

MESTRADO

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LAUREN NOZOMI MARQUES YABUKI

USO DA TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR
GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO (DGT)
PARA DETERMINAÇÃO *IN SITU*
DE METAIS-TRAÇO NOS RIOS DA
BACIA AMAZÔNICA CENTRAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Rio Claro - SP

2012

543.31Yabuki, Lauren Nozomi Marques

Y11u Uso da técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) para determinação "in situ" de metais traço nos rios da Bacia Amazônica Central / Lauren Nozomi Marques Yabuki. - Rio Claro : [s.n.], 2012
48 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Amauri Antonio Menegário
1. Água - Composição. 2. Química ambiental. 3. DGT. 4. Fração lábil. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

LAUREN NOZOMI MARQUES YABUKI

MESTRE

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (orientador)
Centro de Estudos Ambientais - UNESP, Rio Claro

Profa. Dra. Domitila Pascoaloto
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA, Manaus

Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE - UNESP. Rio Claro

Rio Claro, SP, 10 de setembro de 2012.

Dedico este trabalho:

Aos meus pais e irmão pelo apoio e carinho oferecidos em
todo momento de minha vida e principalmente neste.

Ao meu marido pelo companheirismo, incentivo e paciência
oferecido antes e por toda esta fase profissional.

E finalmente, em especial, à minha filha Cloe,
pela ternura de cada abraço mesmo
quando não havia tempo para ela.

A G R A D E C I M E N T O S

À Deus por ter me oferecido a oportunidade de viver, evoluir a cada dia e conhecer todas as pessoas que citarei abaixo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário, por sua disposição em me ajudar e expor suas idéias, explicações e críticas ao conduzir meu trabalho.

À Prof. Dra. Domitila Pascoaloto e toda a equipe do INPA, pois sem esta parceria seria impossível a realização deste projeto.

Às técnicas de laboratório, Fran e Amanda, por todo ensino e auxílio repassado, mas acima de tudo pela nova amizade que se construiu.

Ao Prof. Dr. Roberto Naves Domingos e Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath pela ajuda no prosseguimento dos estudos desde a graduação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, IGCE, UNESP, Rio Claro, por todo apoio que sempre me concedeu.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, UNESP, Rio Claro, pelo ensino e ajuda que serviram de base para minha dissertação.

À secretária, Rosângela, da Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, UNESP, Rio Claro, por toda dedicação que sempre me dispôs.

Aos professores que, juntamente com meu orientador, compuseram a banca de qualificação: Prof. Dr. Didier Gastmans e Prof. Dr. Fabiano Tomazini da Conceição, pelas sábias colocações.

Ao convênio entre o Helmholtz Centre for Environmental Research (UFZ) e UNESP (Laboratório de Estudos de Bacia – LEBAC; Centro de Estudos Ambientais – CEA), em especial ao Prof. Dr. Chang e suas técnicas: Luciana, Tais e Mirtis, pelo ensino no analisador de TOC.

À minha amiga e parceira, Camila Destro Colaço, pela verdadeira amizade e parceria em qualquer hora de nossa vida.

Aos colegas da “sala dos alunos” que me acompanharam nesta fase de minha vida e em especial ao colega, Eduardo do CENA, pela ajuda na correção desta dissertação.

À Cnpq pela concessão da bolsa para desenvolvimento deste projeto de mestrado.

Espero que não tenha me esquecido de agradecer ninguém pois deixar de valorizar todos vocês é falta de gratidão.

Em 2013, continuarei trilhando a mesma árdua estrada.

**"Não receie crescer devagar, só tenha medo de permanecer imóvel."
(Ditado chinês)**

RESUMO

Este projeto tem como principal objetivo avaliar a eficiência da técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) para a determinação da fração lábil de metais em águas da bacia Amazônica. Em decorrência da complexidade do uso da DGT, especificamente para algumas amostras da região amazônica (baixa força iônica e alto teor de matéria orgânica) foi desenvolvido um novo procedimento analítico. O procedimento é baseado na calibração em laboratório dos dispositivos DGT especificamente para alguns dos principais rios da bacia Amazônica Central (Negro, Solimões e Amazonas), medindo o coeficiente de difusão aparente de alguns metais. Foi avaliada a adequabilidade deste procedimento fazendo a determinação *in situ* de alumínio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, manganês, níquel e zinco. Também poderá ser avaliado o emprego de géis com diferentes porosidades para alumínio e cobre.

Palavras-chave: DGT. Bacia Amazônica. Metais-traço.

ABSTRACT

The main purpose of this project is to evaluate the effectiveness of diffusive gradients in thin films technique (DGT) for determination of fraction of labile metals in waters of the Amazon basin. Because of the complexity of the use of DGT, specifically for some samples of the Amazon region (low ionic strength and high organic matter content) has been developed a new analytical procedure. The procedure is based on the determination of an apparent diffusion coefficient (D_{ap}) in laboratory by deployments in a similar matrix to that site of study (major rivers of the Amazon Central basin – Negro, Solimões and Amazonas). The D_{ap} determined is then used for *in situ* measurements. It was evaluated the suitability of this procedure by the in situ determination of aluminum, cadmium, lead, cobalt, copper, manganese, nickel and zinc.

Keywords: DGT. Amazon Basin. Trace metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Especiação geoquímica dos metais.....	21
Figura 2.	Esquema de um dispositivo DGT.....	23
Figura 3.	Mapa físico da bacia Amazônica.....	26
Figura 4a.	Mapa por satélite dos pontos de amostragem.....	27
Figura 4b.	Mapa por satélite dos pontos de amostragem.....	28
Figura 5.	Unidades morfo-estruturais da bacia Amazônica.....	30
Figura 6.	Classificação das águas segundo Sioli.....	32
Figura 7.	Pistão com a resina ligante Chelex-100.....	38
Figura 8.	Pistão com a resina ligante e o gel difusivo de poliacrilamida-agarose.....	38
Figura 9.	Pistão com a resina ligante, gel difusivo e membrana de acetato de celulose e presilha ao lado.....	38
Figura 10.	Dispositivo DGT pronto.....	38
Figura 11.	Imersão em laboratório com amostra de água do rio Amazonas.....	39
Figura 12.	Sistema de imersão <i>in situ</i> dos dispositivos DGT em rios da bacia Amazônica, ponto de amostragem no alto rio Negro (5°BIS – São Gabriel da Cachoeira).....	40
Figura 13.	Sistema de imersão <i>in situ</i> dos dispositivos DGT em rios da bacia Amazônica, ponto de amostragem no baixo rio Negro (ponto flutuante de abastecimento de barcos – Manaus).....	40
Figura 14.	Sistema de filtração com filtro seringa, para a determinação de metais dissolvidos.....	42
Figura 15.	Foto ilustrativa apresentando o conjunto de cones e lentes, analisador de massas e por último, o detector.....	43
Figura 16.	Esquema simplificado de funcionamento de um ICP-MS.....	44
Figura 17.	Curvas de imersão baixo rio Negro I.....	51
Figura 18.	Curvas de imersão baixo rio Negro II.....	52
Figura 19.	Curvas de imersão alto rio Negro I.....	52

Figura 20.	Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico e aparente (25°C), amostra baixo rio Negro I	54
Figura 21.	Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico e aparente (25°C), amostra baixo rio Negro II	54
Figura 22.	Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico e aparente (25°C), amostra alto rio Negro.....	55
Figura 23.	Curvas de imersão rio Amazonas.....	57
Figura 24.	Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico e aparente ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 25°C), amostra rio Amazonas.....	59
Figura 25.	Curvas de imersão rio Solimões.....	60
Figura 26.	Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico e aparente ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 25°C), amostra rio Solimões.....	62
Figura 27.	Sistema de membrana seletiva.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Localização dos pontos de coleta das amostras de água da bacia Amazônica	27
Tabela 2.	Parâmetros de funcionamento do equipamento ICP-MS	46
Tabela 3.	Fator de pré-concentração	47
Tabela 4.	LD e LQ em $\mu\text{g L}^{-1}$	48
Tabela 5.	Frações lábil e dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$)	49
Tabela 6.	Concentração de carbono orgânico dissolvido (COD, mg L^{-1}), pH, condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$), força iônica (mmol L^{-1}) e sólidos totais dissolvidos (TDS, mg L^{-1}) nos rios da bacia Amazônica	50
Tabela 7.	Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante as imersões em laboratório	53
Tabela 8.	Coeficientes de difusão aparente (normalizados a $T = 25^\circ\text{C}$) para amostras de água do rio Negro	53
Tabela 9.	Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante as imersões em laboratório	58
Tabela 10.	Coeficientes de difusão aparente (normalizados a $T = 25^\circ\text{C}$) para amostras de água do rio Amazonas	58
Tabela 11.	Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante as imersões em laboratório	60
Tabela 12.	Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante as imersões em laboratório	61
Tabela 13.	Coeficientes de difusão aparente (normalizados a $T = 25^\circ\text{C}$) para amostras de água do rio Solimões	61

