



ESTUDO DA APLICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS NA TÉCNICA DGT PARA DETERMINAÇÃO DE Cd (II) EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Larissa Botelho D'Alevedo¹

Marina Madid Micheletti Caetano²

Giovana Rocha de Oliveira³

Paulo Sergio Tonello⁴

Química Ambiental

RESUMO

Frente à evolução da industrialização, do crescimento intenso da agricultura e dos principais centros urbano-industriais, os corpos hídricos vêm sofrendo com a entrada de grandes quantidades de contaminantes, como os metais potencialmente tóxicos. O monitoramento dos corpos hídricos é de grande importância, e a técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) tem se mostrado eficiente no monitoramento de metais em meios aquosos. Técnica baseada na 1ª Lei de Difusão de Fick, convencionalmente utiliza a membrana ligante feita com resina Chelex-100 e a membrana difusiva de acrilamida-agarose. O uso de biopolímeros como materiais alternativos para a DGT, pode trazer grandes vantagens. Para esse trabalho foram usados como gel ligante, a quitosana um polímero natural, biodegradável e atóxico. E gel de agarose como gel difusivo. O dispositivo montado com os materiais alternativos foi validado para o analito Cd (II) a partir de curva de imersão, onde foi obtida uma reta que comprovou o cumprimento da Lei de Fick. O coeficiente de difusão de Cd (II) em gel de agarose, foi determinado com câmara de difusão, e com dispositivos DGT, encontrando os valores de $5,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $2,45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Pelos resultados do estudo pode-se concluir que o dispositivo DGT com os materiais alternativos foi efetivo, para a determinação de Cd (II) livre e/ou lábil em meio aquático mas é necessário a determinação das condições de contorno da técnica, faixa de pH, força iônica, etc, que correspondem a continuação deste projeto.

Palavras-chave: Biopolímeros ; Diffusive gradients in thin films; Quitosana; Agarose.

¹ Graduanda em Engenharia Ambiental – ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus de Sorocaba – Unesp, bolsista PIBIC de Iniciação Científica, larissa.dalevedo@unesp.br

² Mestre em Ciências Ambientais. – ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus de Sorocaba – Unesp, marina.madid@unesp.br

³ Graduanda em Engenharia Ambiental – ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus de Sorocaba – Unesp, bolsista FAPESP de Iniciação Científica, giovana.r.oliveira@unesp.br

⁴ Prof. Dr. – ICT – Instituto de Ciência e Tecnologia – Campus de Sorocaba – Unesp paulo.tonello@unesp.br



INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da humanidade, o uso dos recursos naturais tem sido fundamentais para o desenvolvimento das sociedades, porém o uso intensivo desses recursos para suprir as necessidades humanas, tem gerado impactos ambientais significativos, entre eles a poluição das águas que pode ser definida como a presença de substâncias ou agentes físicos, químicos ou biológicos que prejudicam a qualidade e a utilidade do recurso (RATTNER, 2009). Vários elementos químicos metálicos/metalóides como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), níquel (Ni), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e manganês (Mn) atuam como os principais poluentes inorgânicos ambientais na água devido à urbanização e industrialização (REHMAN et al., 2008). A presença desses metais é prejudicial para os ecossistemas aquáticos e a biodiversidade devido à sua bioacumulação na cadeia alimentar (LACERDA, 2008). Com essas considerações o aprimoramento de técnicas para o monitoramento de metais potencialmente tóxicos é de suma importância. Entre as técnicas disponíveis encontra-se a DGT- *diffusive gradients in thin films* (difusão em filmes finos por gradiente de concentração). A técnica DGT apresenta vantagens para o monitoramento pois o design robusto dos dispositivos DGT os torna fáceis de serem implantados *in situ*, e aliados a outras vantagens como ser multielementar, permitir pré-concentração de analitos, contribuem para seu uso em programas de monitoramento (ZHANG; DAVISON, 1995). Na DGT os solutos difundem continuamente através de uma camada de gel poroso, bem definida, seguindo a 1ª Lei de Fick para difusão, e são acumulados progressivamente em um material adsorvente. A técnica DGT comercial utiliza como material adsorvente (ligante) para metais a resina Chelex-100 e como meio difusivo, gel de acrilamida/agarose (CHOSTAK CRISTIANO L. et al., 2015). O uso de biopolímeros como materiais alternativos para a DGT, pode trazer grandes vantagens como: reduzir os custos, obter resultados mais fidedignos e popularizar a técnica. Assim neste estudo serão usados como agentes ligante e difusivo, respectivamente quitosana de baixo peso molecular, e agarose 1,5% (m/v). Ambos são polímeros naturais, biodegradáveis, atóxicos e abundantes na natureza. A quitosana é obtida a partir do processo de desacetilação da quitina, material que constitui grande parte dos exoesqueletos de insetos

