e Metaloides em Ambientes Aquáticos: Conceitos, Técnicas e Aplicações. **Revista Virtual de Química**, v.9, n 5, p 1910-1929, 2017.

GREGER, M., LANDBERG, T., VACULÍK, M. Silicon Influences Soil Availability and Accumulation of Mineral Nutrients in Various Plant Species. **Plants**, 7. 2018.

GUAN, J. *et al.* Microplastics as an emerging anthropogenic vector of trace metals in freshwater: Significance of biofilms and comparison with natural substrates. **Water Research**, v. 184, p. 116205, 2020.

GUERRA SIERRA, B. E.; MUÑOZ GUERRERO, J.; SOKOLSKI, S. Phytoremediation of Heavy Metals in Tropical Soils an Overview. **Sustainability**, 13, 2574. 2021.

GUILHERME L.R.G., ANDERSON S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols). In: Venne E.A., editor. **Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanisms and model applications**. San Diego: Academic Press; p. 209-28, 1998.

GU, X. *et al.* Coupling biological assays with diffusive gradients in thin-films technique to study the biological responses of *Eisenia fetida* to cadmium in soil. **Journal of hazardous materials**, v. 339, p. 340-346, 2017.

GUO, S. *et al.* Speciation, toxicity, microbial remediation and phytoremediation of soil chromium contamination. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 2, p. 1413-1431, 2021.

HADIANI, M. R., DEZFOOLI-MANESH, S., SHOEIBI, S., ZIARATI, P., & MOUSAVI KHANEGHAH, A. Trace elements and heavy metals in mineral and bottled drinking waters on the Iranian market. **Food Additives & Contaminants: Part B**, 8(1), 18–24, 2014.

HAJEB, P. *et al.* Toxic elements in food: occurrence, binding, and reduction approaches. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 4, p. 457-472, 2014.

HAMILTON-TAYLOR J, SMITH EJ, DAVISON W, ZHANG H. **Limnol Oceanogr** 44:172–1780, 1999.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HE, L. *et al.* Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: Mechanisms, potential risks and applications in China. **Environmental pollution**, v. 252, p. 846-855, 2019.

HILLEL, D. **Introduction to soil physics**. Academic press, 2013.

HU, X. M., YUAN, X. S., WANG, L. P. & HUA, P. Y. Effects of phosphate fertilizer and rice straw on heavy metal fraction, microbial activity and phytoavailability. **Res. Environ. Sci.** 25, 77–82, 2012.

HUANG, P.M.; WANG, M.K.; CHIU, C.Y. Soil mineral–organic matter–microbe interactions: impacts on biogeochemical processes and biodiversity in soils. **Pedobiologia**, v. 49, n. 6, p. 609-635, 2005.

IARC, **Agents Classified by the IARC Monographs**, Volumes 1 -116. 2022.

IBAMA. Rompimento de barragem da Vale em Brumadinho (MG) destruiu 269,84 hectares. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/noticias/730-2019/1881-rompimento-de-barragem-da-vale-em-brumadinho-mg-destruiu-269-84-hectares>. Acesso em 25/07/2024.

ISHCHENKO, V. A. Environment contamination with heavy metals contained in waste. **Environmental Problems**. Vol. 3, No. 1: 21-24., 2018.

JAMALIA, M. K. *et al.* Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 1157-1164, 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; ADRIANO, D.C. Trace metals. In: REICHCIGL, J. E. **Soil amendments and environmental quality**. p.139-167, 1995.

KABATA-PENDIAS A. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. London, Boca Raton: CRC Press; 2011.

KARAVANOVA, E. I.; MALININA, M. S. Spatial differentiation of the chemical composition of solid and liquid phases in the main soil types of the Central Forest State Natural Biospheric Reserve. **Eurasian Soil Science**, v. 42, p. 725-737, 2009.

KANINGA, B. K. et al. mine tailings in an African tropical environment—mechanisms for the bioavailability of heavy metals in soils. **Environmental geochemistry and health**, v. 42, p. 1069-1094, 2020.

KASEMODEL, M. C. **Avaliação integrada da contaminação por metais potencialmente tóxicos em área de disposição de resíduo de mineração de chumbo-Adrianópolis (PR)**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo. 2017.

KHAN, K. *et al.* Heavy metals in agricultural soils and crops and their health risks in Swat District, northern Pakistan. **Food and Chemical Toxicology**, v. 58, p. 449– 458, 2013.