Tabela 14.	Média dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) $\mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras de água do rio Negro	63
Tabela 15.	Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra baixo rio Negro I	64
Tabela 16.	Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra baixo rio Negro II	64
Tabela 17.	Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra alto rio Negro	65
Tabela 18.	Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra de água do rio Amazonas	68
Tabela 19.	Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra de água do rio Solimões	69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	25
6. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	71
9. REFERÊNCIAS	72
ANEXOS	79
ANEXO A – A Equação de Stokes-Einstein.....	80
ANEXO B – Lei de Difusão de Fick	81
ANEXO C – Efeito Donnan	82

1. INTRODUÇÃO

Apesar de 75% da superfície do planeta ser recoberta por massas líquidas, a água doce não representa mais do que 3% desse total. Apenas um terço da água doce (presente nos rios, lagos, lençóis freáticos superficiais e atmosfera) é acessível. O restante está concentrado em geleiras, calotas polares e lençóis freáticos profundos.

Há diversas fontes de contaminação da água, as principais são antrópicas, decorrente do mau uso dos recursos hídricos, fato que é agravado pelo crescimento populacional, podendo torná-lo um recurso escasso e, conseqüentemente um problema econômico. Os debates em torno da questão ambiental se tornaram mais frequentes após a globalização, permitindo que a informação sobre os impactos provocados pelo desenvolvimento econômico tivesse alcance mundial e a sociedade global iniciasse um processo de tomada de consciência ecológica.

O comportamento dos metais no ambiente diz respeito à forma como estes se encontram (se os mesmos estão ou não disponíveis). Disponibilidade significa inferir o quanto de metal pode ser efetivamente levado do compartimento abiótico para o biótico. Antigamente, a maior parte das pesquisas em metais baseava-se na concentração total de metal encontrada. Porém, a compreensão do comportamento e mobilidade dos metais nos diversos compartimentos do ambiente depende muito mais de sua especiação (indica a forma ou espécie química que o mesmo pode assumir) (SALOMONS, FÖRSTNER, MADER, 1995).

Em águas naturais os metais podem estar nas formas livres ou lábeis (disponíveis) ou adsorvidos em substâncias húmicas e/ou sólidos em suspensão (não disponíveis). Um grupo lábil em química é um átomo ou grupo de átomos que se destaca de uma substância química. A molécula ou fragmento remanescente é conhecida como parte residual ou principal. Os metais livres ou lábeis, na maioria das vezes, apresentam maior toxicidade, e sendo assim, a determinação destes metais se mostra uma ferramenta útil e

necessária para o estudo do comportamento do metal no meio aquático (FORSBERG et al., 2006).

Na determinação tradicional de metais em águas têm que haver um rígido controle na coleta e preparo das amostras para evitar qualquer tipo de descontaminação. Outro empecilho para a determinação de metais em águas naturais é a presença dos metais em concentrações muito baixas ($\mu\text{g L}^{-1}$, abaixo do limite de detecção de algumas técnicas analíticas, necessitando da pré-concentração). Os amostradores passivos têm se tornado viável para esta finalidade, pois são definidos como uma técnica de amostragem baseada no fluxo livre da amostra para a fase receptora do amostrador. Esta técnica tem a vantagem de coletar a amostra sem danificar o ambiente.

O amostrador passivo baseado na difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) possibilita a concentração lábil *in situ* (ZHANG; DAVISON, 1995). Esta última consiste-se em um fator importante, particularmente para determinação da fração lábil, porque na aplicação *in situ* torna desnecessária a coleta da amostra e os devidos cuidados para mantê-la preservada. Outras vantagens da DGT são a capacidade de pré-concentração, a amostragem por tempo e de análise multielementar, quando associada às técnicas analíticas como a espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) ou emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A ICP-MS se destaca dentre as técnicas instrumentais disponíveis para quantificação de elementos-traço presentes em águas quando os limites de detecção, rapidez e diversidade de elementos determináveis numa única análise precisam ser considerados.

A bacia amazônica é partilhada por oito países, sendo que cerca de 60% de sua área encontra-se em território brasileiro, o que faz do Brasil um dos países mais ricos em biodiversidade do mundo. Existe uma infinidade de trabalhos sobre a preservação da floresta e sua biodiversidade, mas faltam trabalhos sobre a qualidade das águas dos grandes rios e mais especificamente da labilidade dos metais. Baseado nessas considerações, essa pesquisa parte da problemática dos rios da bacia Amazônica possuírem baixa força iônica e/ou alto teor de matéria orgânica, impossibilitando a técnica convencional da DGT.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação de mestrado é avaliar “*in situ*” a fração de metais potencialmente disponíveis em rios da Bacia Amazônica Central, através da técnica DGT. Para isto apresenta as seguintes etapas:

- Desenvolver um novo procedimento da técnica DGT para análise de amostras com baixa força iônica e/ou alto teor de matéria orgânica.
- Aplicar o procedimento desenvolvido para a determinação de Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em seus primeiros trabalhos sobre a técnica DGT, Zhang e Davison (1995) avaliaram os efeitos: de força iônica (10nM – 1M); temperatura (calculados pela equação de Stoke-Einstein que relaciona a temperatura, coeficiente de difusão e viscosidade); pH (5 – 8,3); tempo de exposição; espessura da camada difusiva; agitação; saturação do agente ligante (3 meses); eficiência de eluição na resina Chelex-100, com ácido nítrico 2M, e por último, realizaram ensaios *in situ* em água do mar (Menai Straits, UK) e no oceano Atlântico Norte.

Zhang e Davison (1999) calcularam coeficientes de difusão de metais traço, substâncias húmicas e fúlvicas em cinco tipos de hidrogéis (APA: gel de poli(acrilamida-agarose); BPA: gel de Bis-poli(acrilamida); AGE: gel de agarose; CGa: gel de poli(acrilamida fornecido por DGT Research Ltd., Lancaster, UK) com dois procedimentos (DGT e voltametria).

Denney, Sherwood e Leyden (1999), obtiveram resultados das concentrações lábeis de Cu, Cd e Mn no rio Pieman (Tasmânia, Austrália) e no estuário do rio Hopkins (Victoria, Austrália). No rio Stitt, tributário do rio Pieman (elevada concentração de COD, 7,3 mg L⁻¹), os valores das frações lábeis de Mn, Cu e Zn foram concordantes com suas concentrações dissolvidas e totais, indicando a ausência da complexação destes metais com a matéria orgânica. Porém nos rios Que e Savage, (também tributários do rio Pieman, com COD de 7,5 e 7,2 mg L⁻¹, respectivamente) as concentrações do Cu dissolvido e total foram maiores que a fração de Cu lábil determinada pela DGT.

A resina ligante convencional do dispositivo DGT, Chelex-100, foi testada com relação ao seu desempenho para determinação de 55 elementos por Garmo *et. al.* (2003). Os resultados mostraram a capacidade da resina em reter quantitativamente pelo menos 24 dos elementos estudados: chumbo (Pb), zinco (Zn), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), cádmio (Cd), alumínio (Al), manganês (Mn), gálio (Ga), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), lutécio (Lu), ítrio (Y) .

Gimpel et al. (2001) analisaram os efeitos da solução de imersão, agitação e tempo de imersão na determinação de Mn, Co, Cu, Zn e Cd pela técnica de DGT. As concentrações de Co, Mn e Zn foram avaliados com exatidão entre os valores de pH 3,5 e 10; o Cu entre pH 2,0 e 10 e o Cd entre pH 5,0 e 10. Em sistemas sem agitação, a medida da concentração foi próxima de 50 %, indicando que a espessura da camada difusiva limite (DBL, do inglês *diffusive boundary layer*) é próxima ao do meio difusivo. A DGT apresentou-se reproduzível em períodos longos de imersões (de 20 a 800 horas), entretanto o efeito da formação de biofilmes deve ser avaliado.

Jansen et. al. (2001), compararam a técnica de diálise e DGT para determinar Al, Fe e Zn em quatro soluções de solos contendo 20 a 75 mgL⁻¹ de COD na faixa de pH 4 – 7. Os autores viabilizaram a técnica DGT como uma alternativa viável em relação à diálise para o estudo da complexação destes metais em solos acidificados.