Realização



e crustáceos, sendo assim, um dos compostos orgânicos mais abundantes na natureza (ASSIS; SILVA, 2003). Essas substituições em relação aos produtos comerciais devem ser possíveis pois os grupos funcionais presentes na quitina e na quitosana (amina e hidroxila) atuam como sítios ativos de coordenação que permitem a sua aplicação na remoção de íons metálicos em níveis traço (FARIA, 2017).

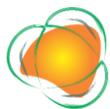
O objetivo do presente trabalho foi avaliar a viabilidade da utilização dos biopolímeros quitosana e agarose na técnica DGT considerando todas suas vantagens como materiais alternativos aos dispositivos comerciais para um futuro monitoramento de Cd (II) em ambientes aquáticos. Para isso foram produzidos os filmes géis dos biopolímeros, foram caracterizados, determinado o coeficiente de difusão de Cd (II) em agarose e verificada a aplicação da DGT por meio da curva de imersão. As condições de contorno para aplicação da técnica como pH, força iônica, presença de íons interferentes e testes de recuperação serão realizados na continuidade do projeto.

METODOLOGIA

1. Confeção do Filme Gel Difusivo de Agarose- Para a confecção da camada difusiva de agarose, foi utilizada a metodologia apresentada por Zhang e Davison, (1999), com adaptações. O gel de agarose 1,5 %, (m/v) foi preparado dissolvendo-se 0,75 g de agarose (sigma-aldrich) em 50 mL de água ultrapura (resistividade de 18,18 MΩcm). A solução foi aquecida a 80°C e mantida em agitação até a total dissolução da agarose. A solução quente foi vertida entre duas placas de vidro descontaminadas e pré-aquecidas à 60°C com espaçamento de 1mm para delimitar a espessura do gel. A placa foi deixada em repouso até a temperatura ambiente. Então o gel foi cortado em discos de 2,5 cm de diâmetro, lavado e deixado em água ultrapura por 24 horas para hidratação. Os discos foram armazenados em solução de NaNO₃ (0,01 mol L⁻¹) a 4°C.

2. Confeção do Filme Gel Ligante de Quitosana - Para a confecção do filme gel de quitosana foi utilizada a metodologia de Beppu (1999) e Vieira (2008), com adaptações. Uma solução de quitosana foi preparada pela dissolução de 5 g de quitosana em 800 mL de ácido acético 2% (v/v). A solução foi mantida sob agitação magnética constante por 48 horas, à temperatura ambiente para dissolução homogênea da quitosana. Posteriormente a

Realização



solução foi filtrada e 150 ml foi vertida em placa de Petri de 13,5 cm de diâmetro, que foi levada à estufa a 60 °C até peso constante. Após a secagem, o filme de quitosana foi hidratado e neutralizado com solução de NaOH 1,0 molL⁻¹ por 24 horas. Após, o filme foi lavado várias vezes com água ultrapura, cortado em discos e armazenado em água ultrapura sob refrigeração.

