



GOVERNO DO ESTADO DE MATO GROSSO
SECRETARIA DE ESTADO DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE MATO GROSSO
CARLOS ALBERTO REYES MALDONADO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM REDE NACIONAL EM
GESTÃO E REGULAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS



TÉCNICA DGT COM MEMBRANA LIGANTE DE QUITOSANA PARA MENSURAÇÃO DE MERCÚRIO

PATRICIA GURALSKI DAMASCENO

Cuiabá/MT
2023



PATRICIA GURALSKI DAMASCENO

TÉCNICA DGT COM MEMBRANA LIGANTE DE QUITOSANA PARA MENSURAÇÃO DE MERCÚRIO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos - ProfÁgua - Unidade UNEMAT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. Wilkinson Lopes Lázaro

Banca examinadora:

Prof. Dr. Adley Bergson Gonçalves de Abreu

Prof. Dr. Hilton Marcelo de Lima Souza

Cuiabá/MT
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço aqui a minha Família, que me apoiou nesse novo desafio, ao meu Orientador, que se dedicou para que minha pesquisa tivesse andamento, aos Professores, que atualizam os conhecimentos e trouxeram novas perspectivas, aos meus Colegas de classe, todos sempre unidos para solucionar as situações de dificuldades e a CAPES e UNEMAT. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, agradeço também ao Programa de Mestrado Profissional em Rede Nacional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos - ProfÁgua, Projeto CAPES/ANA AUXPE N°. 2717/2015, pelo apoio técnico científico aportado até o momento

RESUMO

DAMASCENO, Patrícia Guralski. TÉCNICA DGT COM MEMBRANA LIGANTE DE QUITOSANA PARA MENSURAÇÃO DE MERCÚRIO. Dissertação. Mestrado Profissional em Gestão e Regulação de Recursos Hídricos, Programa de Pós-graduação em Rede Nacional ProfÁgua, UNEMAT, Tangará da Serra. 2023.

O Mercúrio (Hg) é um metal tóxico aos humanos e de grande preocupação ambiental, em particular por causa de sua alta volatilidade, longo tempo de residência atmosférica e toxicidade intrínseca, particularmente em sua forma metilada (MeHg). Em regiões tropicais, muito do Hg encontrado na água é proveniente tanto de garimpos como do próprio solo da região, rico no metal. Determinar com exatidão a dinâmica da biodisponibilidade do metal, ainda é uma meta da comunidade científica. A técnica de gradientes difusivos em filmes finos (DGT) é uma ferramenta promissora para análise *in situ* metais “livres”. O dispositivo DGT usa uma camada de difusão, convencionalmente um hidrogel e um agente de ligação, tipicamente um composto altamente afim do analito em estudo, impregnado em uma camada fina. Entretanto, o preço das unidades DGT pode ser um fator restritivo a sua implementação em áreas carentes de recursos. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi o de apresentar os passos de construção de um DGT a base de quitosana, a fim de popularizar a técnica, e comparar seus potenciais de adsorção máximo e cinéticas de adsorção em relação a outros DGTS com base na literatura. Nossos resultados indicam que os DGTs fabricados a partir do esquema utilizado por nós pode ser funcional, com taxas máximas de adsorção maiores que os DGTs convencionais a base de tióis e com cinéticas de adsorção semelhantes, sugerindo que, após validação do método, a abordagem pode ser uma alternativa promissora e mais econômica para o monitoramento de mercúrio em ambientes naturais.

Palavras-chave: Quitosana, Mercúrio, Biofilmes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema do dispositivo DGT. Fonte: AMIN et al., 2021; QIU et al., 2008 15
- Figura 2 - Isoterma de Freundlich de acumulação de Hg em aparato DGT com gel adsorvente a base de quitosana 18
- Figura 3 - Curvas de acumulação de Hg, mostrando a massa acumulada normalizada de Hg pela concentração da solução (5 µg/L(a) e 50 µg/L(b)). 19

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA

CORSAN – COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO

DGT - DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO

EPA - AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL

Hg - MERCÚRIO

pH- POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

MeHg- METILMERCÚRIO

UK - UNIVERSIDADE DE LANCASTER

OMS- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE

NH₄NO₃- NITRATO DE AMÔNIA

N₂S₂O₃- TIOSULFATO

NaCl - CLORETO DE SÓDIO

MT- MATO GROSSO

CP-MS - ESPECTROMETRO DE MASSA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3	MATERIAL E MÉTODOS	16
3.1	DESENVOLVIMENTO DO PROJETO	16
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1.1	<i>Ensaio de laboratório</i>	<i>19</i>
5	CONCLUSÕES	
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

1 INTRODUÇÃO

O mercúrio é um elemento químico com propriedades físicas e químicas únicas. A temperatura ambiente, o mercúrio se apresenta como um líquido denso de cor prateada, uma característica rara entre os metais. Sua natureza líquida é atribuída a um ponto de fusão excepcionalmente baixo, em torno de -39° Celsius, e a um ponto de ebulição de 356 graus Celsius (NASCIMENTO & CHASIN,2001).

Além disso, o mercúrio exibe tensão superficial baixa, o que significa que forma facilmente gotas e se espalha em superfícies, um comportamento incomum para um líquido metálico. Essas características tornam o mercúrio valioso em aplicações como termômetros e barômetros.

Os compostos mercuriais tendem a apresentar solubilidade em água bastante variada. Por exemplo, o mercúrio elementar a 30°C apresenta solubilidade de 2 ug/L ; o cloreto mercurioso a 25°C , 2mg/L ; o cloreto mercúrico a 20°C , 69 g/L . A solubilidade do metilmercúrio em água é maior que a do cloreto mercurioso em aproximadamente três ordens de grandeza, devido à alta solubilidade do cátion metilmercúrio em água (HSDB,2000; WEBELEMENTS,2001; WHO,1978; WHO1991; WHO,1989).

Nos últimos anos, a contaminação de rios por mercúrio se tornou uma grande preocupação ambiental em todo o mundo. O Mercúrio é um metal pesado altamente tóxico que pode causar danos irreparáveis à saúde humana e aos ecossistemas naturais. Embora muitos estudos já tenham sido realizados para avaliar a presença de mercúrio em rios, ainda há muito a ser feito para garantir que esses corpos d'água estejam seguros para o uso humano e a vida selvagem

O mercúrio (Hg) é um contaminante global que apresenta riscos significativos à saúde, especialmente quando presente na sua forma da neurotoxina metilmercúrio. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), “o metilmercúrio é uma neurotoxina potente que pode causar danos graves ao sistema nervoso, especialmente em crianças e fetos em desenvolvimento” (EPA, 2021).

Além disso, após ser liberado por fontes naturais ou antrópicas, o Hg tende a se acumular no solo e nas matrizes sedimentares devido ao seu alto coeficiente de partição ($\text{Log } K_d = 3-5$) e dessa forma as espécies inorgânicas de Hg presentes no sedimento podem entrar

diretamente na cadeia alimentar trófica ou se converter em metilmercúrio (BLAND 2020). A especiação de mercúrio e metilmercúrio em ambientes é altamente dependente de sua mobilidade (labilidade) e fatores ambientais disponíveis, como o pH, a Temperatura e também a presença de compostos orgânicos (AMIN et al., 2021; QIU et al., 2008).