KISS, T.; ENYEDY, É.A.; JAKUSCH, T. Development of the application of speciation in chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 352, p. 401-423, 2017.

KRAVUTSCHKE, A.C. **A representação e a representatividade da Sociedade Civil no Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Tibagi, a partir da análise do discurso**. 2019. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. 2019.

KREUZEDER A, SANTNER J, ZHANG H, PROHASKA T, WENZEL WW. Uncertainty evaluation of the diffusive gradients in thin films technique. **Environ Sci Technol**. 49:1594–602. 2015.

KORCAK, R. F.; FANNING, D. S. Availability of applied heavy metals as a function of type of soil material and metal source. **Soil Science**, v. 140, n. 1, p. 23-34, 1985.

KOVAŘÍKOVÁ, V. *et al.* Use of the diffusive gradients in thin films technique (DGT) with various diffusive gels for characterization of sewage sludge-contaminated soils. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 389, p. 2303-2311, 2007.

KYZIOL, J.; TWARDOWSKA, I.; SCHMITT-KOPPLIN, P. The role of humic substances in chromium sorption onto natural organic matter (peat). **Chemosphere**, v.63, n.11, p.1974-1982, 2006.

LEVY J.L., H. ZHANG, W. DAVISON, J. PUY AND J. GALCERAN, Assessment of trace metal binding kinetics in the resin phase of diffusive gradients in thin films, **Anal. Chim. Acta** 717, 143–150, 2012.

LI, W. **Development of New Binding Phases for Speciation Measurements of Trace Metals with the Diffusive Gradients in Thin Films Technique**. 2004. Tese. Doutorado em Química. Griffith University. Austrália. 2004.

LI, Q. et al. Speciation of heavy metals in soils and their immobilization at micro-scale interfaces among diverse soil components. **Science of the Total Environment**, v. 825, p. 153862, 2022.

LI, Y., *et al.* Advances in Adsorption Technology for Remediation of Metal-Contaminated Soils. **Chemosphere**, 294, 133803, 2023.

LIANG, P., & SANG, H. Speciation of chromium in water samples with cloud point extraction separation and preconcentration and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, 154(1-3), 1115–1119, 2008.

LIN, Z. *et al.* Effects of soil organic matter components and iron aluminum oxides on aggregate stability during vegetation succession in granite red soil eroded areas. **Journal of Mountain Science**, v. 19, n. 9, p. 2634-2650, 2022.

LIU, J.-J., DIAO, Z.-H., XU, X.-R., XIAO, Q. Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. **sci. Total Environ.** 666, 894–901, 2019.

LIU, D. *et al.* Geochemical appraisal of chemical weathering and metal contamination in coastal surface sediments, off northwest Hainan Island, the Gulf of Tonkin. **Frontiers in Marine Science**, v. 6, p. 363, 2019.

LÓPEZ-GARCÍA, I; BRICENO, M.; VICENTE-MARTINEZ, Y.; HERNÁNDEZ C., M. Determination of copper in environmental samples by flow injection analysis with luminol chemiluminescence detection. **Talanta**, 115:166171, 2013.

LORD, J. *et al.* Global potential for harvesting drinking water from air using solar energy. **Nature**, v. 598, n. 7882, p. 611-617, 2021.

LOZI A.A. **Toxicidade comparada dos metais pesados, arsênio, cádmio, chumbo, cromo e níquel, sobre parâmetros reprodutivos de camundongos machos adultos após exposição aguda**. 2019. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

LUCHESE A.V., JUNIOR A.C.G., LUCHESE E.B., BRACCINI M.C.L. Emergência e absorção do cobre por plantas de milho (*Zea mays*) em resposta ao tratamento de sementes com cobre. **Ciencia Rural**, 1949-1952, 2004.

LUO, X., ZHANG, H., & ZHANG, S. The use of passive samplers for monitoring the concentration of trace metals in aquatic environments. **Environmental Monitoring and Assessment**, 183(1), 197-212, 2011.

LUO, J., *et al.* Localised mobilisation of metals, as measured by diffusive gradients in thin-films, in soil historically treated with sewage sludge. **Chemosphere** 90 (2), 464–470, 2013.

LUO, H. *et al.* DGT methodology is more sensitive than conventional extraction strategies in assessing amendment-induced soil cadmium availability to rice. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 143949, 2021.

MA H, LI X, WEI M, ZENG G, HOU S, LI D, XU H. Elucidation of the mechanisms into effects of organic acids on soil fertility, cadmium speciation and ecotoxicity in contaminated soil. **Chemosphere**, 2020.