3. Determinação do coeficiente de difusão de Cd (II) em gel de agarose pela câmara de difusão - Para que a lei de Fick seja usada na DGT, é necessário o conhecimento do coeficiente de difusão (D) do analito na membrana de agarose (ZHANG; DAVISON, 1999). O valor de D pode ser obtido de duas maneiras: por meio de uma câmara de difusão ou pelo emprego direto de dispositivos DGT. Para a câmara de difusão foi construída uma câmara formada por dois compartimentos idênticos (A e B), com capacidade de 150 mL cada, ligados por um orifício de 1,5 cm de diâmetro por onde os analitos podem se difundir. Colocou-se o gel de agarose neste orifício juntamente com um espaçador adequado (0,1 cm) de forma que a área de 1,77 cm² do gel ficou exposta aos dois compartimentos. O compartimento A recebeu 120 mL de uma solução contendo uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio 0,01 molL⁻¹, pH 5,0 e I = 0,01 molL⁻¹ (NaNO₃) e padrão de Cd (II) (1 mgL⁻¹ em HNO₃ 2%, v/v). O compartimento B recebeu a mesma solução, porém com solução de HNO₃ 2% v/v no lugar do analito. As soluções foram mantidas sob agitação e temperatura constante de 25 °C. Alíquotas das soluções dos dois compartimentos foram retiradas a cada 10 minutos, acidificadas e as respectivas concentrações de cádmio foram determinadas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O valor do coeficiente de difusão foi determinado a partir da primeira lei de Fick segundo a expressão (1) (ZHANG; DAVISON, 1999):

$$D = \frac{\alpha \Delta g}{C_a A} \quad (1)$$

Sendo: “ α ” o coeficiente angular da relação entre a massa do analito determinada para o compartimento B e o intervalo de tempo da amostragem; “ Δg ” é a espessura do gel difusivo; “ C_a ” é a concentração do analito no compartimento A; e “A” é a área exposta do gel ou a área do orifício na parede entre os compartimentos.



4. Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada na análise microestrutural e morfológica do gel de quitosana. As imagens foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6010 da JEOL com tensão de aceleração 2,5 kV. As membranas de quitosanas passaram por metalização com paládio para facilitar a condutividade e melhorar a qualidade das imagens obtidas. Foram utilizadas ampliações de 250x (escala 100 μm) e de 450x (escala 100 μm).

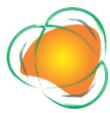
Por meio de sonda acoplada ao MEV foi possível realizar espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para caracterização química e análise elementar do gel. A EDS é baseada na interação de um feixe de alta energia de partículas (elétrons) com a amostra que gera Raio-X da amostra excitada. Como cada elemento possui uma estrutura atômica única, é possível identificar os picos em um espectro de emissão.

5. Determinação do pH de carga zero (pH_{PZC}) - O pH_{PZC} permite se determinar o pH onde a sua carga total de uma superfície será zero e portanto, em qual faixa de pH a carga da superfície será positiva ou negativa. Essa técnica auxilia no entendimento do comportamento do material no processo de adsorção de metais. Foram preparados 11 soluções de cloreto de sódio 0,01 molL⁻¹, acertando cada uma com um pH na faixa de 2 a 12 e em cada uma foi adicionada 3 discos de quitosana. A temperatura foi mantida a 25°C e agitação constante durante 24 horas. Após esse tempo foi medido o pH de cada uma novamente e plotado um gráfico de $\Delta\text{pH} \times \text{pH}_{\text{inicial}}$ e o pH_{PZC} foi identificado. A metodologia foi previamente descrita por CARVALHO (2021) e SANTOS (2021).

6. Montagem dos dispositivos DGT e curva de imersão- Os dispositivos alternativos de DGT foram montados de acordo com os procedimentos descritos por ZHANG; DAVISON (1999), colocando-se as membranas confeccionadas de quitosana e agarose, respectivamente, no pistão de polipropileno, seguido de uma membrana filtrante de nitrato de celulose (2,2x10⁻⁵ cm). O conjunto das 3 membranas foi fixado com uma luva de polipropileno que possui uma janela de 2,0 cm de diâmetro pela qual acontece a difusão dos analitos para o interior do dispositivo.