Scally, Zhang e Davison (2004), utilizaram três diferentes dispositivos DGT para discriminar as espécies orgânicas e inorgânicas lábeis de Pb em soluções contendo ácido fúlvico, ácido húmico ou ácido nitriloacético. Os dispositivos foram equipados com géis da mesma espessura, mas com diferentes porosidades. Os resultados foram comparados aos programas de especiação ECOSAT e WHAM.

Um estudo semelhante foi realizado no Rio Tama, em Tóquio, Japão. Neste estudo espécies orgânicas e inorgânicas lábeis de Ni, Cu, Zn, Cd e Pb foram discriminadas. A concentração total de metais dissolvidos nas águas do rio Tama foi determinada durante a imersão dos dispositivos DGT. Os resultados da concentração total de metais foram comparados proporcionalmente aos valores obtidos com a técnica DGT. Os resultados obtidos com a DGT foram comparados com aqueles obtidos pelo programa de especiação WHAM VI (AUNG; NAKAJIMA; FURUMAI, 2008).

Fosberg et. al. (2006) compararam as técnicas de ultrafiltração e DGT para medir a concentração de Cd, Cu, Mn, Ni e Zn no mar Báltico. Os níveis de concentração de Mn, Zn e Cd medidos com DGT e amostras ultrafiltradas com 1 kDa foram semelhantes. Para Cu e Ni as concentrações ultrafiltradas excederam as concentrações lábeis da DGT. Os autores concluíram que a

técnica DGT apresenta uma habilidade de pré concentrar a concentração destes metais, tornando-se uma ótima ferramenta analítica.

Tonello, Menegário e Rosa (2007) apresentaram uma combinação da técnica DGT com a ultrafiltração de fluxo tangencial (TF-UF) para fracionamento de Al e Cu em águas de rio contendo alto teor de carbono orgânico dissolvido. Um procedimento baseado em dados de ultrafiltração é proposto para determinar os coeficientes de difusão dos analitos em amostras de água e soluções modelo contendo tanto metal livre (M) e complexado (metal - substâncias húmicas). Com o objetivo de avaliar a precisão da abordagem proposta, os resultados da DGT foram comparados com os de um protocolo para a determinação de Al e Cu lábil base extração em fase sólida (EFS). Boa concordância entre os dados da DGT e EFS foram obtidos para as soluções do modelo. Para a análise das amostras de água rica em matéria orgânica, as diferenças entre a DGT e medições SPE foram consistentes com as escalas de tempo das técnicas. As concentrações de Al lábil determinado pela DGT foram menores do que as concentrações totais dissolvidas (determinado por ICP-MS) e excedeu a concentração ultrafiltrado, indicando que as espécies inorgânicas Al (espécies pequenas o suficiente para passar por uma membrana kDa) foram espécies menores em comparação com os complexos Al orgânica. Para ambos Al e Cu, houve espécies não medidas pela DGT, pois não são suficientemente lábeis.

Warnken. Davison e Zhang (2008) utilizaram a técnica DGT em águas naturais para determinar o equilíbrio entre complexos inorgânicos simples e grandes complexos orgânicos e obter informações sobre a taxa de dissociação destes complexos. Dispositivos DGT com agente difusivo de diferentes espessuras (0.3, 0.54, 1.34 e 2.14 mm) foram utilizados para estimar a cinética de dissociação *in situ*. Informações sobre o fracionamento foram feitos usando dois tipos de gel. A aplicação *in situ* foi feita no rio Wyre (UK) com alto teor de COD (15 mgL^{-1}), para detecção de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd e Pb.

Uma das limitações da DGT está associada à força iônica do sistema em estudo, pois quando imerso em soluções de força iônica menor que $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, ocorrem alterações na difusão dos íons através do gel. Segundo Alfaro-De La Torre, Beaulieu, Tessier (2000) em testes com dispositivos da DGT nas águas do Lago Tantaré, (Canadá), estas águas apresentam condições

oligotróficas e ácidas e ao contrário do que se esperava, o Cd e o Ni apresentaram concentrações maiores do que as encontradas por outra técnica de amostragem *in situ* (amostradores tipo diálise). Os autores afirmaram que quando o dispositivo foi imerso nas águas com baixa concentração de cátions ($<0,2 \text{ mmol L}^{-1}$), ocorreu um brusco gradiente de concentração negativo de Na^+ na camada de difusão e, paralelamente, um pequeno gradiente de concentração positivo para os outros cátions. Deste modo, este gradiente de concentração adicional resultou então em um aumento no coeficiente de difusão efetivo dos analitos. Desde a publicação deste trabalho, o emprego do DGT para sistemas aquáticos com baixa concentração de cátions vem sendo visto com algumas ressalvas.

Peters, Zhang e Davison (2003) efetuaram experimentos com a DGT para a medição de Cu e Cd em um intervalo de força iônica de $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ a $0,8 \text{ mol L}^{-1}$. Para as amostras de força iônica maior que $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ não houve diferenças significativas entre medidas feitas pela DGT e medidas feitas diretamente na solução utilizando ICP-OES. Para as amostras com força iônica abaixo de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ os resultados foram erráticos, não condizentes com a teoria relatada por Alfaro-De La Torre, Beaulieu e Tessier (2000) que prevê maiores resultados baseados no aumento dos coeficientes de difusão de cátions metálicos. Deste modo, os autores sugerem que o comportamento da DGT em solução com baixa força iônica é devido a interações de metais-traço com o gel difusivo na ausência de cátions metálicos maiores.

Sangi, Halstead e Hunter (2002) efetuaram imersões do dispositivo convencional de DGT nas águas do Leith, um córrego urbano da cidade de Dunedin (Nova Zelândia), cujas águas são de baixa força iônica. As concentrações de Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn obtidas pela DGT foram comparadas com a forma convencional de coletas em garrafas efetuadas em paralelo com o experimento. Os valores obtidos pela DGT do total de metais dissolvidos foram de 90% para o Zn e Cd; 20-40% para o Co, Ni e Pb e 5% para o Cu.

Warnken, Zhang e Davison (2005) na tentativa de encontrarem soluções para o problema da baixa força iônica da DGT, testaram diversos tipos de lavagens no gel difusivo e posterior condicionamento em soluções com $1,0$ e 10 mmol L^{-1} de nitrato de sódio (NaNO_3) para se obter as medidas de Cu e Cd. Os resultados obtidos foram erráticos para força iônica de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. As

lavagens podem ter carregado positivamente o gel, reduzindo o coeficiente de difusão efetivo dos íons metálicos mudando sua concentração na interface gel/solução (Partição Donnan). A lavagem incompleta da resina trouxe um erro de 5 a 15 % e a queda da precisão, mesmo para 10 mmol L^{-1} . Assim, conseguindo coeficientes difusivos efetivos para a força iônica a ser medida, a teoria da DGT é obedecida independentemente da força iônica.

Scally, Davison e Zhang (2006) obtiveram coeficientes difusivos para diferentes espessuras de gel difusivo (0,4; 0,8 e 1,6 mm) e na faixa de 0,1 a 100 mmol L^{-1} de força iônica. As diferenças obtidas nos coeficientes difusivos de Cu e Cd foram pequenas. Para Pb, Ni, Cu e Cd foram registradas reduções em até 50% de seus coeficientes difusivos quando imersos em soluções com baixa força iônica ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). Este fato é relacionado a um carregamento positivo que permite a formação de uma partição Donnan de cátions na superfície do gel. Coeficientes difusivos obtidos pelo uso de um gel restritivo associado a uma membrana filtrante foram maiores do que aqueles obtidos apenas pelo gel restritivo, o que fez concluir que a equação para imersão do gel restritivo deve ser alterada considerando a diferença entre o gel e a membrana filtrante.

Larner e Seen (2005) apresentaram materiais alternativos para o dispositivo da técnica da DGT, sendo a camada difusiva substituída pelo papel cromatográfico (1 Chr, 3 MM e 17 Chr) e a resina ligante pela membrana de troca iônica fosfato de celulose P 81, nas determinações de Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni e Mn. Estes materiais mostraram-se ideais para estudos de monitoramento, devido à facilidade de montagem em relação ao gel convencional e apresentaram resultados satisfatórios para amostras sintéticas com força iônica baixa.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Especiação e Biodisponibilidade

As diferentes formas químicas obedecem a uma determinada distribuição nos compartimentos da natureza. Por exemplo, compostos de metal sólidos têm menor mobilidade que compostos coloidais ou solúveis. A Figura 1 apresenta o comportamento dos metais em água (SALOMONS, FÖRSTNER, MADER, 1995).