MAGNA, G. A. M. *et al.* Chumbo e cádmio detectados em alimentos vegetais e gramíneas no município de Santo Amaro-Bahia. **Química Nova**, v. 36, p. 989-997, 2013.

MARCHEZAN, C. *et al.* Consecutive Applications of Mineral Fertilizer or Animal Wastes and Effects on soil Phosphorus after Thirteen Years of no-tillage. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, p. 1-12, 2024.

MARCINKOWSKA, M.; BARAŁKIEWICZ, D.. Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique–HPLC/ICP-MS: A review. **Talanta**, v. 161, p. 177-204, 2016.

MARKIEWICZ, B.; KOMOROWICZ, I.; SAJNÓG, A.; BELTER, M.; BARAŁKIEWICZ, D. Chromium and its speciation samples HPLC/ICP-MS – technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta**, v. 132, p. 814-828, 2015.

MARRUGO-MADRID, S. *et al.* Diffusive gradients in thin films for the measurement of labile metal species in water and soils: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 5, p. 3761-3788, 2021.

MARTINS, C.A.S. A dinâmica de metais traço no solo **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, 2011.

MARTINS, M. L.; PRIMEL, E. G.; CALDAS, S. S.; PRESTES, O. D.; ADAINE, M. B.; ZANELLA, R. Development and validation of a method for the determination of copper in wine by flame atomic absorption spectrometry. **Scientia Chromatographica**, 4:35-51, 2012.

MARTINS, G. C. *et al.* Bioavailability of copper and nickel in naturally metal-enriched soils of Carajás Mining Province, Eastern Amazon, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 193, n. 5, p. 256, 2021.

MCBRIDE, M.; MARTINEZ, C. E.; SAUVE, S. Copper (II) activity in aged suspensions of goethite and organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v. 62, n. 6, p. 1542-1548, 1998.

MCLEAN, J. E. **Behavior of metals in soils**. Technology Innovation Office, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992.

MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P.S. ; DURRANT, S.F. Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films, **Anal. Chim. Acta.** 683, 107–112, 2010.

MENEGÁRIO, A.A.; YABUKI, L.N.M.; LUKO, K.S.; WILLIAMS, P.N.; BLACKBURN, D.M. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters, **Analytica Chimica Acta.** 2017.

MENGATTO JUNIOR, E. A.; SILVA, J. S. dos V.; FERNANDES, C. M.; PARRON, L. M. Dinâmica de uso da terra da bacia hidrográfica do Rio Cara-Cará entre os anos de 2002 e 2010. In: **SIMPÓSIO DE GEOTECNOLOGIAS NO PANTANAL**, 6., 2016, Cuiabá, MT. Anais... São José dos Campos, SP: INPE, 2016.

MIARA, M. A. **Análises têmporo-espaciais da fragilidade ambiental da bacia hidrográfica do rio Cará-Cará, Ponta Grossa – PR. 2006.** Dissertação (Mestrado em Geografia) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

MINAMI, T., SOHRIN, Y., & UEDA, J. Determination of Chromium, Copper and Lead in River Water by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Terbium Hydroxide. **Analytical Sciences**, 21(12), 1519–1521, 2005.

MINKINA, T. M. *et al.* Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil. **MethodsX**, v. 5, p. 217-226, 2018.

MIRANDA M.G., FRIEDE R., RODRIGUES A.C, ALMEIDA D.S. Cadê a minha cidade, ou o impacto da tragédia da Samarco na vida dos moradores de Bento Rodrigues. **Interações** 18(2): 3-12, 2017.

MONTENEGRO, A. C. *et al.* Copper speciation in soil: time evolution and effect of clay amendment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, p. 1-10, 2015.

MOREIRA, C.S.; ALLEONI, L.R.F. Adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. **Scientia Agricola**, v.67, n.3, p.301-307, 2010.

MOREIRA, S. G. **Formas químicas no solo e disponibilidade de micronutrientes à soja em sistema de semeadura direta.** 2003. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2003.

MORO, R. S.; SCHMITT, J.; DIEDRICHS, L. A. Estrutura de um fragmento da mata ciliar do rio Cará-Cará, Ponta Grossa, PR. Publicatio UEPG – **Biological and Health Sciences**, Ponta Grossa, v. 7, n. 1, p. 19-38, 2001.

MOTA E SILVA, *et. al.* Adsorption of metal ions in red marine algae *Lithothamnium calcareum* in the treatment of industrial effluents. **Rev. Ambient. Água** 16 -5, 2021.