Foi preparado 3 L de uma solução contendo nitrato de sódio 0,01 molL⁻¹ e analito suficiente para uma concentração final de 1,0 mgL⁻¹ de Cd (II). Corrigiu-se o pH para 5,0 e foram

Realização



adicionados os dispositivos DGT de modo que ficaram completamente imersos na solução. O sistema foi mantido sob agitação magnética durante todo o experimento. Os dispositivos foram retirados em tempos pré-estabelecidos, desmontados e a membrana de quitosana foi lavada com água ultrapura e adicionada a um tubo falcon contendo 5 mL de ácido nítrico $1,0 \text{ molL}^{-1}$ e mantido em temperatura ambiente. Após total dissolução da membrana de quitosana no ácido, levou-se a amostra para quantificação da massa adsorvida em ICP-OES (DE FARIA et al., 2020). Com os dados foi possível se verificar a observância ou não da Lei de Fick, necessária para o funcionamento da DGT e também o novo cálculo do coeficiente de difusão do Cd (II) e comparados com os valores obtidos pela câmara de difusão.

7. Espectroscopia de infravermelho dos discos de quitosana- Para a caracterização dos grupos ligantes da quitosana utilizou-se a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), técnica que compara os valores de energia de radiação infravermelha absorvida. Foi utilizado um espectrômetro modelo Jasco FTIR – 410, com transformador de Fourier, utilizando a técnica de KBr, na variação de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . Os discos foram secos antes das medidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Filmes geis de Agarose e Quitosana – O filme gel difusivo de agarose 15% (m/v) apresentou-se translúcido, sem rugosidades, de espessura homogênea, com boa consistência para ser manuseado nos dispositivos (Figura 1a).

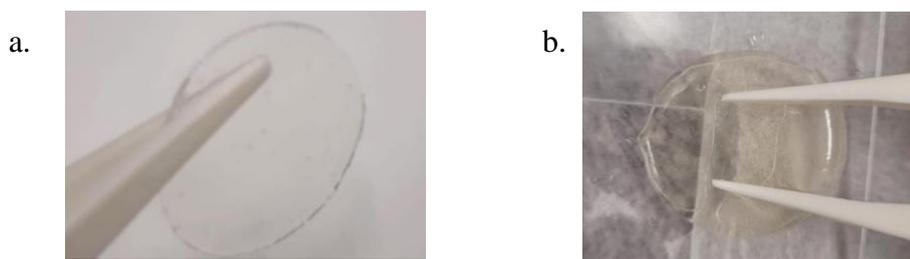


Figura 1. Filmes geis Difusivo e Ligante.



O filme de quitosana também se apresentou homogêneo, transparente e de consistência satisfatória para ser manuseado porém enrolando, o que dificulta um pouco, mas não impede sua utilização no dispositivo DGT (Figura 1b).

Coefficiente de difusão pela câmara de difusão- A curva de Massa x Tempo obtida com a câmara de difusão está apresentada na Figura 2. A função linear da reta obtida por mínimos quadrados, apresentou ajuste muito bom com coeficiente R^2 de 0,9907 e coeficiente angular α de $9 \times 10^{-9} \text{ mgs}^{-1}$. Este valor de α foi usado na equação de fluxo de massa da Lei de Fick (equação 1) para a determinação do coeficiente de difusão do Cd (II) no filme de agarose se obtendo o valor de $5,09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. O coeficiente de difusão encontrado foi próximo aos valores apresentados na literatura de $5,22 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ em agarose 1,5% (m/v), pH = 5,1 e força iônica $0,05 \text{ molL}^{-1} \text{ NaNO}_3$ a 25°C encontrado por Colaço et al. (2012) e $5,44 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ em gel de agarose 1,5% (m/v), pH $6,0 \pm 0,2$, força iônica $0,01 \text{ molL}^{-1}$ a 22°C determinado por Chostak et al. (2015).