De acordo com Hammerschidt e Fitzgerald (2004), a bioacumulação de metilmercúrio em peixes pode levar a níveis perigosos para o consumo humano, especialmente em populações que dependem do peixe como principal fonte de alimento. Portanto a compreensão dos riscos e impactos do metilmercúrio é crucial para a gestão ambiental e saúde pública.

Um estudo feito por Campos et al. (2021), mostrou que a presença natural de mercúrio no ambiente aquático é amplamente influenciada por fatores climáticos e geológicos. Ele investigou a concentração de mercúrio em sedimentos de rios em diferentes regiões do Brasil e descobriu que a distribuição do mercúrio no ambiente aquático é influenciada por processos químicos complexos, que envolvem interações entre rochas, solos, sedimentos e água, enfatizando que a presença natural do metal em rios, pode ser agravada por atividades antrópicas, como a mineração e o desmatamento, que podem levar a uma maior mobilização e acumulação do mercúrio na cadeia alimentar.

A Bioacumulação do mercúrio em organismos aquáticos em diferentes níveis tróficos é altamente influenciada por fatores ambientais, como a concentração do metal na água e a de alimento disponível, e especialmente quando se trata de peixes (SOARES ET AL., 2020). Ainda nesse contexto um estudo examinou a bioacumulação em plantas aquáticas em que os resultados demonstraram que as plantas apresentavam altas concentrações de mercúrio em seus tecidos, o que pode causar implicações significativas na saúde humana, especialmente em regiões onde as plantas são consumidas como alimento (BISWAS et al., 2021).

Na Amazônia, muito do Hg encontrado na água é proveniente tanto de garimpos como do próprio solo da região, rico no metal (ROULET, 1999). A presença do mercúrio nos rios da região amazônica tem sido uma preocupação crescente nas últimas décadas, especialmente devido ao grande número de garimpos ilegais que operam na área.

Estima-se que existam cerca de 20.000 garimpos clandestinos na Amazônia brasileira, e muitos deles usam o mercúrio em seus processos de mineração do ouro, contribuindo significativamente para a contaminação dos rios com esse metal pesado tóxico (MELO, 2018). O metal pode se acumular nos organismos vivos e causar danos irreparáveis ao

ecossistema amazônico. Estudos vêm demonstrando que a atividade de garimpo nessa região tem gerado impactos ambientais significativos. De acordo com Cordeiro et al (2020) seu estudo realizado na bacia amazônica mostrou que a concentração de mercúrio na biota aquática da região é significativamente alta.

Além da biota aquática, a contaminação por mercúrio também tem afetado a fauna terrestre. As aves da região mostraram que a exposição ao Hg pode causar danos ao sistema nervoso central, bem como reduzir sua capacidade reprodutiva e afetar sua taxa de sobrevivência (GUIMARÃES et al., 2016).

O DGT (Diffusive Gradients in thin films) é uma técnica que tem sido amplamente utilizado como uma ferramenta eficaz para monitorar a concentração de mercúrio em rios tropicais. A técnica é uma ferramenta promissora para análise *in situ* metais “livres”. O dispositivo DGT usa uma camada de difusão, convencionalmente um hidrogel de poliacrilamida e um agente de ligação, tipicamente um composto altamente afim do analito em estudo, impregnado em um hidrogel de poliacrilamida.

A técnica baseada na Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT), proposta e desenvolvida pelos pesquisadores da Lancaster University (UK), William Davison e Hao Zhang (NATURE, 1994), a fim de usar uma matriz sólida para análise de metais a partir de maquinaria menos custosa em relação aos meios mais tradicionais (ICP-MS) tem sido amplamente reconhecida como uma ferramenta eficaz para o estudo em diferentes campos de pesquisa e processos ambientais, incluindo monitoramento da qualidade de água, especiação química em solução, geoquímica de sedimentos, processos dinâmicos e biogeodisponibilidade dos elementos em águas e solos (DAVISON; ZHANG, 2012).

Apesar da redução de custos nas análises, é importante notar que as unidades DGT atualmente são fabricadas na Europa, o que pode torná-las financeiramente inacessíveis para a maioria dos laboratórios ambientais com orçamentos mais limitados. A busca por aprimorar a relação custo-benefício dessa técnica tem sido um foco de estudo de várias equipes de pesquisa. Nesse contexto, dada a carência de parques tecnológicos ambientais no Brasil e na América Latina, este estudo tem como objetivo demonstrar a eficácia de um dispositivo DGT mais acessível, utilizando quitosana como agente adsorvente, para a detecção de mercúrio em águas fluviais. Isso contribuirá significativamente para a avaliação ambiental em áreas com recursos financeiros limitados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No mundo, os DGT's foram inicialmente desenvolvidos na década de 1990 como uma técnica para especiação de elementos traço em solos e águas, mas desde então tem sido amplamente utilizado para a especiação de mercúrio em amostras ambientais incluída águas superficiais, sedimentos e solos (ZHAO et al., 2018).

A técnica é baseada na difusão dos íons metálicos através de uma camada de gel, onde se encontram os ligantes específicos. Esses ligantes seletivamente retiram as espécies de mercúrio na solução e as concentram em um suporte sólido, que é posteriormente analisado.

Vários estudos relatam o uso bem-sucedido da técnica DGT na especiação de mercúrio em amostras ambientais, como o estudo de Wang et al. (2017), que aplicou a técnica na análise de amostras de sedimentos de água subterrânea contaminada com mercúrio. Ele concluiu que o dispositivo é uma técnica eficaz para o que se propõe.

No Brasil, o uso da técnica é relativamente recente, com o primeiro estudo publicado em 2013 (COSTA et al., 2013). O estudo aplicou a técnica na análise de amostras de sedimentos e água de um estuário tropical brasileiro. A pesquisa envolveu a instalação de dispositivo em locais estratégicos do ambiente, e os resultados indicaram que a técnica é uma ferramenta confiável e eficiente, pois revelou que a maior parte do mercúrio presente estava na forma inorgânica, enquanto nas amostras de água o mercúrio estava predominantemente na forma orgânica. No estudo de Abreu et al. (2017), os resultados indicaram que a técnica foi capaz de medir a concentração de mercúrio disponível em sedimentos, o que pode ser importante para avaliar o risco ambiental associado à contaminação por esse elemento. Por fim, o estudo concluiu que a técnica é promissora para a avaliação da mobilidade e disponibilidade do elemento em ambientes aquáticos. Desde então, vários estudos têm relatado o uso bem-sucedido da Técnica DGT.

Algumas das vantagens significativas apresentadas pelo dispositivo é o fato de permitir a determinação de concentrações de metais em baixos níveis com alta precisão (CHEN et al., 2019; WU et al., 2021). Além disso, é um método de amostragem *in-situ*, o que reduz o impacto ambiental e os custos associados à coleta e transporte de amostras.

De acordo com Han et al. (2020), outro benefício do DGT é sua capacidade de coletar simultaneamente mercúrio iônico e orgânico em uma única amostra, fornecendo informações mais abrangentes sobre a distribuição do elemento no sistema aquático. E ainda tem sua

capacidade de integrar amostragem e medida em um único dispositivo, permitindo a análise *in-situ* e em tempo real do metal. Segundo Zhang et al. (2019), o DGT pode ser facilmente acoplado a dispositivos portáteis de espectrometria de massa para a análise online, permitindo a monitorização em tempo real da contaminação por mercúrio em sistemas aquáticos.