NELSON D.L., COX M.M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**, 6.ed., Porto Alegre: Artmed, 2014, 1220p.

NIES, D. H. Efflux-mediated heavy metal resistance in prokaryotes. **FEMS microbiology reviews**, v. 27, n. 2-3, p. 313-339, 2003.

NIJEJE, E.; SAHAN, S. J.; SENYONJO, A. Understanding the Fate of Heavy Metals in the Aquatic Environment: Implications for Pollution Control and Remediation. **Environmental Pollution and Health**, v. 1, n. 1, 2023.

NOGUEIRA, T. A. R.. **Disponibilidade de Cd em Latossolos e sua transferência e toxicidade para as culturas de alface, arroz e feijão**. 2012. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade de São Paulo. 2012.

NORDBERG, Monica; NORDBERG, Gunnar F. Metallothionein and cadmium toxicology—Historical review and commentary. **Biomolecules**, v. 12, n. 3, p. 360, 2022.

NORVELL, W. A. Comparison of chelating agents as extractants for metals in diverse soil materials. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, n. 6, p. 1285-1292, 1984.

NOMURA, C. S., SILVA, C. S. DA ., & OLIVEIRA, P. V. Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: uma revisão. *Química Nova*, 31(1), 104–113, 2008.

O'CONNOR, G. A. Use and misuse of the DTPA soil test. **American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America**, 1988.

OKEREAFOR, U., MAKHATHA, M., MEKUTO, L., UCHE-OKEREAFOR, N., SEBOLA, T., & MAVUMENGWANA, V. Toxic Metal Implications on Agricultural Soils, Plants, Animals, Aquatic life and Human Health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 17(7), 2204, 2020.

OLIVEIRA, Luiz FC et al. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 848-855, 2010.

OMANOVIC, D.; PIZETA, I. PEHAREC, Z.; BRANICA, M. Voltammetric determination of the metal complexing capacity in model solution. **Marine Chemistry**, 53, 121, 1996.

OMRAN, E. S. E. Rapid prediction of soil mineralogy using imaging spectroscopy. **Eurasian Soil Science**, v. 50, p. 597-612, 2017.

ORTEGA-CALVO, J. J.; PARSONS, J. R. **Bioavailability of Organic Chemicals in Soil and Sediment**. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2020.

OYEWO, O. A. *et al.* Heavy metal mobility in surface water and soil, climate change, and soil interactions. In: *Climate Change and Soil Interactions*. **Elsevier**, p. 51-88. 2020.

OZDILEK, Zehra. Teaching the properties of chromium's oxidation states with a case study method. **Chemistry Education Research and Practice**, v. 16, n. 1, p. 39-52, 2015.

PADILHA, N. S. *et al.* Crescimento inicial do pinhão-mansô submetido a diferentes regimes hídricos em latossolo vermelho distrófico. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 513-521, 2016.

PALLER, M. H. *et al.* Use of diffusive gradients in thin films (DGT) to measure potentially bioavailable metals in southeastern USA blackwater streams. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 2, p. 61, 2022.

PAN, F. *et al.* Quantitative assessment on soil concentration of heavy metal–contaminated soil with various sample pretreatment techniques and detection methods. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, p. 1-8, 2020.

PARANÁ. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **RESOLUÇÃO Nº 100 CERH/PR**, de 17 de agosto de 2016. Disponível em: https://www.sedest.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/migrados/File/CERH_-_28_RO/resolucao_100_cerh_enquadramento_tibagi.pdf. Acesso em 25/10/2021.

PARANÁ. SISTEMA DE INFORMAÇÕES AMBIENTAIS. PORTARIA SUREHMA nº 003, de 21 de março de 1991. Disponível em: https://celepar7.pr.gov.br/sia/atosnormativos/form_cons_ato1.asp?Codigo=1686. Acesso em: 25/10/2021.

PARKER, R. *et al.* The application of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) for improved understanding of metal behaviour at marine disposal sites. **Science of the total environment**, v. 575, p. 1074-1086, 2017.

PEANA, M.; *et al.* Biological Effects of Human Exposure to Environmental Cadmium. **Biomolecules**, 13, 36, 2023.

PEREIRA, B. F. F. *et al.* Cadmium availability and accumulation by lettuce and rice. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 645-654, 2011.

PEREIRA, B. **Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Devices as Biomimics for Bioaccessible Rare Earth Elements (REEs) in Soil**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência) - University of Guelph. Canadá. 2028.