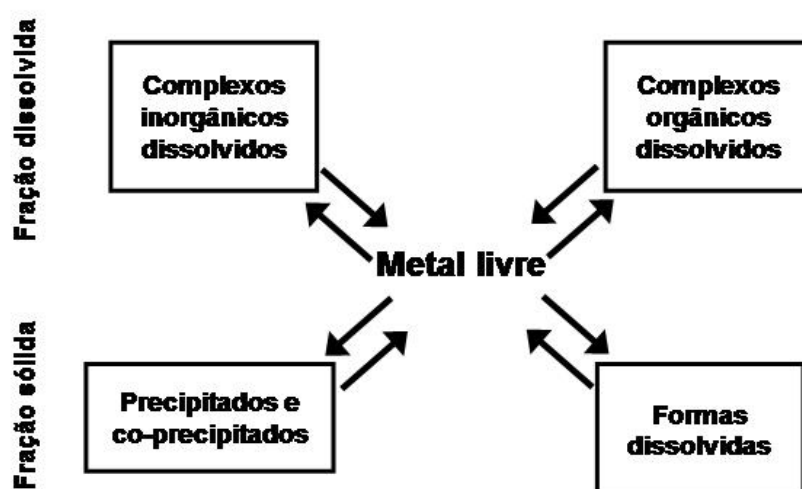


Figura 1 - Especiação geoquímica dos metais (SALOMONS, FÖRSTNER, MADER, 1995)

A espécie constituinte da fração dissolvida é aquela separada da amostra de água natural por meio da filtração em uma membrana de 0,45 µm de porosidade (TEMPLETON et al., 2000). Na fração particulada os metais podem ser encontrados junto a partículas orgânicas ou inorgânicas.

O tipo de espécie química do metal no ambiente e sua conseqüente solubilidade ou precipitação dependem de fatores físicos e químicos, como pH e potencial redox (Eh).

A presença de quelantes no ambiente também interfere na solubilidade dos metais. Os quelantes são moléculas às quais os metais se ligam formando

complexos. Um exemplo clássico de molécula quelante é o sal de EDTA, muito usado em meios de cultura de diferentes organismos. Quelantes naturais são os ácidos húmicos e fúlvicos (provindos da matéria orgânica dissolvida – MOD), que também funcionam como bons complexadores orgânicos de metal no ambiente. A formação da MOD é caracterizada pela transformação microbiológica de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente, onde fatores ambientais e físico-químicos exercem papel fundamental.

Devido à importância do conhecimento da especiação de metais em águas naturais, os padrões de qualidade de água nos Estados Unidos são baseados, há mais de uma década, na fração solúvel do metal, e não em sua concentração total (U.S. EPA, 1992; ALLEN e HANSEN, 1996). No Brasil, apenas recentemente os padrões de qualidade de água para corpos receptores, relacionados às espécies metálicas, foram estabelecidos com base na concentração total ou solúvel do metal na coluna de água, através da Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005). Antes disto, os padrões de qualidade de água eram fundamentados apenas na concentração total do metal (BRASIL, 1986). A definição da concentração do metal na fração dissolvida como critério para avaliação da qualidade de águas é um progresso, uma vez que esta fração está mais intimamente vinculada à biodisponibilidade do metal do que sua concentração total (POTHRO, 1993 *apud* ALLEN E HANSEN, 1996).

4.2. Determinação da concentração lábil pela técnica DGT

A técnica DGT permite avaliar quantitativamente a concentração lábil de metais por meio da imersão de um dispositivo no sistema aquático. O

dispositivo consiste em um filtro, uma camada difusiva e um agente ligante; as camadas são fixadas em um suporte plástico com uma janela que permite o contato da camada difusiva com a solução no qual foi exposto, ilustrados na Figura 2.

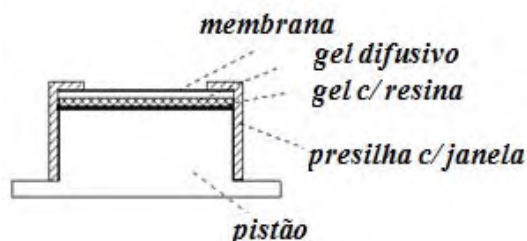


Figura 2 - Esquema do dispositivo DGT. (DGTResearch)

Convencionalmente o gel de poliacrilamida-agarose é utilizado como camada difusiva, o agente ligante é a resina Chelex-100 suportada no mesmo gel (poliacrilamida-agarose) e, como filtro, a membrana filtrante de ésteres mistos de celulose. A partir dos cálculos apresentados abaixo (baseados na primeira Lei de Fick e uso de coeficientes de difusão, previamente tabelados) obtêm-se a concentração de metal lábil na solução (ZHANG E DAVISON, 1995).

O fluxo (F) dos íons metálicos que difundem da camada do gel para a resina é expresso pela Equação 1:

$$F = D.(C_b - C').\Delta g^{-1} \quad (1)$$

onde D é coeficiente de difusão do gel, C_b é a concentração do metal livre ou lábil na solução externa, C' é a concentração livre do metal na resina, e Δg , a espessura do gel de difusão. Se os metais estiverem em rápido equilíbrio com a resina, com uma forte ligação, C' é efetivamente zero, se não houver saturação na resina. Logo, a Equação 1 pode ser simplificada para Equação 2:

$$F = (DC_b).\Delta g^{-1} \quad (2)$$

De acordo com a definição de fluxo $F = M.(At)^{-1}$, onde M a massa do analito, A a área e t, o tempo da difusão, a Equação 2 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$M = (DC_b t A). \Delta g^{-1} \quad (3)$$

Determinando a massa do analito M acumulada na resina, através da eluição em meio ácido, calcula-se a concentração C_b do metal na solução externa através da Equação 4.

$$C_b = (M \Delta g). (Dt A)^{-1} \quad (4)$$

Conhecida a temperatura da solução, a massa dos íons difundida através do agente difusivo, a espessura, área de exposição dos agentes difusivos e, considerando que a concentração dos íons é constante, pode-se determinar o coeficiente de difusão (D) segundo a Equação 5:

$$D = (a \Delta g). (CS)^{-1} \quad (5)$$

onde a é coeficiente angular da reta definida pela relação massa do íon no compartimento B por unidade de tempo, Δg é a espessura do agente difusivo, C é a concentração da solução de imersão e S é a área do dispositivo.

A massa do íon difundida pelo gel pode ser obtida pela medida da concentração desse íon retido na resina (C_E). Deve-se considerar o volume de ácido usado na eluição do íon (V_{ac}), o volume do gel que contém a resina (V_{gel}) e a fração de metal ligado a resina que pode ser removida para solução através do ácido (fator de eluição – f_e).

$$M = C_E (V_{gel} + V_{ac}). f_e^{-1} \quad (6)$$

5. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

5.1. Importância da Área

Diversas áreas da ciência têm apontado a extrema importância dos ecossistemas amazônicos para a vida no planeta, ressaltando a necessidade de se estudar e compreender os processos biofísicos e biogeoquímicos relacionados ao clima e aos recursos hídricos.

Apesar dos rios Solimões, Amazonas e Negro já terem sido alvo de vários estudos, a influência da diversidade geológica e de ambientes na Amazônia (terra firme, várzeas, igapós e lagos) na composição química dos rios ainda é pouco conhecida. Devem ser feitos mais estudos nos pequenos tributários dos grandes rios da Amazônia mostrando que há relação direta entre o ambiente e a química das águas.

5.2. Localização

Reconhecida como a maior floresta tropical existente, a Amazônia corresponde a 5% da superfície terrestre, o equivalente a 2/5 da América do Sul, e ocupa cerca de 1/3 das reservas de florestas tropicais úmidas e é o maior banco genético do planeta. Como características a região tem em torno de 7,5 milhões de Km², dos quais cerca de 5,0 milhões km² (em torno de 60% ou 3/5) estão localizados no território brasileiro. Sua geomorfologia é bastante variada, com a presença de planaltos, planícies e depressões. Ela possui um imensurável patrimônio mineral e a maior rede hidrográfica do planeta. Nas águas claras, pretas ou brancas, dos rios que drenam a Bacia Amazônica, correm 1/5 de toda a água doce do Planeta. Seus caudalosos rios são condicionados pelo regime das chuvas que caem na região, que por sua vez dependem da circulação atmosférica dentro da zona intertropical sul-americana e dos deslocamentos das massas de ar. Seu clima predominante é quente e úmido, com temperatura média anual em torno de 25° C, com chuvas torrenciais bem distribuídas o ano todo (IBGE, 2004 *apud* CÁUPER, 2006). As precipitações geralmente ultrapassam a 2.000 mm/ano. Ventos oriundos do leste trazem consigo aproximadamente 50% do vapor d'água que dá origem às

Tabela 1 – Localização dos pontos de coleta das amostras de água da bacia Amazônica.