Entre os principais avanços da Técnica, destacam-se sua capacidade de medir a concentração de mercúrio disponível em solução ou em sedimentos, o que pode ser importante para avaliar o risco ambiental associado à contaminação pelo metal. Além disso, a técnica é relativamente simples e fácil de usar, e pode ser aplicada em campo ou em laboratório, o que a torna uma ferramenta importante para estudos ambientais.

Outros avanços da técnica incluem a sua capacidade de especiar outros metais pesados como o cádmio e o chumbo, e a possibilidade de utilização de diferentes tipos de membranas para a captura de diferentes espécies químicas de metais (ZHAO et al., 2018). No entanto, apesar dos avanços, ainda há desafios a serem superados, como a aplicação em ambientes complexos e a necessidade de validação dos resultados obtidos com outras técnicas (COSTA et al., 2013).

A Técnica de Gradientes Difusivos em Membranas finas tem sido amplamente utilizada para medição de mercúrio em rios e outros corpos d'água. Essa técnica consiste em imobilizar o mercúrio em uma membrana fina e permeável, através da qual o Hg difunde-se para uma solução de aferição (MACHADO et al., 2018).

A detecção de mercúrio em águas por meio da técnica DGT é de grande importância, pois a exposição de altos níveis de mercúrio pode causar efeitos adversos na saúde humana e na vida selvagem. Ela envolve a utilização de um dispositivo de amostragem de membrana fina para capturar o mercúrio em solução, que é então analisado por meio de espectrometria de massa, sendo particularmente útil em rios tropicais, onde a biodiversidade e a saúde humana estão em risco.

Um estudo recente de Okoji et al. (2020) explorou o uso da técnica para medir a concentração de Hg em dois rios tropicais na Nigéria e os resultados mostraram que a concentração de mercúrio em ambos os rios excedeu os limites seguros estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA). Este estudo demonstrou a eficácia da técnica para detectar altos níveis de mercúrio em rios tropicais e a necessidade de intervenções para reduzir a contaminação.

Um estudo realizado por Wang et al. (2019), também avaliou a eficácia da técnica em águas superficiais, e constatou que em algumas situações, a quantificação de Hg nas membranas apresentou problemas, pois a presença de outras espécies químicas na água, como o sulfeto, cloreto e bicarbonato, pode interferir na coleta, resultando em uma subestimação ou superestimação dos valores medidos. Além disso, outros autores destacam que a interferência de outras espécies químicas na água pode resultar em uma perda de Hg nas membranas do aparato, comprometendo a precisão da medida (ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2019).

Todas essas dificuldades supracitadas têm levado os pesquisadores a buscar alternativas para minimizar os efeitos das interferências de outras espécies químicas na água. Uma das alternativas para o uso dos agentes complexantes específicos para Hg, como o tiouréia e o ácido tiodiglicólico, ajudam a minimizar a perda de Hg nas membranas do dispositivo (ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2019). Além disso, alguns estudos têm investigado o uso de membranas modificadas para melhorar a seletividade e a sensibilidade da técnica na medição do Hg em ambientes complexos (SHI et al., 2020; HE et al., 2021).

Uma alternativa é a combinação da técnica DGT com outras técnicas de análise de Hg, como a espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, para obter uma melhor precisão e exatidão na quantificação de Hg nas amostras (ZHANG et al., 2019; ZHAO et al., 2020).

Ainda nesse contexto, sobre os solventes utilizados especificamente para a determinação do mercúrio em águas de rios. De acordo com Zhu (2016), o solvente mais utilizado para a determinação desse metal em específico é o nitrato de Amônio, NH_4NO_3 . Ele é capaz de complexar o Hg^{2+} presente na água, assim, aumentar sua concentração no dispositivo. Além disso, outros solventes têm sido utilizados para a determinação, como o tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e o Cloreto de sódio (NaCl) (ZHANG et al., 2018; ZHANG et al., 2020). Dessa maneira, a escolha do solvente depende das características específicas das amostras e do metal a ser determinado, bem como das condições experimentais pode afetar a eficiência dos métodos DGT e, portanto, a precisão das medições obtidas.

A quitosana foi relatada pela primeira vez no Japão e no ano de 1986 o país já possuía 15 indústrias produzindo quitina e quitosana em escala comercial. A quitosana é produzida em escala comercial no mundo todo, principalmente no Japão, onde mais de 100 milhões de toneladas são produzidas anualmente a partir de caranguejos e camarões (JUNIOR, 2013).

Sendo a quitosana um material atóxico, biodegradável e obtida de fonte natural, de acordo com PONTES, 2023, A quitosana é derivada da quitina, obtida através da reação de desacetilação, formada quase que em sua totalidade por unidades de 2-acetamino-2-desoxi-D-glicopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas. Essa molécula possui várias possibilidades de sofrer modificações devido aos seus grupos amino e hidroxila.^{21,22} Uma destas alterações é a formação de uma base de Schiff (BS), reação que ocorre entre o grupo amino da quitosana com o carbonila de um aldeído ou uma acetona. As BS representam uma classe importante de ligantes na química de coordenação, uma vez que possibilitam a formação de compostos de coordenação com vários metais e em diferentes estados de oxidação.

No Brasil, a quitosana vem sendo comercializada apenas como um suplemento alimentar, sendo um produto de fácil acesso em farmácias de manipulação (TIKHONOV et al., 2006). Os biopolímeros à base de quitosana, como os obtidos a partir dos resíduos do camarão, tem um grande potencial para serem utilizados pela indústria de alimentos (MARTINS et al., 2022). Mais especificamente, o uso da quitosana em revestimento de frutas vem sendo estudado nos últimos anos, se constituindo em uma alternativa 13 tecnologicamente sustentável, haja vista que seu revestimento aumenta o tempo de vida de prateleira de frutas (SHIEKH, 2010).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de grau analítico, assim como água ultrapura (18,02 M Ω cm). Toda vidraria e materiais foram lavados e descontaminados em solução ácida de ácido nítrico (HNO₃) 15%, enxaguados em água ultrapura e secos em câmaras de fluxo laminar.

3.1 CONSTRUÇÃO DOS DGTs DE FABRICAÇÃO PRÓPRIA.

Descrito por Zhang et al (2020), o DGT é composto por cinco camadas distintas. A Primeira é o suporte de plástico, que é utilizado para manter a estrutura do dispositivo. A segunda camada é a membrana de difusão, que consiste em um filme fino de policarbonato ou outra de material semelhante, essa camada é responsável por limitar a taxa de difusão do analito através do DGT. A terceira camada é a de gel, que é composta por um gel altamente poroso contendo resinas de troca iônica, ela atua como filtro para reter e concentrar os íons de analito. A quarta camada é a resina de troca iônica, que é responsável por seletivamente capturar e reter os íons do analito e, por fim, a última camada é o filtro poroso, que permite a entrada do fluxo de água para o dispositivo, ele é geralmente feito de uma malha de nylon ou de outro material semelhante.