PIAZZA, S. A. S. M. **Análise Instrumental Orgânica**. Editora Intersaberes, 2023.

PIECHONTCOSKI, F.; INGLEZ, S. D. Determinação de cádmio em amostras de solo utilizando extração assistida por ultrassom e espectrometria de absorção atômica. In: **SEMINÁRIO INTEGRADO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO**, 39., 2019. Paraná: UTFPR, 2019. Disponível em: <https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2019/paper/viewFile/5273/1730>. Acesso em: 29 abr. 2024.

PLANO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO. **Abastecimento de Água e**

Esgoto Sanitário. PMSB, 2017. Disponível em: http://www.pontagrossa.pr.gov.br/-files/smma/-pmsb_rev_2017-01.pdf. Acesso em: abril de 2024.

POMMIER, A. *et al.* Impact of low ionic strength on DGT sampling with standard APA gels: Effect of pH and analyte. **Talanta**, v. 222, p. 121413, 2021.

PRADO, R. B. *et al.* **Research on the impacts of land use and coverage on water resources: Characterization, state-of-the-art, limitations and future perspectives.** 2017. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1078453>, Acesso em: abril de 2024.

PRASAD, M.N.V. **Heavy metal stress in plants from molecules to ecosystems.** (2ed.), 520p, 2004.

PRIMO, P.P.B. *et al.* Mining disasters in Brazil: a case study of dam ruptures in Mariana and Brumadinho. **Case Studies in the Environment**, v. 5, n. 1, p. 1242438, 2021.

PUY, J. *et al.* Lability criteria in diffusive gradients in thin films. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 25, p. 6564-6573, 2012.

QUAGGIO, J. A. Acidez e calagem em solos tropicais. **Instituto Agronômico**, 2000.

QUIROZ, W. Speciation analysis in chemistry. **ChemTexts**, v. 7, p. 1-17, 2021.

QIU, H. *et al.* Attenuation of metal bioavailability in acidic multi-metal contaminated soil treated with fly ash and steel slag. **Pedosphere**, v. 22, n. 4, p. 544-553, 2012.

RAI, P., LEE, S., ZHANG, M., TSANG, Y., KIM, K.-H. Heavy metals in food crops: health risk, fate, mechanisms, and management. **Environ. Int.** 125, 365–385, 2019.

RAHIM, H. U.; AKBAR, W. A.; ALATALO, J. M. A comprehensive literature review on cadmium (Cd) status in the soil environment and its immobilization by biochar-based materials. **Agronomy**, v. 12, n. 4, p. 877, 2022.

RAIJ, B.V. **Fertilidade do Solo e manejo de nutrientes.** 1. ed. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute. 420p, 2011.

RAJENDRAN, S. *et al.* A critical review on various remediation approaches for heavy metal contaminants removal from contaminated soils. **Chemosphere**, v. 287, p. 132369, 2022.

RASSAEI, F.; HOODAJI, M. ; ABTAHI, S.A. Adsorption kinetic and cadmium fractions in two calcareous soils affected by zinc and different moisture regimes. **Paddy and Water Environment**, v. 18, p. 595-606, 2020.

REIS, V.; DUARTE, A. C. Occurrence, distribution, and significance of arsenic speciation. In: DUARTE, A. C.; REIS, V. (Eds.), Arsenic Speciation in Algae, vol. 85, **Comprehensive Analytical Chemistry**, p. 1-14, 2019.