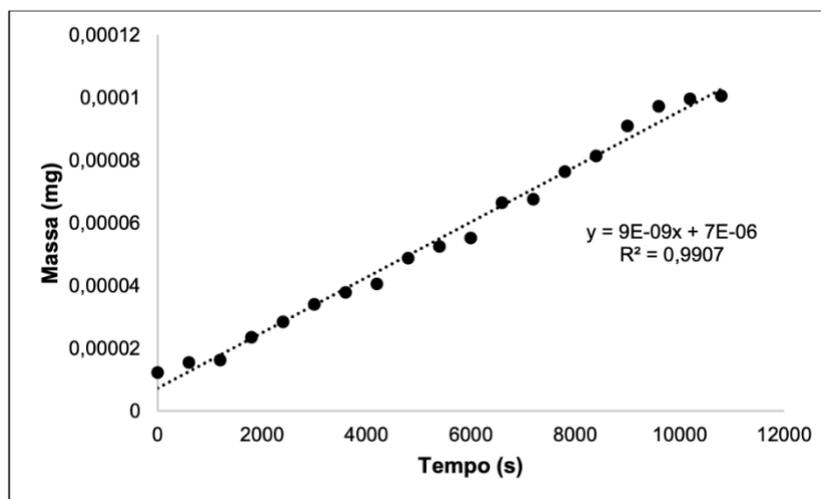


Figura 2 .Curva massa x tempo de cádmio.

Morfologia e principais componentes químicos do filme de Quitosana. - Na imagem de MEV, Figura 3, pode se observar o filme de quitosana com uma superfície lisa, homogênea e sem poros, ideal para uso na técnica DGT. Podem ser vistos também pequenas partículas de quitosana não dissolvida. A Figura 4 apresenta o espectro de EDS indicando a presença

predominante de carbono e oxigênio. Observa-se também próximo, de 2,00 keV, a presença de nitrogênio, atribuída aos grupos amina ($-NH_2$) da quitosana (AWODE et al., 2020).

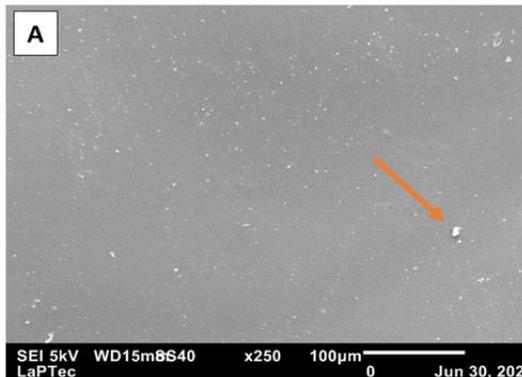


Figura 3. Imagem de MEV.

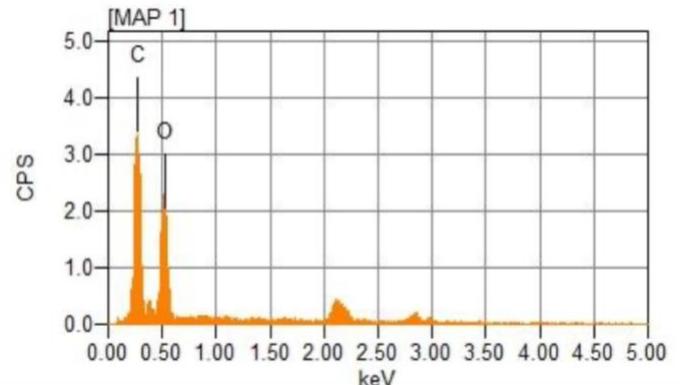


Figura 4. Espectros de EDS.

Distribuição de cargas na superfície do filme de Quitosana - O ponto de carga zero (pH_{PZC}), permite conhecer o tipo de carga elétrica na superfície do material adsorvente em um determinado pH e assim compreender como o pH de uma solução afeta os sítios ligantes material e por consequência o processo de adsorção (SHAZWANI et a, 2021).