Juntas essas camadas garantem a alta sensibilidade e seletividade da técnica. Sendo assim, a estrutura DGT é composta por várias camadas que trabalham juntas para limitar a taxa de difusão do analito, concentrá-lo e seletivamente capturá-lo, garantindo a alta sensibilidade.

O DGT é uma técnica que tem sido amplamente utilizada para a medição de mercúrio em diversos ambientes aquáticos, incluindo rios, lagos, estuários e oceanos. No entanto, existem alguns desafios associados ao uso dele para a medição de Hg nas membranas, que incluem o tempo de exposição, influência de salinidade, efeito da matriz da amostra.

O tempo de exposição é um fator crítico para a precisão da medida do mercúrio, especialmente em ambientes com baixa concentração do elemento. Desse modo é crucial estabelecer o período ideal para garantir a acurácia da medição de Hg nas membranas. Já a influência da salinidade pode afetar a eficiência do dispositivo na coleta de Hg. Portanto é importante considerar a salinidade da água em que o dispositivo será usado e ajustar o tempo de exposição e a concentração do agente complexante diante desse fator. Ainda nesse contexto, outro desafio é o efeito da matriz da amostra está relacionada com a presença de íons na água. Dessa forma é fundamental investigar o impacto da matriz na medição de Hg nas membranas (ZHANG, 2017).

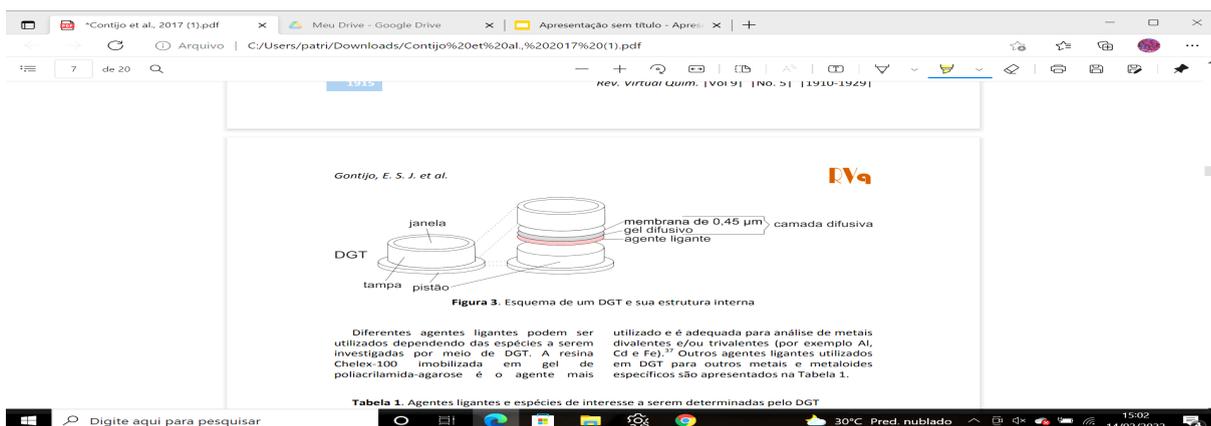


Figura 1 - Esquema do dispositivo DGT. Fonte: AMIN et al., 2021; QIU et al., 2008

Géis difusivos: As unidades de DGTs de fabricação própria foram confeccionadas a base de gel de poli(acrilamida), seguindo Hintelman (2006) e Fernández-Gómez *et al.* (2011). Primeiramente, uma solução de gel composta por 15% (v/v) de acrilamida e 0,3% (v/v) de reticulador foi preparada. Posteriormente, a polimerização foi iniciada pela adição de 7 μL de persulfato de amônio a 10% (p/v) recém-preparado e 2 μL de tetrametiletilenodiamina (TEMED) por cada mililitro de solução de gel, como catalizador.

Após a mistura, a solução foi imediatamente despejada entre duas placas de vidro separadas por um espaçador de Teflon com 0,25 mm de espessura e mantidas cerca de 44 ± 2 C, durante 45 minutos. Os géis foram hidratados em água Milli-Q por pelo menos 24 horas antes do uso. Durante esta etapa de hidratação, o gel expandiu-se até a sua dimensão estável (0,76mm), enquanto as impurezas dentro do gel foram capazes de se difundir. Os géis foram armazenados em água Milli-Q até a montagem.

Géis adsorventes: Os géis adsorventes foram preparados a igual maneira dos géis difusivos, exceto pela adição de 0,7 g de quitosana (1 molar) a mistura.

Montagem dos dispositivos: Após o descanso, os géis foram cortados em discos de 2,5 cm de diâmetro. Para montagem dos aparatos, utilizamos moldes de pistão de polipropileno, com janelas de 2 cm de diâmetro, de acordo com os procedimentos descritos em ZHANG; DAVISON (1999). Cada pistão garante que apenas uma área de 3,14cm² do DGT seja exposta ao ambiente. Um disco de gel adsorvente foi colocado no topo do pistão cilíndrico, com o lado contendo os grânulos de quitosana depositados por gravidade voltados para cima. Acima do disco adsorvente, um disco de gel difusivo foi colocado no topo, seguido por filtro de membrana de nylon com 0,1 mm de espessura e 0,45 μm de tamanho de poro, como filtro de

janela. Os filtros de janela para a montagem dos DGTs foram impregnados com nanopartículas de prata estabilizadas em polímeros biocompatíveis (NanoBio Silver, NST, USA), solubilizadas em metanol, a concentrações de 0,75 mM para evitar o acúmulo de biofilme. Cada preparação de géis, possibilitou a montagem de 20 aparatos DGT. Na figura abaixo o aparelho DGT montado.



Figura 2 - Dispositivo DGT finalizado. Fonte: próprio autor

3.2 CUSTOS

Unidades comerciais de DGT (C-DGT; Exposmeter AB, Taveljö, Suécia) construídas com base em uma resina Spheron-Thiol imobilizada em uma camada de gel de poliacrilamida como agente de ligação e um gel de poliacrilamida com 0,76 mm de espessura como camada difusora, tem custo de R\$ 96,17 em valores atuais. Já para os DGT's de Qitosana, preparados em nosso laboratório, estimamos um custo de R\$ 25,60 por unidade.

3.3 ANALÍTICA E ENSAIOS DE LABORATÓRIO

Procedimentos gerais: Todas as unidades DGT confeccionadas foram acondicionadas em sacos ziplock® de polietileno contendo algumas gotas de solução de NaNO_3 0,01M, sendo armazenados em geladeira a 4°C antes da implantação. A implantação dos DGTS envolveu a imersão dos aparatos em solução aquosa em laboratório. Após a recuperação, os dispositivos DGT foram enxaguados com água Milli-Q e mantidos em sacos de polietileno limpos. Antes das análises, as unidades DGT foram desmontadas, os géis de resina foram extraídos e a quantidade de Hg (II) foi medida diretamente com espectrômetro DMA-80.

A determinação do Hg (II) na solução aquosa enriquecida antes e após a implantação do DGT, foi realizada usando extração de fase sólida seguida de leitura em espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

Experimento de adsorção: Para o experimento de adsorção utilizamos 10 diferentes soluções de Hg (II) (0- 100 µg/L, 0,01 NaCl, 1 litro, pH 7). Os aparatos DGT (triplicata) foram submersos em cada solução e mantidos por 10 horas, mantidos em 25 °C. A massa de Hg (II) que permaneceu na solução de teste após a implantação do DGT mais a massa de Hg (II) acumulada pelo sensor foi igual a $98 \pm 3\%$ da massa inicial de Hg (II) na solução aquosa enriquecida. Resultados similares de recuperação foram observados no experimento subsequente da série de tempo. Uma vez de posse dos valores de C_e e Q_e , construímos uma isoterma de Langmuir e Freundlich para a observação do comportamento dos resultados.