- REIS, I. M. S. *et al.* Adsorção de cádmio em Latossolos sob vegetação de mata nativa e cultivados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 1960-1969, 2014.
- RIBEIRO-FILHO, M. R. *et al.* Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 495-507, 2001.
- ROENTGEN, W. C. On a new kind. **Nature** **LIII**, v. 1, n. 1, p. 274–276, 1896.
- RUIZ-HUERTA, E. A. *et al.* Bioaccumulation of heavy metals and As in maize (*Zea mays* L.) grown close to mine tailings strongly impacts plant development. **Ecotoxicology**, v. 31, n. 3, p. 447-467, 2022.
- SÁNCHEZ-MARÍN, P. A review of chemical speciation techniques used for predicting dissolved copper bioavailability in seawater. **Environmental Chemistry**, v. 17, n. 7, p. 469-478, 2020.
- SANGI M.R., HALSTEAD M.J., HUNTER K.A. Use of the diffusion gradient thin film method to measure trace metals in fresh waters at low ionic strength. **Anal Chim Acta**;456:241–51. 2002.
- SAWHNEY, B. L.; STILWELL, D. E. Dissolution and elemental analysis of minerals, soils and environmental samples. **Quantitative methods in soil mineralogy**, p. 49-82, 1994.
- SCALLY, S., DAVISON, W., ZHANG, H. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. **Anal. Chim. Acta** 558, 222e229, 2006.
- SENILA, M.; LEVEI, E. A.; SENILA, L. R.. Assessment of metals bioavailability to vegetables under field conditions using DGT, single extractions and multivariate statistics. **Chemistry Central Journal**, v. 6, p. 1-10, 2012.
- SENILA, M. *et al.* Simulated bioavailability of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) in contaminated soil amended with natural zeolite using diffusive gradients in thin-films (DGT) technique. **Agriculture**, v. 12, n. 3, p. 321, 2022.
- SETTLE, F.; **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Prentice Hall PTR: New Jersey, 1997.
- SHABBIR Z. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. **Chemosphere**, 259:127436. 2020.
- SILVA, O. M. *et al.* Qualidade do solo: indicadores biológicos para um manejo sustentável. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 1, p. 6853-6875, 2021.

SILVA, J. R. M. *et al.* Adsorption of metal ions in red marine algae *Lithothamnium calcareum* in the treatment of industrial effluents. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 16, n. 5, e2740, 2021.

SILVA, A. P.; DE CASTILHOS GHISI, N.; OLIVEIRA, E. C. Cienciometria sobre Toxicidade de Cádmio em Organismos Aquáticos. **Anais do Encontro Nacional de Pós-graduação**, v. 5, n. 1, p. 46-50, 2021.

ŠIMANSKÝ, V.; JONCZAK, J. Aluminium and iron oxides affect the soil structure in a long-term mineral fertilised soil. **Journal of soils and sediments**, v. 20, p. 2008-2018, 2020.

SKOOG, HOLLER, NIEMAN, **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.

SLAVEYKOVA, V. I.; KARADJOVA, I. B.; KARADJOVA, M.; TSALEV, D. L.; Environ. Sci. Technol. V. 43, 1798. 2009.

SMITH, J., & BROWN, K. Environmental Impacts of Heavy Metals: A Review. **Journal of Environmental Science and Technology**, 57(2), 123-135, 2023.

STRAWN, D. G. Sorption mechanisms of chemicals in soils. **Soil Systems**, v. 5, n. 1, p. 13, 2021.

SU, Y. *et al.* Modification of agarose with carboxylation and grafting dopamine for promotion of its cell-adhesiveness. **Carbohydrate Polymers**, v. 92 p. 2245– 2251, 2013.

SUN, Y., ZHOU, Q., XIE, X., LIU, R. Spatial, Sources and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination of Urban Soils in Typical Regions of Shenyang, China. **Journal of Hazardous Materials**, 174, 455-462. 2010.

SUN, H. *et al.* Assessing Cu remobilization in reservoir riparian soils prior to water impoundment using DGT and geochemical fractionation. **Geoderma**, v. 327, p. 55-62, 2018.

SUNDA, W.; GUILLARD, R.R.L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. **Journal of Marine Research**, 34, 4:511-529, 1976.

SUSSULINI, A.; ARRUDA, M. A. Z. **Eclética Química**, 31:73-80, 2006.

TAMÁS MJ, SHARMA SK, IBSTEDT S, JACOBSON T, CHRISTEN P. Heavy Metals and Metalloids as a Cause for Protein Misfolding and Aggregation. **Biomol**, 252-267, 2014.

TANAKA T., Gels, **Scient. Amer.** 244, 124–138, 1981.

TANDY, S. *et al.* The Use of DGT for Prediction of Plant Available Copper, Zinc and Phosphorus in Agricultural Soils. **Plant and Soil**, 346, 167-180. 2011.

TCHOUNWOU P.B., YEDJOU C.G., PATLOLLA A.K., SUTTON D.J. **Heavy Metals and Toxicity and the Environment**. 101: 133-164, 2012.

TELLA, M., *et al.* Increased Zinc and Copper Availability in Organic Waste Amended Soil Potentially Involving Distinct Release Mechanisms. **Environmental Pollution**, 212, 299-306. 2016.

TEMPLETON, D. M. *et al.* Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). IUPAC. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1453-1470, 2000.