Rio	Coordenadas	Data da coleta
alto Negro 1 (rio Negro)	S 00,14365 W 67,08882	22/6/2010
alto Negro 2 (Ramal 2/3)	S 00,09855 W 67,08203	22/6/2010
alto Negro 3 (5° BIS)	S 00,13127 W 67,06812	22/6/2010
baixo Negro I (Manaus)	S 03,0303166 W 060,252358	25/05/2011
baixo Negro II (Manaus)	S 03,14505 W 60,02042	05/07/2011
Amazonas (Itacoatiara)	S 3,14839 W 5,844892	21/05/2011
Solimões (Manaus)	S 3,2473577 W 60,03334499	05/07/2011



Figura 4a) - Mapa por satélite dos pontos de amostragem.

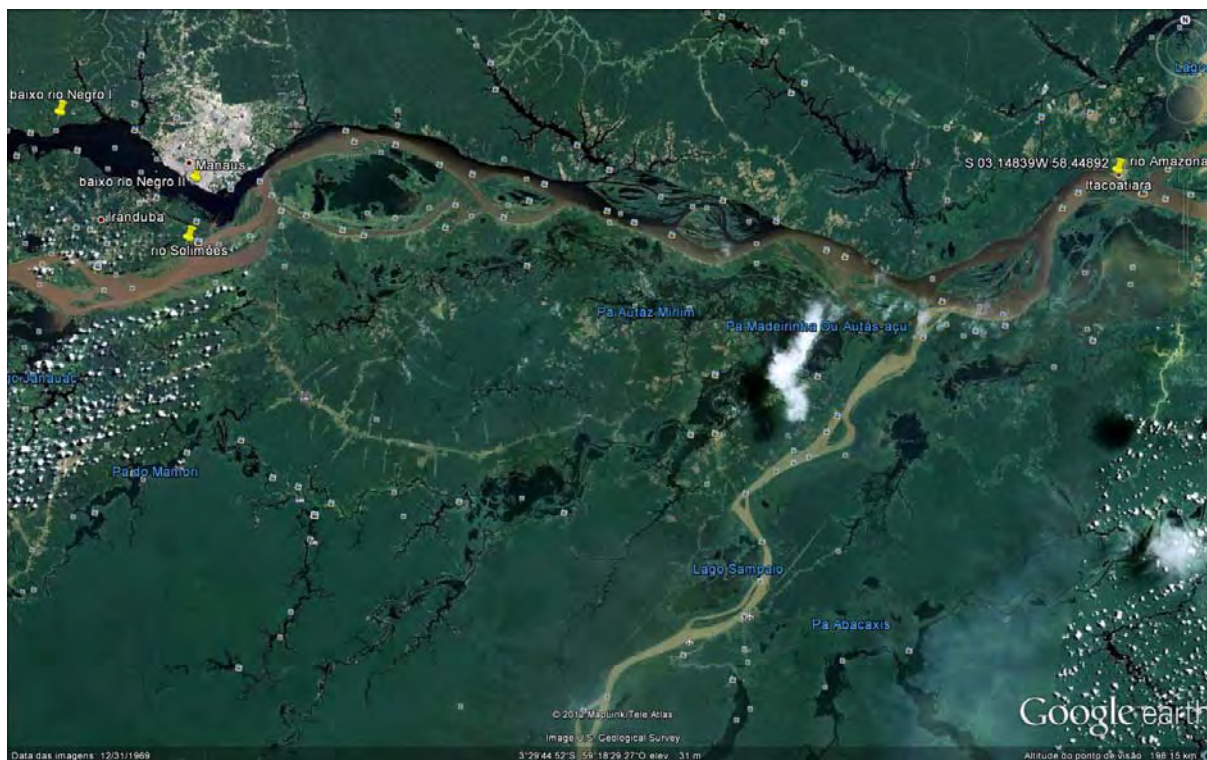


Figura 4b) – Mapa por satélite dos sítios de amostragem.

5.3. FORMAÇÃO GEOLÓGICA

A formação geológica da Amazônia, como descreve Meirelles Filho (2004), data de 600 milhões de anos, no Pré-Cambriano, quando surgiram os escudos arqueanos de granito ao sul do Escudo Brasileiro e ao norte das Guianas. Sioli et al. (1984) relata que o processo erosivo de milhões de anos transformou-os nas atuais montanhas, e entre esses velhos escudos estende-se, então, a depressão amazônica que na era Paleozoica, há cerca de 420 milhões de anos, achava-se coberta pelo mar, configurando um gigantesco golfo na atual planície amazônica, aberto para o lado do Oceano Pacífico. Nesse período os Andes não existiam e a América do Sul e a África formavam um só continente: o “Gondwana”, constituindo juntamente com os demais continentes a antiga “Pangea” (Schubart, 1983). Fechava-se, pois, o golfo a leste e não havia conexão com a América do Norte. Durante a história Paleozoica da Bacia Amazônica, que durou cerca de 200 milhões de anos, as terras emergiram e voltaram a ser cobertas pelo mar, pelo menos duas vezes, alternando o período de erosão e sedimentação. No leito desse mar foram sendo depositados sedimentos, que chegam a mais de 3.000m de

profundidade, que percorrem por baixo toda a bacia sedimentar amazônica; é o subsolo da planície Amazônica. Essas transgressões marinhas podem ter alcançado até o Peru e a Bolívia (Bacia do Acre). No final da Era Paleozoica a Bacia Amazônica, a Bacia do Acre e a Bacia do Maranhão passaram definitivamente para o regime continental. Durante toda a era Mesozoica, que o sucedeu e durou cerca de 150 milhões de anos, a depressão amazônica já se encontrava acima do nível da água, ou seja, já era terra emersa. Como os Andes ainda não existiam os rios que drenavam essa terra fluía para o Oceano Pacífico. No final da Era Mesozoica, ocorreram por toda a parte intrusões de diabásico, pronunciando aparentemente a separação entre a América do Sul e a África. Na era Cenozoica, no início do período Terciário, há cerca de 70 milhões de anos, os Andes começaram a soerguer-se, passando então a jovem cadeia de montanhas a bloquear o escoamento do sistema fluvial para o sentido contrário, o oeste, fazendo surgir um imenso e profundo lago no centro da atual Amazônia (SCHUBART, 1983). Durante o Plioceno e todo o Pleistoceno as massas líquidas ficaram represadas, formando diversos lagos, rios e regiões inundadas, ocorrendo a partir de então a colmatação de toda a Baixada Amazônica com sedimentos de água doce que, atingindo até 300m de espessura no subsolo, constituem as camadas de sedimentos denominadas de “Formação Barreiras” ou “Alter do Chão”. Por fim, de acordo com Meireles Filho (2004), a pressão das massas de água acabou fluindo para o leste e levou à formação de um rio que corre, atualmente, em direção ao Oceano Atlântico, que é o rio Amazonas. A partir de então a parte central da Amazônia tornou-se uma planície cada vez mais uniforme. Os rios encaixaram-se no substrato macio seus leitos e vales, em partes extremamente largos, muitas vezes já preenchidos de novo com seus próprios aluviões recentes ou em processo de entulhamento. As terras no entorno do grande rio tornaram-se mais secas, adquirindo sua feição atual. A floresta expandiu-se lentamente e ocupou as terras antes alagadas, formando essa imensa biodiversidade.

Conforme a estrutura geológica, a região pode ser dividida nas seguintes unidades de relevo, segundo Schubart (1983), apresentadas nas unidades morfo-estruturais da Figura 5:

- Planícies de Inundação - têm como característica a constituição por sedimentos recentes (holocênicos), pouco acima do nível das águas e periodicamente inundadas, são também chamadas de várzeas ou igapós.
- Terraços Pleistocênicos – apresenta a formação em vários períodos inter-glaciais, tendo o último ocorrido há 100 mil anos, quando o nível do mar estava a cerca de 15m acima do atual.
- Planalto Amazônico - formado por sedimentos argilosos, com altitude entre 150 a 200m a leste, mais baixo a oeste, distribuído na área da bacia sedimentar do Amazonas, contida entre os escudos das Guianas e o escudo Brasileiro. Toda essa unidade é comumente denominada como a “Planície Amazônica”.
- Escudos Cristalinos – situam-se ao norte e ao sul da bacia do Amazonas, nivelados com os terrenos sedimentares, de tal modo que o contato é apenas assinalado pelas cachoeiras dos afluentes do Amazonas. As altitudes predominantes estão acima de 200m.



Figura 5 - Unidades morfo-estruturais da bacia Amazônica. (NETO, 2006).