Séries de tempo: Para este teste, duas soluções de Hg (5 µg/L e 50 µg/L, 0,01 NaCl, 1 litro, pH 7) foram utilizadas. Essas concentrações foram escolhidas a partir dos valores mínimos e máximos de Hg reportados na literatura para áreas tropicais. Doze (12) aparatos DGT foram submersos em cada solução e mantidos em diferentes períodos (3, 6, 12, 24, 48 e 96 horas) em 25 °C. A cada intervalo de tempo, duas unidades de DGT foram removidas de cada solução, e mensuradas quanto a quantidade de Hg complexadas na membrana adsorvente. O coeficiente de difusão (D) de Hg(II) na camada difusiva pode ser calculado a partir da(s) inclinação(ões) da relação entre a quantidade de Hg acumulada pelas unidades DGT (normalizada para concentração de Hg em solução) e o tempo de implantação. (DAVISON E ZHANG, 1994, ZHANG E DAVISON, 1995) (Equação 1).

(Equação 1)

$$s = \frac{DA}{\Delta g}$$

Assim, o coeficiente de difusão pode ser calculado com a Equação 2.

$$D = \frac{a\Delta g}{CaA} \quad D = \frac{a\Delta g}{CaA}$$

(Equação 2)

Onde= “a” é o coeficiente angular da relação entre a massa do analito determinada no gel adsorvente; “ Δg ” é a espessura do gel difusivo; “Ca” e a concentração no analito na solução; e “A” é a área exposta do gel pela janela de difusão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Ao analisar os dados obtidos pelos experimentos de adsorção, obtivemos um valor de R^2 de 0,75 de ajuste para a isoterma de Langmuir, e R^2 de 0,98 em relação ao ajuste a isoterma de Freundlich, sendo a última escolhida como melhor modelo. A isoterma observada demonstra que concentrações mais altas de Hg (II) aquoso levaram a acúmulo adicional de Hg na camada adsorvente, porém com uma inclinação gradualmente decrescente da isoterma ($1/n= 0,277$) (Figura1). O valor de KF de adsorção da membrana de quitosana, derivado da isoterma foi de 8,44 $\mu\text{g Hg/disco}$, valor sistematicamente maior aos reportados para géis adsortivos com a incorporação de Chelex-100 ou outros materiais a base de tióis (DOCEKALOVA, et al, 2005; GAO et al; 2011; PELCOVA, et al, 2014).

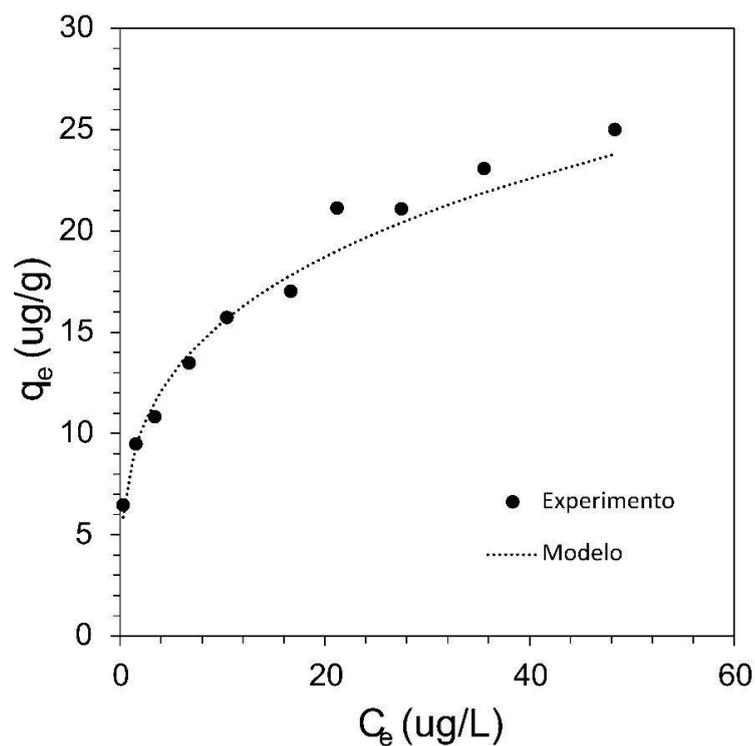
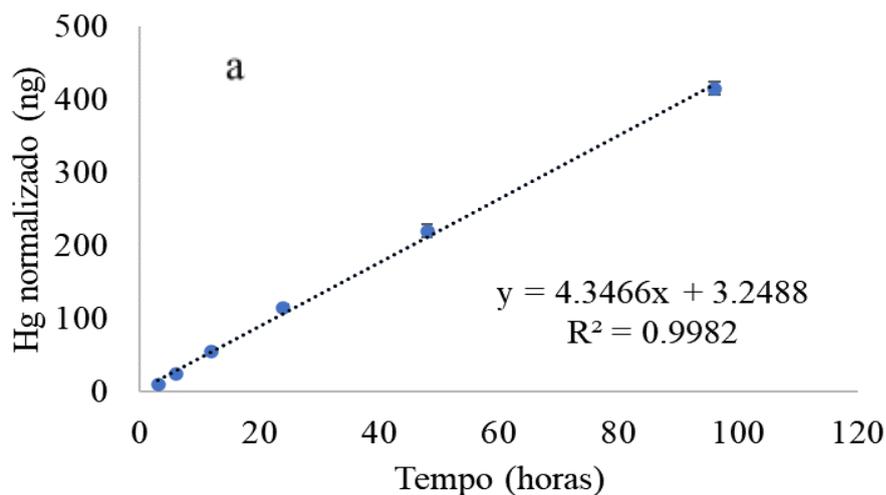


Figura 2 - Isoterma de Freundlich de acumulação de Hg em aparato DGT com gel adsorvente a base de quitosana

4.2 CURVAS DE ACUMULAÇÃO DE Hg E COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Ao analisarmos as concentrações de Hg nos aparatos DGTs dos testes temporais de laboratório, verificamos que, em acórdância ao princípio da Lei de Fick da difusão, a massa acumulada de Hg na resina é linearmente proporcional ao tempo de exposição, tanto em baixas concentrações (5 $\mu\text{g/L}$) (Fig 3a) como em altas concentrações (50 $\mu\text{g/L}$) (Fig. 3b).