Na Figura 5 é apresentado o pH_{PZC} do filme de quitosana, material adsorvente deste trabalho.

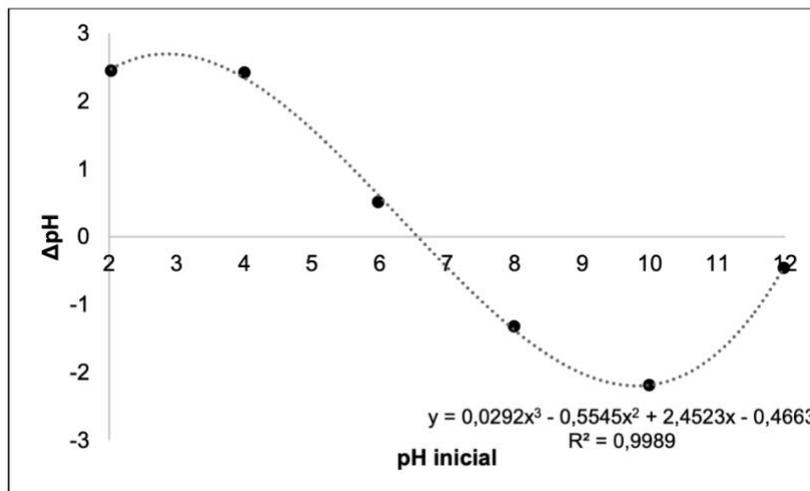


Figura 5 .Ponto de carga zero das membranas de quitosana.

O valor do pH_{PZC} corresponde ao valor de pH onde o ΔpH é nulo, neste caso pH de 6,56. Para valores abaixo deste, a superfície da quitosana esta positivamente carregada, e acima



a superfície encontra-se negativamente carregada. No caso da quitosana isso ocorre pois em pH ácido as aminas encontram-se protonadas ($-\text{NH}_3^+$) (KAUSAR et al., 2019).

Curva de Imersão e coeficientes de difusão determinados com dispositivos DGT – Dispositivos DGT com os materiais alternativos foram montados e usados para verificar seu funcionamento por meio da aplicação da Lei de Fick de difusão e a nova determinação do coeficiente de difusão do Cd (II) no gel de agarose. A Figura 6 apresenta a relação entre a Massa determinada pelos dispositivos DGT modificados e o Tempo de imersão dos dispositivos na solução.

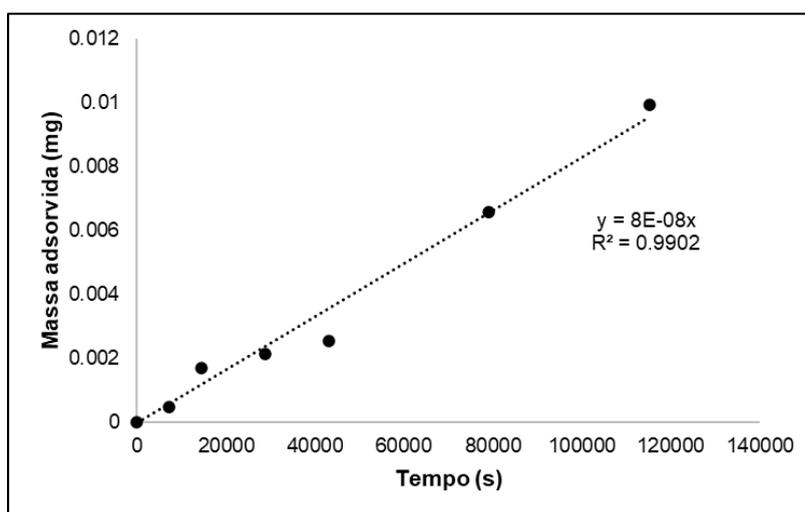


Figura 6. Curva Massa x Tempo de imersão de dispositivos DGT em solução de Cd (II).