5.4. Clima

O clima apresenta características básicas do clima da região Amazônica: alta umidade relativa atmosférica, grande índice de nebulosidade, precipitações abundantes e temperaturas médias altas, como descreve Salati (1998). No entanto, tendo em vista que a Planície Amazônica limita-se à Oeste com a Cordilheira dos Andes, ao Norte pelo Planalto das Guianas e, ao Sul pelo Planalto Central Brasileiro, outros tipos de clima são encontrados na área de influência da Região Amazônica, também conhecida como “Domínio Amazônico”.

A alta umidade relativa do ar é responsável pela constância das altas temperaturas, uma vez que, ao absorver os raios infravermelhos emitidos pela superfície, a umidade não permite grandes variações. A média anual está entre 26° C na estação chuvosa e 27,5° C na estação seca, com uma variação inferior a 2° C. As temperaturas mais baixas no sudeste da Amazônia, oeste do Mato Grosso, Acre, Peru e Equador, decorrem devido às frentes frias vindas dos Andes. No Acre, as temperaturas costumam baixar para 14° C por algumas horas, fenômeno conhecido como “friagem”, que ocorre entre junho e agosto. Nas áreas de maior altitude (acima de 1.000m), como na fronteira norte do Brasil com a Venezuela e as Guianas (nas Serras do Imeri, Parima, Pacaraima, Acaraí e Tumucumaque), há baixas temperaturas durante o ano todo (MEIRELES FILHO, 2004).

5.5. Classificação das águas na Amazônia

5.5.1. Classificação de Sioli

Esta classificação baseia-se nas características óticas, associadas às características químicas dos rios e a sua área predominante, apresentadas na Figura 6.

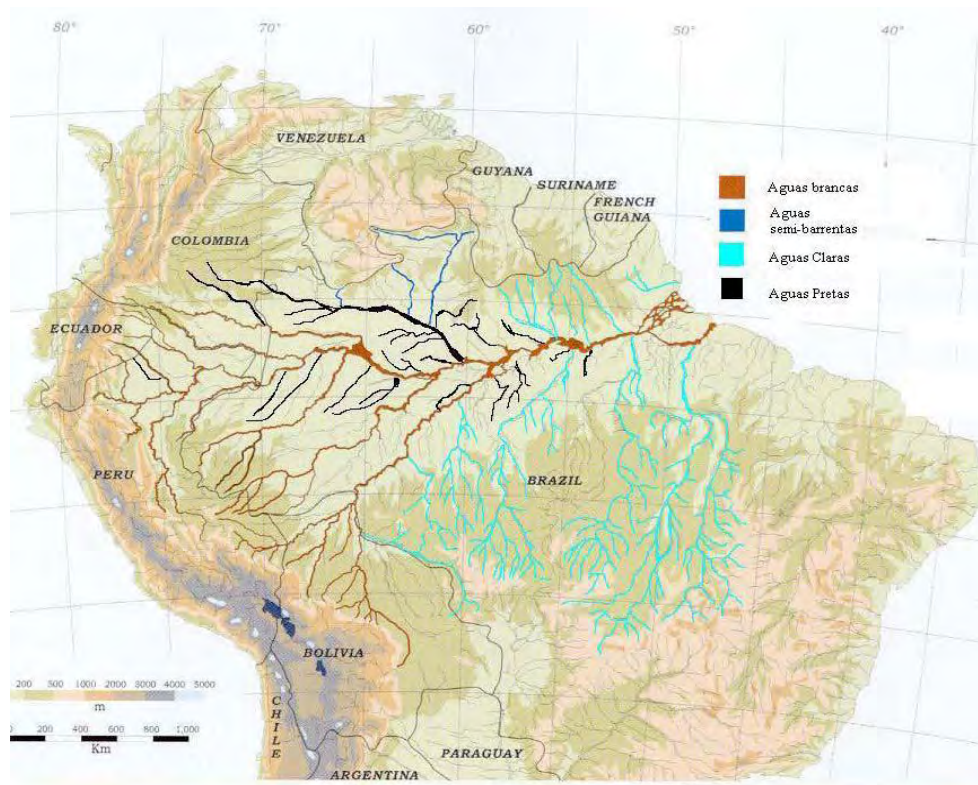


Figura 6 - Classificação das águas segundo Sioli (MASSON, 2005).

- Rios de “águas-brancas” são rios de águas turvas, coloração em vários matizes de ocre, ricos em material particulado em suspensão, com quantidade de eletrólitos relativamente alta, pH variando de 6,2 a 7,2, tendo sua origem principalmente nas montanhas Andinas. Predominantemente, são os grandes rios de origem Andina e Sub-Andina. Os exemplos mais notáveis desses rios são o Branco, Solimões-Amazonas, Purus, Juruá e Jamari. No entanto, alguns igarapés (pequenos rios) que drenam áreas carboníferas durante a estação chuvosa, podem apresentar este tipo de água (SIOLI, 1984, *apud* CUNHA,PASCOALOTO, 2006).
- Rios de “águas-claras” são rios de águas transparentes em vários matizes de verde, devido, em parte, às algas do tipo Cyanophyta, provenientes de terrenos pré-cambrianos; drenam rochas cristalinas dos escudos das Guianas e do Brasil Central. São caracterizados por uma litologia heterogênea, com pouca quantidade de material em suspensão, composição química e pH variável em função do substrato geológico (4,5 a > 7,0), sendo, contudo, mais pobres que os rios de água-branca. Esta categoria é representada pelos rios Tapajós, Trombetas, Xingu, Tocantins e o rio Curuá-Una. Além destes grandes

rios, pequenos rios (igarapés) podem apresentar este tipo de água, predominantemente nas florestas de terra firme e nos campos.

- Rios de “águas-pretas” são rios de cor marrom-oliva (“coca-cola”) até marrom-café, devido a substâncias húmicas e fúlvicas dissolvidas. São bastante ácidas (pH 3,8 a 4,9) e bastante empobrecidas em eletrólitos. O exemplo mais marcante é o rio Negro; outros exemplos são os rios Nhamundá e Maués. Sua origem geológica está relacionada a sedimentos terciários e do Pleistoceno (KLINGE, 1967, *apud* CUNHA, PASCOALOTO, 2006); basicamente a maioria dos igarapés que drenam a terra-firme da Amazônia é de águas-pretas.

5.5.2. Classificação de Fittkau

Fittkau et al. (1975) propõe a divisão da bacia Amazônica em três regiões geoquimicamente distintas, nas quais as características ecológicas apresentam-se relativamente uniformes. As águas superficiais que drenam cada região são indicadores geoquímicos dos processos que ocorrem nestas áreas, obtendo, portanto, relativa homogeneidade, uma vez que estas regiões foram agrupadas de acordo com características geológicas uniformes (STALLARD & EDMOND, 1983; SIOLI, 1984, *apud* CUNHA, PASCOALOTO, 2006;).

➤ Os escudos cristalinos periféricos do norte (da Guiana) e ao sul (Brasileiro), constituem-se numa unidade ecológica, que é caracterizada por ter uma litologia mais heterogênea que a bacia sedimentar Terciária (formação Barreiras). Como consequência, a disponibilidade de nutrientes é variável. A maioria dos rios que drenam estas áreas são rios de águas-claras, porém, como anteriormente ressaltado, de acordo com as condições climáticas podem mudar sua coloração (FITTKAU et al., 1975; SIOLI, 1984, *apud* CUNHA, PASCOALOTO, 2006).

➤ A segunda unidade é a Amazônia Central, que tem sua origem geológica relacionada a sedimentos flúvio-lacustres do Terciário e Pleistoceno (produto do intemperismo dos escudos cristalinos ao norte e ao sul) com a formação de solos extremamente pobres. Conseqüentemente, os rios que

drenam esta região apresentam uma concentração muito baixa de eletrólitos. Geralmente são igarapés de água preta, ricos em substâncias húmicas.

➤ A região Andina, pré-Andina e as várzeas Holocênicas que se estendem até a Ilha de Marajó, são consideradas como a terceira unidade (FITTKAU *et al.*, 1975). Portanto, esta unidade é totalmente formada por sedimentos Andinos que são erodidos e transportados para a região sub-Andina e daí para as várzeas da Amazônia (GIBBS, 1967). Assim sendo, os rios que drenam esta região são relativamente ricos em sólido em suspensão e em eletrólitos, sendo classificados como rios de água-branca. Esta região engloba o rio Amazonas e seus principais tributários, exceto o rio Negro, Tapajós e Xingu (FITTKAU *et al.*, 1975).