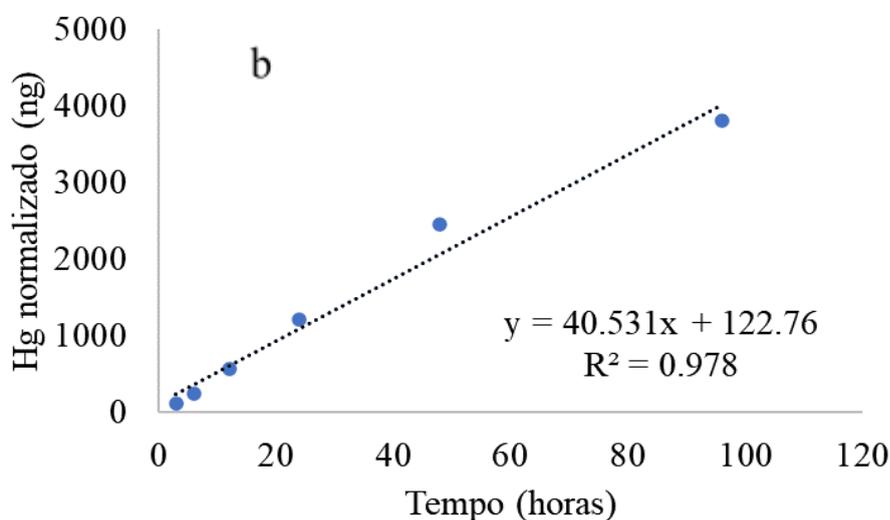


Figura 3 - Curvas de acumulação de Hg, mostrando a massa acumulada normalizada de Hg pela concentração da solução (5 µg/L(a) e 50 µg/L(b)).

A partir dos coeficientes de curva das equações das Figuras 3a e 3b e usando a Equações 1 e 2, chegamos a um valor de coeficiente de difusão de $8,35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ em $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o que é muito próximo ao calculado por outros estudos (FERNÁNDEZ-GOMÉZ et al., 2011).

De acordo com Santos *et al.* (2019), a quitosana tem a capacidade de se ligar seletivamente aos íons de Hg, que são tóxicos para a vida aquática e para os seres humanos. A utilização dessa substância como material de captura seletiva aos íons de Hg, é uma alternativa promissora para a determinação do Hg em rios tropicais.

A quitosana, um polímero natural obtido a partir da quitina, tem sido utilizada em diversas aplicações, incluindo a remoção de metais pesados em soluções aquosas. Na determinação do mercúrio em águas, a quitosana tem sido utilizada como adsorvente em dispositivos de geração de vapor a frio (WANG et al.,2021).

Em um estudo recente, a quitosana foi utilizada em DGT para determinação de mercúrio em águas subterrâneas (LIU et al.,2021). A quitosana foi incorporada em uma

membrana difusora e utilizada para absorver o mercúrio presente na água. O mercúrio adsorvido foi então convertido em vapor e a concentração do metal no vapor foi medida por espectrometria de absorção atômica. O estudo demonstrou que a quitosana apresentou alta capacidade e sensibilidade na detecção de mercúrio em baixas concentrações.

No entanto, é importante lembrar que a utilização da quitosana em DGT apresenta algumas limitações, como a possibilidade de interferência de outros metais pesados na adsorção de mercúrio na membrana de quitosana (SANTOS et al.,2020).

5 CONCLUSÕES

Nossos resultados apontam que o uso de quitosana como agente adsorvente de Hg, é uma forma promissora de barateamento dos custos de produção de aparatos DGT, diminuindo os custos em aproximadamente m 73% em relação ao preço de venda praticado de unidades comerciais. Ainda, nossos dados apontam, preliminarmente, para um valor máximo de capacidade de adsorção maior dos dispositivos a base de quitosana, em relação aos aparatos a base de membranas impregnadas com tióis, bem como um coeficiente de difusão semelhante aos encontrados em outros aparatos. No entanto, mais experimentos, com diferentes condições de pH, força iônica da água, bem como testes de validação são necessários.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, P. C., PARDAL, M. A., & PEREIRA, E. (2017). EVALUATION OF MERCURY MOBILITY IN CONTAMINATED SEDIMENT OF A BRAZILIAN RIVER USING DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN-FILMS (DGT) AND SEQUENTIAL EXTRACTION. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 24(6), 5346-5358.

ELIAS, LUCAS PELLEGRINI FRACIONAMENTO QUÍMICO E ESPECIAÇÃO IN SITU DE AS EM ÁREAS ALAGADAS (NHECOLÂNDIA - MS) UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) / LUCAS PELLEGRINI ELIAS. -- RIO CLARO, 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). (2021). MERCURY AND HUMAN HEALTH. RETRIEVED. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://WWW.EPA.GOV/MERCURY/MERCURY-AND-HUMAN-HEALTH](https://www.epa.gov/mercury/mercury-and-human-health).

A. ALTIER, M. JIMÉNEZ-PIEDRAHITA, R. URIBE, C. REY-CASTRO, J. GALCERAN, J. PUY
CONCENTRAÇÕES MÉDIAS PONDERADAS POR TEMPO MEDIDAS COM GRADIENTES DIFUSIVOS EM FILMES
FINOS (DGT) ANAL. CHIM. ACTA, 1060 (2019), pp. 114-124, DISPONÍVEL
EM:<[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.ACA.2019.01.056](https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.01.056) .ACESSO EM 08/11/2022.

BISWAS, P., SINGH, P., SINGH, P. K., & CHAUHAN, A. (2021). BIOACCUMULATION OF HEAVY METALS
IN AQUATIC PLANTS: A REVIEW. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 28(3),
2563-2580.

CAMPOS, R. C., REZENDE, C. E., MOREIRA, I. C., & MOZETO, A. A. (2021). DISTRIBUTION OF
MERCURY IN RIVER SEDIMENTS OF DISTINCT GEOLOGICAL REGIONS IN BRAZIL. SCIENCE OF THE TOTAL
ENVIRONMENT, 770, 145331.

CLARISSE, O., HINTELMANN, H., 2006. MEDIÇÕES DE METILMERCÚRIO DISSOLVIDO EM ÁGUAS
NATURAIS USANDO GRADIENTES DIFUSIVOS EM FILME FINO (DGT). J. AMBIENTE. MONIT. 8,
1242E1247. DISPONÍVEL EM:<[HTTPS://DOI.ORG/10.1039/B614560D](https://doi.org/10.1039/b614560d)>. ACESSO EM 08/11/2022.

COSTA, E. C., MARTINEZ, C. B., ROCHA, J. C., & PEREIRA, S. (2013). SPECIATION OF MERCURY IN
ESTUARINE SEDIMENTS USING THE DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILMS TECHNIQUE. ENVIRONMENTAL
SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 20(6), 4056-4065.

DAVISON, W.; ZHANG, H. PROGRESS IN UNDERSTANDING THE USE OF DIFFUSIVE GRADIENTS IN
THIN FILMS (DGT) – BACK TO BASICS. ENVIRONMENTAL CHEMISTRY, VOL. 9, p. 1-13, 2012.

DAVISON, W.; ZHANG, H. IN SITU SPECIATION MEASUREMENTS OF TRACE COMPONENTS IN NATURAL
WATERS USING THIN-FILM GELS. NATURE, VOL. 367, p. 546-548, 1994. ACESSO EM 08/11/2022.

DOČEKALOVÁ, H.; DIVIŠ, P. APPLICATION OF DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILMS TECHNIQUE (DGT) TO
MEASUREMENT OF MERCURY IN AQUATIC SYSTEMS. TALANTA 2005, 65, 1174–1178.