A relação linear obtida comprova a aplicação da Lei de Fick e conseqüentemente a viabilidade de utilização dos materiais alternativos na técnica DGT para determinação de Cd (II) em solução aquosa. O mesmo resultado foi verificado em experimentos semelhantes por Pescim (2011,) que realizou curvas de imersão para Cd, Cu e Zn e obteve retas para validar a Lei de Fick utilizando dispositivos montados com gel ligante Chelex-100 e gel ligante de poliacrilamida, e Faria et al. (2020) que obtiveram curvas de imersão lineares para Cd^{2+} e Cu^{2+} utilizando quitosana reticulada com epícloridrina como gel ligante e acrilamida-agarose como gel difusivo. Utilizando o coeficiente angular da reta de imersão foi possível se calcular um novo valor para o coeficiente de difusão do Cd (II) em agarose obtendo-se o valor de $2,90 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, valor menor que o obtido com a câmara de difusão,



porém isso pode estar relacionado à dificuldade em se manter a temperatura da solução constante.

Espectroscopia de infravermelho para a caracterização dos discos de quitosana- Os resultados do FTIR permitiram a identificação das bandas características e dos agrupamentos químicos das membranas de quitosana (Figura 7 e Tabela 1). Os estiramentos na região de 3000 cm^{-1} , estão associados a ligações hidrogênio, sendo elas N–H e O–H. As bandas de 2896 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e 1056 cm^{-1} , indicam estiramentos de ligações de C–H, CH_2 , C–N, C–O, respectivamente (GHAEE et al., 2012). Esses valores são semelhantes aos da quitosana pura para as mesmas bandas, conforme indicado na literatura (ASGARI; SHEIKHMOHAMMADI; YEGANEH, 2020; BABAZADEH et al., 2021; KYZAS; LAZARIDIS, 2009).

Tabela 1. Espectro de absorção no infravermelho de membranas de quitosana

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1056	Estiramento de C–O de álcool primário
1350	Estiramento de alquil amina C–N
1465	Deformação Tesoura CH_2
1625	Grupo Carbonila
2896	Estiramento de C–H
3156	Estiramento de O–H
3260	Estiramento de amina primária N–H

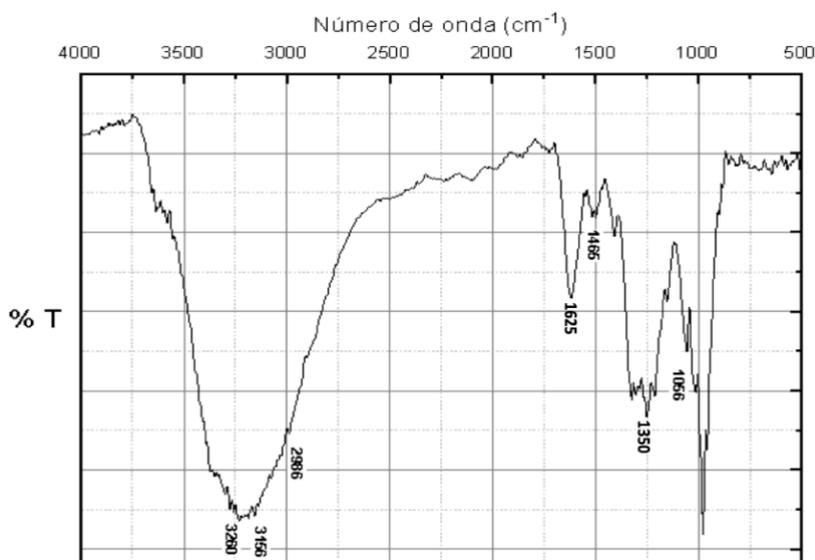


Figura 7. Espectro de absorção no infravermelho de membranas de quitosana.