TERAMOTO, E. H, GEMEINER, H., ZANATTA, M.B.T., MENEGÁRIO, A.A., CHANG, H.K. "Metal Speciation of the Paraopeba River after the Brumadinho Dam Failure." **The Science of the Total Environment** 757, 2021.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n° 7, jun. 1979.
TIAN, K. *et al.* Cadmium phytoavailability under greenhouse vegetable production system measured by diffusive gradients in thin films (DGT) and its implications for the soil threshold. **Environ Pollut.** 412 – 421, 2018.

TONELLO, P. S.; ROSA, A. H.; ABREU, C. H. J.; MENEGÁRIO, A. A.; Anal. **Chim. Acta**. 598, 162, 2007.

TONG, L. *et al.* Evaluation of the BCR sequential extraction scheme for trace metal fractionation of alkaline municipal solid waste incineration fly ash. **Chemosphere**, v. 249, p. 126115, 2020.

TREDER, W.; CIESLINSKI, G.. Effect of silicon application on cadmium uptake and distribution in strawberry plants grown on contaminated soils. **Journal of Plant Nutrition**, v. 28, n. 6, p. 917-929, 2005.

TIAN, K. *et al.* Cadmium phytoavailability under greenhouse vegetable production system measured by diffusive gradients in thin films (DGT) and its implications for the soil threshold. **Environ Pollut.** 412 – 421, 2018.

U.S.EPA. **Method 1669** - sampling ambient water for determination of trace metals at EPA Water Quality Criteria level. Washington DC, 1996.

U.S.EPA. **Method 3050B** - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 12p. 1996.

VACULÍK, Marek *et al.* Silicon modifies root anatomy, and uptake and subcellular distribution of cadmium in young maize plants. **Annals of Botany**, v. 110, n. 2, p. 433-443, 2012.

VANDERCASTEELE, C.; BLOCK, C. B.; **Modern Methods for Trace Elements Determination**, John Wiley: Chichester, 1993

VARENNES, A. **Produtividade dos Solos e Ambiente**. Escolar (Ed.). Lisboa, 2003.

VENDRAME, P. R. S. *et al.* Disponibilidade de cobre, ferro, manganês e zinco em solos sob pastagens na Região do Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, p. 859-864, 2007.

VIANA, J. L. M.; MENEGÁRIO, A. A.; FOSTIER, A. H. Preparation of environmental samples for chemical speciation of metal/metalloids: A review of extraction techniques. **Talanta**, v. 226, p. 122119, 2021.

VIOLANTE, A. U. D. N. *et al.* Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 10, n. 3, p. 268-292, 2010.

WAGAI, R.; KAJIURA, M.; ASANO, M. Iron and aluminum association with microbially processed organic matter via meso-density aggregate formation across soils: organo-metallic glue hypothesis. **Soil Discussions**, v. 2020, p. 1-42, 2020.

WAGNER S, *et al.* Selective Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) for the Simultaneous Assessment of Labile Sr and Pb Concentrations and Isotope Ratios in Soils. **Anal Chem**. 26 – 94, 2022.

WANG, C.C.; CHANG, C.Y.; CHEN, C.Y. Study on metal ion adsorption of bifunctional chelating/ion-exchange resins. **Macromolecular chemistry and physics**, v. 202, n. 6, p. 882-890, 2001.

WANG, J. *et al.* Assessment of arsenic availability in soils using the diffusive gradients in thin films (DGT) technique-a comparison study of DGT and classic extraction methods. **Environmental Science-Processes & Impacts**, v. 16, n. 10, p. 2355–2361, 2014.

WANG, *et al.* Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions, **Analytica Chimica Acta**, 2016.

WANG, L., *et al.* Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Aquatic Ecosystems. **Environmental Pollution**, 286, 117368, 2022.

WEI, Y. *et al.* Removing hexavalent chromium by nano zero-valent iron loaded on attapulgite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 2, p. 48, 2022.

WELZ, B.; SANTELLI, R.E.; MACHADO, W.T.V.. **Avaliação da resina quelante Chelex-100 na pre-concentração e da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite para a determinação de metais traço em água produzida de alta salinidade**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2011.

WEN, Y, *et al.* Bioavailability of Cd in Agricultural Soils Evaluated by DGT Measurements and the DIFS Model in Relation to Uptake by Rice and Tea Plants. **Agronomy**, v. 13, n. 9, p. 2378, 2023.

WU X., COBBINA S.J., MAO G., XU H., ZHANG Z., YANG L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. **Environ Sci Pollut**, 23, 8244-8259, 2016.

WU, D. *et al.* Online sequential fractionation analysis of arsenic adsorbed onto ferrihydrite by ICP-MS. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 21, p. 14309-14313, 2020.