5.5.3. Classificação de Stallard & Edmond

As águas da bacia amazônica são classificadas de acordo com a carga total de cátions (T_{Z+})⁶ (T_{Z+} = carga total dos cátions ($Ca^{+2} + Mg^{+2} + Na^{+} + K^{+}$) e, segundo estes autores, o substrato litológico e o regime de erosão controlam a composição química das águas superficiais. Sua classificação está também relacionada à Geologia:

✓ Rios com T_{Z+} entre 0 e 200 $\mu eq/L$, drenam terrenos bastante intemperizados (sedimentos Terciários da bacia central, solos da bacia do rio Negro e regiões similares intemperizados); a forma predominante de erosão é “limitada pelo transporte”, ou seja, os produtos de intemperismo são empobrecidos em relação ao substrato litológico original. Estes rios mostram altos níveis de Fe, Al e H, sendo enriquecidos em Si e a outras espécies.

✓ Rios com T_{Z+} entre 200 e 450 $\mu eq/L$, drenando terrenos ricos em silicatos, conseqüentemente são rios ricos em sílica em relação a outros cátions. Segundo Stallard & Edmond (1983) o controle geológico destes rios é exercido principalmente pela intemperização de silicatos.

✓ Rios com T_{Z+} entre 440 e 3.000 $\mu eq/L$, drenam basicamente sedimentos marinhos e ricos em cátions, presentes principalmente nos Andes Peruanos e Bolivianos. As concentrações de Ca, Mg e a alcalinidade são relativamente altas.

✓ Rios com $T_{Z+} > 3.000 \mu\text{eq/L}$, drenam evaporitos, sendo ricos em Na e Cl. Rios dos grupos (3) e (4) são controlados geologicamente pela intemperização de carbonatos e evaporitos dos Andes.

6. MATERIAL E MÉTODOS

Os principais acessórios, equipamentos, e reagentes que foram utilizados neste projeto são:

- Dispositivos da técnica DGT (pistão e presilha em polipropileno);
- Equipamentos e acessórios de uso rotineiro em laboratórios de química analítica;
- Resina ligante Chelex-100 e agente difusivo de poliacrilamida-agarose, obtidos da DGT Research Ltd (Lancaster, Reino Unido);
- Membrana filtrante de acetato de celulose (porosidade 0,45µm, diâmetro 25 mm, espessura 115 – 145 µm) obtidos da Sartorius Stedim Biotech Ltd (Goettingen, Alemanha);
- Reagentes de uso geral;
- Vidrarias e frascos plásticos descontaminados em solução de HNO_3 10% (v/v) por 24 horas e lavados com água ultra pura;
- Solução padrão $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 para armazenamento das membranas de acetato de celulose.

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água purificada em um sistema deionizador Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) com resistividade de $18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$.

6.2. Amostras

Contatos preliminares já estabelecidos com o Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA, CPCR – Manaus – AM) permitiram o fornecimento das amostras de águas para os testes, assim, como apoio para a condução de coletas e experimentos em campo. As amostras foram coletadas nos rios Negro, Solimões (nome dado ao rio Amazonas antes do encontro com o rio Negro) e Amazonas por serem os mais acessíveis e/ou já estarem incluídos em projetos de pesquisa. Outros rios poderiam ser amostrados, porém requer uma logística de transporte (aluguel de barcos, época de coleta, acessibilidade, parcerias e/ou projetos de pesquisa).

Foram coletados cerca de 5 L de amostra de água, em galões de polietileno previamente descontaminados, nos sítios de amostragem já apresentados anteriormente. No momento da coleta foram medidos a temperatura, condutividade elétrica com o equipamento da marca Jenway, modelo 430, e a concentração hidrogeniônica, através de um medidor de pH da marca Tecnal, modelo pH meter TEC-2. No momento da imersão em laboratório são verificados novamente os valores de temperatura, condutividade e pH. As coordenadas dos pontos de coleta foram obtidas através do equipamento GPS Garmin, modelo GPS 76.

6.3. Procedimento geral de montagem, imersão e eluição dos dispositivos DGT.

O dispositivo é montado colocando-se sobre o pistão de polipropileno o disco com resina ligante Chelex-100, seguido de uma camada de gel difusivo/restritivo (visando avaliar as frações lábeis orgânicas e inorgânicas nas amostras) de poliacrilamida-agarose, e por último uma camada filtrante de acetato de celulose. As Figuras 7 – 10 apresentam o esquema da montagem do dispositivo DGT.

Após a montagem dos dispositivos DGT, estes são imersos nas soluções com matriz semelhante ao local de estudo, apresentado na Figura 11. Em laboratório é necessário a agitação artificial das amostras de água para que haja renovação constante no contato da superfície da janela do dispositivo com o analito presente na amostra.

O tempo de retirada dos dispositivos varia de curta a longa imersão (4 – 72 horas) para verificação da viabilidade de utilização do dispositivo, pois é esperada uma linearização do experimento, onde a massa retida do metal estará em função do tempo de imersão.

A resina Chelex-100 é transferida para tubos cônicos tipo Falcon 15 mL contendo 2 mL de ácido nítrico 1 mol L⁻¹ e mantidos sob agitação por 24 horas. Em seguida, retira-se o agente ligante da solução ácida de eluição que será analisada por um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, marca Thermo Scientific, modelo XSeries II no Centro de Estudos Ambientais (CEA/UNESP).



Figura 7 – Pistão com a resina ligante Chelex-100.



Figura 8 – Pistão com a resina ligante e o gel difusivo de poliacrilamida-agarose.



Figura 9 – Pistão com a resina ligante, gel difusivo e membrana de acetato de celulose e presilha ao lado.



Figura 10 – Dispositivo DGT pronto.



Figura 11 – Imersão em laboratório com amostra de água do rio Amazonas.

6.4. Metodologia da técnica DGT para amostras da bacia Amazônica (determinação do coeficiente de difusão aparente D_{ap})

Nesta dissertação, é proposto um método baseado na medida do coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) para determinação de metais em águas de rios da bacia Amazônica. O método consiste em realizar a determinação do coeficiente de difusão do analito em laboratório em uma amostra com matriz semelhante ao local de estudo. O coeficiente de difusão determinado é então utilizado para determinações *in situ*.

A partir da concentração de metal lábil na amostra (determinada por extração em fase sólida), é obtido um valor de D_{ap} . O valor obtido (D_{ap}) é comparado ao valor esperado para soluções com força iônica (I) $> 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. O valor do D_{ap} obtido, finalmente é utilizado para determinação de metal *in situ* (no mesmo local da coleta da amostra) e espera-se que os resultados obtidos sejam concordantes com os valores esperados. Adicionalmente ao

método, é feita a medição do teor total e dissolvido do metal para que, posteriormente tenhamos um resultado mais abrangente para os metais estudados. As Figuras 12 e 13 mostram as imersões *in situ*.



Figura 12 - Sistema de imersão *in situ* dos dispositivos DGT em rios da bacia Amazônica. Esta foto refere-se ao ponto de amostragem no alto rio Negro (5°BIS – São Gabriel da Cachoeira).



Figura 13 - Sistema de imersão *in situ* dos dispositivos DGT em rios da bacia Amazônica. Esta foto refere-se ao ponto de amostragem no rio Negro (ponto flutuante de abastecimento de barcos – Manaus).

6.5. Extração em fase sólida (EFS)

Atualmente, a extração em fase sólida (EFS) é uma das ferramentas mais poderosas e mais empregadas para a extração e/ou pré-concentração de analitos presentes em matrizes complexas (Queiroz *et. al*, 2001). O método consiste em extrair os elementos de interesse da amostra a partir de uma separação usando uma matriz sólida (geralmente uma resina).

Segundo Bowles *et. al.* (2006), a resina Chelex 100 é uma das resinas quelantes mais comum, originalmente usado para remoção de íons metálicos a partir de uma solução aquosa em modo Batch. As técnicas utilizando colunas de Chelex foram desenvolvidas por Florença e Batley, e mais tarde por Stolzberg e Rosin e Figura e McDuffie. Subseqüentemente Figura e McDuffie, mediram espécies muito lábeis, moderadamente (ou lentamente) lábil, ou espécies de inertes com base no tempo de contato da resina com a amostra. A variação na taxa de fluxo tem sido explorada por vários pesquisadores para minimizar os tempos de contato, a fim de medir espécies metálicas lábeis de relevância biológica. Apesar das ocasionais publicações tem havido poucas tentativas relatadas para desenvolver e validar um método desta resina adequado para a monitoração de rotina de especiação de metais traço. Pesavento *et. al.* examinaram a resina Chelex 100 por extração em fase sólida para separar cobre e alumínio de águas naturais. O método pode ser usado para a separação destes íons para águas potáveis, pois para diferentes tipos de água os metais se complexam de forma diferente.