Realização



CONCLUSÕES

Os dois géis propostos foram efetivos na produção de filmes com espessura controlada e boas características tanto para difusão de Cd (II) e portanto implementação da Lei de Fick no dispositivo DGT, no caso do filme de agarose, quanto para adsorção de Cd (II) para o filme de quitosana. A faixa de pH favorável a utilização da quitosana como material adsorvente de Cd (II) em águas naturais foi confirmada pelo pH_{PZC} . O gel de agarose foi utilizado com sucesso na câmara de difusão permitindo a obtenção do coeficiente de difusão do analito com valor próximo aos obtidos por outros autores para géis semelhantes. Para a determinação do coeficiente de difusão com os próprio dispositivos DGT existe a necessidade de temperatura controlada durante todo o processo.

A curva de imersão produzida com dispositivos modificados com os filmes géis propostos apresentaram retas permitindo a aplicação da Lei de Fick nos dispositivos e portanto confirmando a possibilidade de utilização desses materiais para a determinação de Cd (II) livre ou lábil em soluções aquosas. Deve-se ressaltar que para uma proposta de modificação da técnica DGT com os géis, é necessário mais estudos que permitam a determinação das condições de contorno da técnica com esses novos materiais.

AGRADECIMENTOS

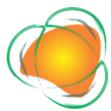
À CNPq, edital 4/2022, termo 5926/2022.

REFERÊNCIAS

- ASGARI, E.; SHEIKHMOHAMMADI, A.; YEGANEH, J. Application of the Fe₃O₄- chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 694–706, 2020.
- ASSIS, O. B. G; SILVA, V. L. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Adsorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 4, p. 223-228, 2003.
- AWODE, A. U. et al. Fabrication of trichlorovinylsilane-modified-chitosan film with enhanced solubility and antibacterial activity. **Polymer Bulletin**, v. 77, p. 5811–5824, 2020.

Realização





- BEPPU, M. M. **Estudo da Calcificação in vitro de quitosana.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1999.
- CAETANO, M.M.M., **DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA DGT COM MEMBRANA LIGANTE DE QUITOSANA NATURAL E MEMBRANA DIFUSIVA DE AGAROSE.** 2022. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Ambientais, Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Sorocaba, 2022.
- CARVALHO, J. T. T. et al. Nanommodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 24744–24755, 2021.
- CHOSTAK, C.L.; CAMPOS, M.S.; SILVA, S.B. ABATE, G.; GRASSI, M.T., Dispositivos Dgt Modificados Com Materiais Alternativos Para Uso Navespeciação De Elementos Traço. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 356–363, 2015.
- 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. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1360–1364, 2012.
- FARIA, C.C.; FAVERO, M.; CAETANO, M.M.; ROSA, A.H.; TONELLO, P.S. Application of chitosan film as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique (DGT) for measurement of metal ions in aqueous solution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. vol. 412, p.703–714 2020.
- GHAEE, A. et al. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 19, p. 7732–7743, 2012.
- KAUSAR, A. et al. Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: Comparison of linear and non-linear regression methods. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1161–1174, 2019.
- LACERDA, L.D. DE.; MALM, O. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 173–190, 2008.
- MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 43, n. 2, p. 134-179, 2008.
- PESCIM, G.F. **DETERMINAÇÃO DE Cd, Cu, Ni, Pb E Zn EM ÁGUAS MARINHAS ORIUNDAS DA BACIA POTIGUAR UTILIZANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO (DGT).** 2011. 51 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2011
- RATTNER, H. Meio ambiente, saúde e desenvolvimento sustentável. **Ciência & Saúde Coletiva**, v.14, n.6, 2009
- SANTOS, O. S. H. et al. Demulsification and Oil Removal from Metalworking Fluids by Polyurethane Foam as Sorbent. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 441–449, 2021.
- SHAZWANI, N. et al. Microwave Enhanced Synthesis of Sulfonated Chitosan- Montmorillonite for Effective Removal of Methylene Blue. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 4027–4039, 2021.
- ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 398, n. 2–3, p. 329–340, 1999.
- ZHANG, H.; DAVISON, W.; MILLER, S.; TYCH, W. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 20, p. 4181–4192, 1995

Realização