WU M, ZHI M, LIU Y, HAN J, QIN Y. In situ analysis of copper speciation during in vitro digestion: Differences between copper in drinking water and food. **Food Chem**, 2022.

YABUKI, L.N.M., COLAÇO, C.D., MENEGARIO, A.A. DOMINGOS, R.N. CHANG H.K., PASCOALOTO, D. "Evaluation of Diffusive Gradients in Thin Films Technique (DGT) for Measuring Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, and Zn in Amazonian rivers. **Environmental Monitoring and Assessment** 186.2, p.961-69, 2013.

YAO, Y., SUN, Q., WANG, C., WANG, P.-F., MIAO, L.-Z., & DING, S.-M. The Combination of DGT Technique and Traditional Chemical Methods for Evaluation of Cadmium Bioavailability in Contaminated Soils with Organic Amendment. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 13, 595. 2016.

YI, R. *et al.* Determination of trace available heavy metals in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with phase transformation method. **Analytical chemistry**, v. 90, n. 11, p. 7080-7085, 2018.

YISHUE, S. Modification of agarose with carboxylation and grafting dopamine for promotion of its cell-adhesiveness. **Carbohydrate Polymers**. V. 92. 2245-2251. 2013.

YUSOF, A. M., CHIA, C. H., WOOD, A. K. H. Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in surface waters with a Chelex-100 resin column and their quantitative determination using inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 273(3), 533–538, 2007.

XU, Z. *et al.* A critical review on chemical analysis of heavy metal complexes in water/wastewater and the mechanism of treatment methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 131688, 2022.

ZANÃO JÚNIOR L.A., LANA R.M.Q., CARVALHO-ZANÃO M.P., GUIMARÃES E.C. Variabilidade espacial de atributos químicos em diferentes profundidades em um Latossolo em sistema de plantio direto. **Rev Ceres**; 57:429-438, 2010.

ZHANG H, DAVISON W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. **Anal Chem**. 67:3391–400, 1995.

ZHANG, H., DAVISON, W., KNIGHT, B., MCGRATH, S. In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. **Environmental Science Technology**, 32:704– 710; 1998.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, vol. 398, p. 329-340, 1999.

ZHANG, H., DAVISON, W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, 398(2-3), 329-340, 2000.

ZHANG, H. *et al.* A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 12, p. 2602-2607, 2001.

ZHANG, N.; ZANG, S.; SUN, Q. Health risk assessment of heavy metals in the water environment of Zhalong Wetland, China, **Ecotoxicology**, 2014.

ZHANG, S., WANG, Y., PERVAIZ, A., KONG, L., HE, M., 2018. Comparison of diffusive gradients in thin-films (DGT) and chemical extraction methods for predicting bioavailability of antimony and arsenic to maize. **Geoderma**. 332, 1-9, 2018.

ZHANG, C.; BARRON, L.; STURZENBAUM, S. The transportation, transformation and (bio) accumulation of pharmaceuticals in the terrestrial ecosystem. **Science of the Total Environment**, v. 781, p. 146684, 2021.

ZHANG, H., WANG, X. Novel Approaches in Heavy Metal Adsorption: From Nanomaterials to Environmental Applications. **Advanced Materials Interfaces**, 9(12), 2102101, 2022.

ZHAO, F. *et al.* Comparison of soil solution speciation and diffusive gradients in thin-films measurement as an indicator of copper bioavailability to plants. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 25, n. 3, p. 733-742, 2006.

ZHAO, F. *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies. **Environmental science & technology**, v. 49, n. 2, p. 750-759, 2015.

ZHAO, Q. *et al.* Strong mineralogic control of soil organic matter composition in response to nutrient addition across diverse grassland sites. **Science of the Total Environment**, v. 736, p. 137839, 2020.

ZHENG, X. *et al.* Effects of substrate types on the transformation of heavy metal speciation and bioavailability in an anaerobic digestion system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 101, p. 361-372, 2021.

ZHITKOVICH, A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. **Chemical Research in Toxicology**, v. 24, p. 1617-1629, 2011.

ZHU, Qing et al. Bioavailability Assessment of Heavy Metals and Organic Pollutants in Water and Soil Using DGT: A Review. **Applied Sciences**, v. 13, n. 17, p. 9760, 2023.

ZULFIQAR, U. *et al.* Chromium toxicity, speciation, and remediation strategies in soil-plant interface: A critical review. **Frontiers in Plant Science**, v. 13, p. 1081624, 2023.