ELIAS, GEMMA. DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA FASE DE LIGAÇÃO PARA OS GRADIENTES DIFUSIVOS
NA TÉCNICA DE FILMES FINOS BASEADA EM UM LÍQUIDO IÔNICO PARA DETERMINAÇÃO DE

MERCÚRIO.QUIMÓFERA. VOLUME 245, ABRIL DE 2020, 125671. DISPONÍVEL EM:<
[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.125671](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125671)> .

BLAND, D. GARRET; RAO, NALAJI; REIBLE, DANNY..AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE Hg(II) NA PRESENÇA DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL ATRAVÉS DE UM GRADIENTE DIFUSO EM UM AMOSTRADOR PASSIVO DE FILME FINO. CIÊNCIA DO MEIO AMBIENTE TOTAL VOLUME 749,20 DEZEMBRO 2020, 141217. ACESSO EM 12/11/2022.

GAO, Y.; DE CANCK, E.; LEERMAKERS, M.; BAAYENS, W.; VAN DER VOORT, P. SYNTHESIZED MERCAPTOPROPYL NANOPOROUS RESINS IN DGT PROBES FOR DETERMINING DISSOLVED MERCURY CONCENTRATIONS. TALANTA 2011, 87, 262–267

GUIMARÃES, J. R. D., MARINI, M. ., & BRAGA, É. M. (2016). HIGH MERCURY CONCENTRATIONS IN BIRDS ASSOCIATED WITH GOLD MINING IN THE AMAZON REGION, BRAZIL. ENVIRONMENTAL POLLUTION, 215, 187-195.

HAMMERSCHMIDT, C. R., & FITZGERALD, W. F. (2004). BIOACCUMULATION AND TROPHIC TRANSFER OF METHYLMERCURY IN LONG ISLAND SOUND. ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY, 47(3), 363-372.

HAIYING LIN ET. AL 2022. DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DA TÉCNICA DGT USANDO O NOVO CRIOGEL PARA MEDIÇÃO DE Hg(II) DISSOLVIDO NO ESTUÁRIO. PESQUISA AMBIENTAL MARINHA. VOLUME 182, DEZEMBRO DE 2022, 105773. DISPONÍVEL EM:<
[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.MARENVRES.2022.105773](https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105773)> . ACESSO EM 07/11/2022.

HAN, L., WANG, Y., WANG, J., DU, X., ZHANG, Q., & MA, J. (2020). DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE FOR SIMULTANEOUS SAMPLING OF IONIC AND METHYLMERCURY IN NATURAL WATERS. TALANTA, 218, 121137. DOI: 10.1016/j.talanta.2020.121137

JONSSON, S., SKYLLBERG, U., NILSSON, M. B., & LUNDBERG, E. (2014). MERCURY METHYLATION RATES FOR GEOCHEMICALLY RELEVANT HgII SPECIES IN SEDIMENTS. ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, 48(12), 7066-7073.

JUNIOR, A. P. B; GONÇALVES, A. A. ANÁLISES ECONÔMICA E PRODUTIVA DA QUITOSANA EXTRAÍDA DO EXOESQUELETO DE CAMARÃO. ACTA OF FISHERIES AND AQUATIC RESOURCES, v.1, n. 1, p. 13-28, 2013.

YAO HENG ET. AL. DEVELOPMENT OF A NOVEL COMPOSITE RESIN FOR DISSOLVED DIVALENT MERCURY MEASUREMENT USING DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS. QUIMÓFERA. VOLUME 251, JULHO DE 2020, 126231. DISPONÍVEL EM: [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126231](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126231). ACESSO EM 08/11/2022.

LEE, H. J., LEE, J. Y., KIM, H., & KIM, K. W. (2016). MERCURY (HG) MOBILIZATION IN CONTAMINATED SEDIMENT: EVALUATION OF DGT TECHNIQUE UNDER DYNAMIC CONDITION. ENVIRONMENTAL POLLUTION, 213, 156-162. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.ENVPOL.2016.01.022](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.022)

LIU, X., LI, Y., WANG, S., LIU, R., XING, C., & LI, X. (2020). KINETICS AND THERMODYNAMICS OF MERCURY ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTION BY MODIFIED BIOCHAR DERIVED FROM RICE STRAW. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 27(9), 9293-9303.

YUAN, J., HUANG, X., CHEN, Y., & ZHANG, J. (2018). KINETICS AND ISOTHERMS OF MERCURY ADSORPTION ONTO RIVER SEDIMENT. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, 65, 36-45.

MADRID, SIDAY MARRUGO ET. AL 2021. AVALIAÇÃO DE MERCÚRIO DISSOLVIDO POR GRADIENTES DIFUSIVOS EM DISPOSITIVOS DE FILMES FINOS EM LAGOAS ABANDONADAS IMPACTADAS PELA MINERAÇÃO DE OURO EM PEQUENA ESCALA. PESQUISA AMBIENTAL VOLUME 208, 15 DE MAIO DE 2022, 112633. DISPONÍVEL EM: <[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.ENVRES.2021.112633](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112633)>. ACESSO EM 07/11/2022

MADRID, SIDAY MARRUGO ET. AL 2022. BENZOYLTHIOUREA BASED POLYMERS AS NEW BINDING AGENTS FOR DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE IN LABILE MERCURY DETERMINATION IN FRESHWATERS. DISPONÍVEL EM: <[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.ETI.2022.102911](https://doi.org/10.1016/j.etl.2022.102911)> . ACESSO EM 07/11/2022.

MARTINS, B. A. ET AL. BIO-BASED FILMS AND COATINGS: SUSTAINABLE POLYSACCHARIDE PACKAGING ALTERNATIVES FOR THE FOOD INDUSTRY. *JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT*, p. 1-17, 2022.

MELO, M. T. P. (2018). GARIMPO DE OURO NA AMAZÔNIA: A MODERNIZAÇÃO DA MINERAÇÃO E SEUS EFEITOS SOBRE O AMBIENTE E A SAÚDE HUMANA. *REVISTA BRASILEIRA DE SAÚDE OCUPACIONAL*, 43, e4. DOI: 10.1590/2317-6369000001816.

MENEGÁRIO, AMAURI ANTONIO ET AL. USO DE GRADIENTE DIFUSIVO EM FILMES FINOS PARA MEDIÇÕES IN SITU: UMA REVISÃO SOBRE O PROGRESSO NO FRACIONAMENTO QUÍMICO, ESPECIAÇÃO E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EM ÁGUAS. *ANALYTICA CHIMICA ACTA* VOLUME 983, 29 DE AGOSTO DE 2017, PÁGINAS 54-66. DISPONÍVEL EM:< [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.ACA.2017.06.041](https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.06.041)> ACESSO EM 08/11/2022.

MOTTA, M. R., GUIMARÃES, J. R., SILVA, J. V. D., LIMA, A. F. D., SANTOS, J. C. D., & MARQUES, R. D. S. (2016). ARTISANAL GOLD MINING IN THE TAPAJÓS RIVER BASIN, AMAZONIA, BRAZIL: IMPACTS ON GEOMORPHOLOGY, WATER QUALITY, AND MERCURY POLLUTION. *AMBIENTE & ÁGUA-AN INTERDISCIPLINARY JOURNAL OF APPLIED SCIENCE*, 11(1), 212-225.

PONTES, A. C. F. DE B., PONTES, T. P. DE A., CAVALCANTE, N. G. S., SOUSA JÚNIOR, F. L. DE ., SILVA, F. O. N. DA ., & PONTES, D. DE L.. (2023). SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE UMA BASE DE SCHIFF DE QUITOSANA E COMPLEXOS DE COBRE UTILIZADAS COMO ELETRODO MODIFICADO. *QUÍMICA NOVA*, 46(4), 336–342. [HTTPS://DOI.ORG/10.21577/0100-4042.20230019](https://doi.org/10.21577/0100-4042.20230019)

OKOJI, E., ADENIYI, A., OLUDURO, A., & AWOTOYE, O. (2020). MERCURY CONCENTRATION IN SURFACE WATER OF SELECTED RIVERS IN NIGERIA USING DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS (DGT) TECHNIQUE. *ENVIRONMENTAL NANOTECHNOLOGY, MONITORING & MANAGEMENT*, 13, 100304. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.ENMM.2020.100304](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100304)

PELCOVÁ, P.; DOČEKALOVÁ, H.; KLECKEROVÁ, A. DEVELOPMENT OF THE DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILMS TECHNIQUE FOR THE MEASUREMENT OF LABILE MERCURY SPECIES IN WATERS. *ANAL. CHIM. ACTA* 2014, 819, 42–48.

REICHSTADTER, MARECK ET. AL 2021. RESINA DE SÍLICA MODIFICADA COM CISTEÍNA EM AMOSTRADORES DGT PARA AVALIAÇÃO DE MERCÚRIO E METAIS TRAÇO. QUIMÓFERA. VOLUME 263, JANEIRO DE 2021, 128320. DISPONÍVEL

EM:<[HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128320](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128320)> .ACESSO EM 07/11/2022.

SOARES, S. S., COSTA, C. B., ALVES, R. M., MACHADO, A. L., RIBEIRO, L. C., & CESTARI, M. M. (2020). BIOACCUMULATION OF MERCURY IN AQUATIC ORGANISMS: A REVIEW. ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY, 201, 110776.

SHIEKH, R. A. ET AL. CHITOSAN AS A NOVEL EDIBLE COATING FOR FRESH FRUITS. FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY RESEARCH, v. 19, n. 2, p. 139-155, 2013.

SUNDERLAND, E. M. (2007). MERCURY EXPOSURE FROM DOMESTIC AND IMPORTED ESTUARINE AND MARINE FISH IN THE US SEAFOOD MARKET. ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES, 115(2), 235-242.

SANTOS, J. S., ARAÚJO, M. C., FERREIRA, S. L., & MENDES, L. A. (2020). DEVELOPMENT OF CHITOSAN-BASED FILMS AS ADSORPTIVE MATERIAL IN DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE FOR COPPER AND LEAD DETERMINATION. MICROCHEMICAL JOURNAL, 159, 105524.

TIKHONOV, V. E. ET AL. BACTERICIDAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITIES OF A LOW MOLECULAR WEIGHT CHITOSAN AND ITS N-2 (3)-(DODEC-2-ENYL) SUCCINOYL-/DERIVATIVES. CARBOHYDRATE POLYMERS, v. 64, n. 1, p. 66-72, 2006.

WANG, L., YANG, Y., & LIN, C. (2019). EVALUATION OF THE PERFORMANCE OF THE DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS (DGT) TECHNIQUE FOR THE MEASUREMENT OF MERCURY IN SURFACE WATERS. TALANTA, 201, 126-131.

WANG, S., GAO, J., ZHANG, X., LIN, C. J., WANG, D., & XU, J. (2017). SPECIATION ANALYSIS OF MERCURY IN SEDIMENTS AND GROUNDWATER USING THE DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN-FILMS TECHNIQUE. ANALYTICA CHIMICA ACTA, 969, 47-55.

WU, M., XU, Y., GUO, Y., LIN, C., ZHU, H., & PAN, Y. (2021). APPLICATION OF THE DGT TECHNIQUE IN WATER QUALITY MONITORING: A REVIEW. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, 407, 124331. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.124331

ZHU, Y., GAO, P., & XU, J. (2016). THE SPECIATION OF MERCURY IN WATER BY DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE USING NITRILOTRIACETIC ACID MODIFIED CHITOSAN GEL BEADS AS BINDING AGENT. *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, 934, 94-102.

ZHU, Y., LI, P., CHEN, Z., LIU, Y., & ZHOU, X. (2022). KINETICS AND ISOTHERMS OF MERCURY ADSORPTION ON RIVER SEDIMENTS UNDER DIFFERENT ENVIRONMENTAL CONDITIONS. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT*, 307, 114286.

ZHANG, H., LIN, C., & WU, F. (2017). THE USE OF DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS (DGT) FOR THE MEASUREMENT OF MERCURY IN WATER: A REVIEW. *ENVIRONMENTAL SCIENCE: PROCESSES & IMPACTS*, 19(5), 677-691.

ZHANG, H., CHEN, H., CHEN, J., ZHANG, Y., & ZHANG, J. (2018). DEVELOPMENT OF A NEW DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS DEVICE WITH POLY (VINYL CHLORIDE) MATRIX FOR MEASUREMENT OF DISSOLVED MERCURY SPECIES IN WATERS. *TALANTA*, 178, 58-64.

ZHAO, Z., YAN, H., LIU, G., LI, X., LI, F., & LI, P. (2019). INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DISSOLVED ORGANIC MATTER ON THE PERFORMANCE OF DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE FOR MERCURY MONITORING IN WATERS. *CHEMOSPHERE*, 234, 619-625.

ZHANG, Y., CHEN, J., QIU, Y., & CHEN, L. (2019). INTEGRATION OF DGT AND PORTABLE MASS SPECTROMETER FOR IN-SITU MONITORING OF MERCURY IN WATERS: A REVIEW. *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY*, 411(18), 3919-3930. DOI: 10.1007/s00216-019-01813-0

ZHANG, Y., CHEN, H., ZHANG, J., & ZHANG, H. (2020). APPLICATION OF DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS TECHNIQUE FOR MONITORING MERCURY IN WATER: A REVIEW. *TRAC TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY*, 124, 115790.

WANG, X., CHEN, Y., SONG, Y., XIE, S., & ZHANG, H. (2021). A REVIEW OF CHITOSAN-BASED MATERIALS FOR HEAVY METAL IONS REMOVAL IN WATER TREATMENT. *INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES*, 184, 707-718.

CHEN, W., WANG, W., XU, H., HUANG, X., ZHANG, J., CHEN, J., & ZHAO, Y. (2019). CHANGES IN MERCURY ACCUMULATION IN DIFFERENT AQUATIC PLANTS DURING SEASONAL FLOODING AND DRAWDOWN PERIODS. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH*, 26(7), 7063-7072.

SUNDAR, S. R., SELVARAJ, M., & VENKATRAMANAN, S. (2020). DYNAMICS OF MERCURY IN AQUATIC ECOSYSTEM: A REVIEW. *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH*, 27(12), 13011-13030.

ZHANG, Y., MA, L., LU, Y., & CHEN, Y. (2019). SPATIAL AND TEMPORAL PATTERNS OF MERCURY CONCENTRATIONS IN SURFACE WATERS OF THE BOHAI SEA, CHINA. *MARINE POLLUTION BULLETIN*, 145, 195-202.