Todos os materiais utilizados foram previamente descontaminados com HNO_3 20% (v/v), seguido de lavagens com água destilada e deionizada.

Foi estabelecido um método de extração em fase sólida usando a resina Chelex 100, a partir de um procedimento previamente proposto por Yabutani *et al.* (1999), que consiste nas seguintes etapas:

- Preparação de padrões multielementar de 0,1; 0,5; 2,5; e 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$;
- Adição de 45 mL dos padrões e amostras em tubos Falcon de 50 mL;
- Ajuste do pH para $6,5 \pm 0,5$ com tampão ácido acético/acetato de amônio 0,2 mol L^{-1} ;
- Adição de 1,5 mL de suspensão Chelex 100 (200-400 mesh) 10% (m/v);

- Agitação dos frascos por 2 horas em um agitador orbital;
- Filtragem da solução em um filtro de seringa de 0,45 μm ;
- Lavagem da resina com 15 mL de água purificada Milli-Q;
- Eluição dos metais com 2 mL de HNO_3 2 mol L^{-1} .
- Determinações por ICP-MS.

6.6. Determinação de metais totais

Amostras coletadas em tubos Falcon 50 mL, acidificadas com HNO_3 sub-boiled e digeridas em sistema aberto seguindo o protocolo EPA 3010A.

Amostras coletadas a partir de janeiro/2012 foram digeridas em forno microondas (marca Berghoff) seguindo o protocolo EPA 3015A.

Análise posterior por ICP-MS.

6.7. Determinação de metais dissolvidos

Filtração da amostra, utilizando-se uma membrana com porosidade de 0,45 μm (marca Sartorius, modelo Minisart) acoplada a uma seringa plástica, acidificação com HNO_3 sub-boiled e análise por ICP-MS. A Figura 14 mostra o acoplamento da seringa e filtro.



Figura 14 - Sistema de filtragem com filtro seringa, para a determinação de metais dissolvidos.

6.8. Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)

Foram retiradas alíquotas de 40 mL das amostras dissolvidas e injetadas no equipamento GE, modelo Sievers InnovOx.

O equipamento trabalha com oxidação supercrítica da água permitindo que realize análises nas mais críticas condições de amostras, sem a necessidade de troca de reator, suportando amostras com altos teores de cloretos, celulose, soluções salinas, sólidos em suspensão, material particulado, etc. Apresenta uma faixa de operação, que estende-se de 0,05 a 50.000 mg L⁻¹ e realiza medições de Carbono Total (TC), Carbono Inorgânico Total (TIC), Carbono Orgânico Total (TOC) e Carbono Orgânico não Volátil (NPOC).

6.9. Análise dos metais por ICP-MS

Após a eluição, os analitos são analisados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) marca Thermo Scientific modelo Thermo XSeries II.

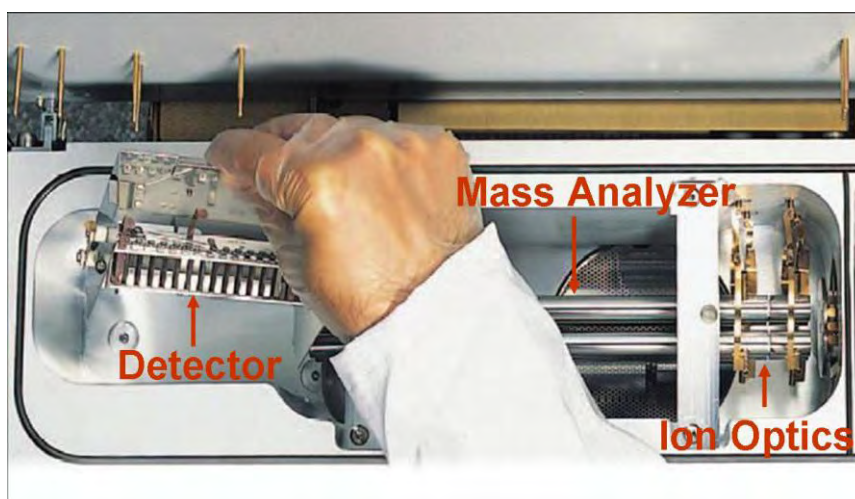


Figura 15 – Foto ilustrativa apresentando o conjunto de cones e lentes, analisador de massas e por último, o detector.

Um esquema simples é mostrado na Figura 15 e 16. A amostra é introduzida utilizando um nebulizador concêntrico para produção de um aerossol. A câmara de nebulização é mantida a 4°C por efeito *Peltier* para

eliminar uma parte do vapor de água que compõe o aerossol. Esta dessolvatação faz com que uma menor quantidade de água chegue ao plasma, e deste modo mais energia se torna disponível para ser empregada na dissociação de espécies poliatômicas e ionização dos analitos.

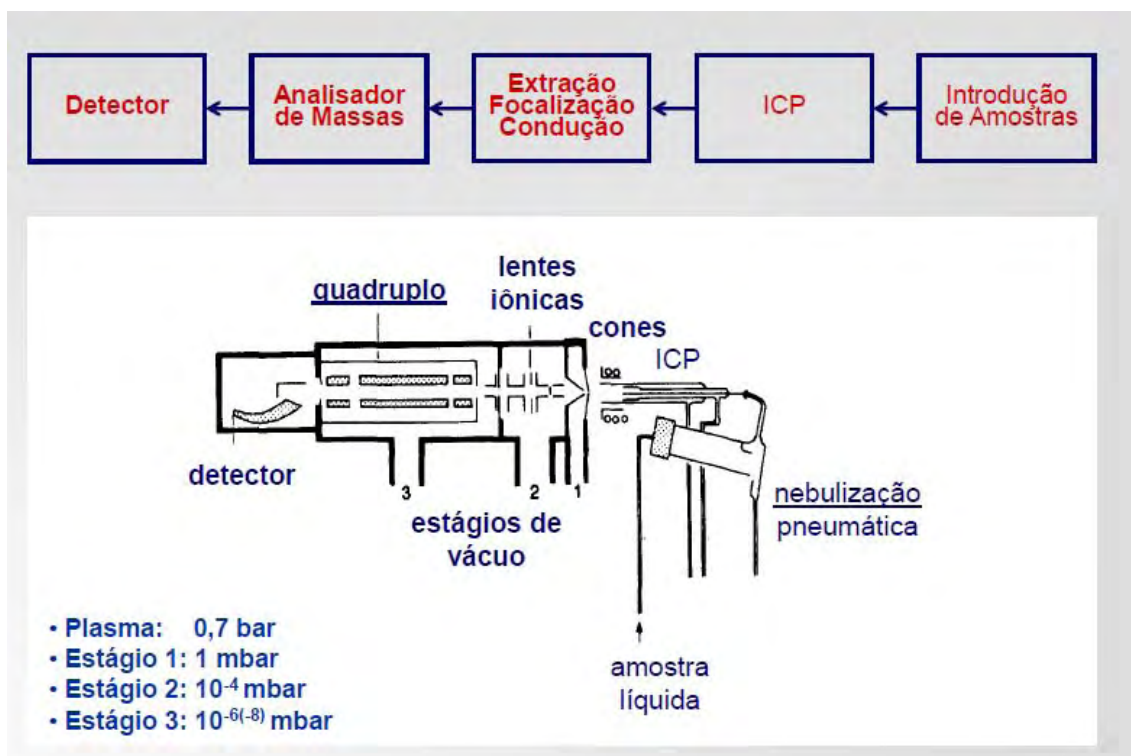


Figura 16 - Esquema simplificado de funcionamento de um ICP-MS.

Depois da introdução da amostra no plasma mantida a pressão atmosférica, uma parcela dos íons produzidos é admitida no espectrômetro de massas através de uma interface composta por dois cones com orifícios milimétricos e sub-milimétrico, entre os quais há vácuo. Em seguida o feixe de íons entra numa região de alto vácuo e é direcionado através de lentes eletromagnéticas até o analisador. Os espectrômetros mais simples empregam analisador quadrupolar composto por dois pares de cilindros, paralelos e equidistantes, aos quais são aplicadas diferenças de potencial (ddp) alternadas (RC) e contínuas (DC). As ddp são aplicadas de modo que num dos pares o potencial elétrico combinado seja positivo e no outro negativo com igual amplitude. Os íons positivos ao entrarem no quadrupolo, são atraídos com força proporcional à sua carga e à intensidade do campo elétrico, adquirindo movimento acelerado para o cilindro de potencial negativo; ao mudar a RF para o semiciclo positivo o íon se afasta e assim avança seguindo trajetória em espiral. Deste modo, ao selecionar uma combinação de potenciais RF e DC

apropriada apenas íons ressonantes (de razão m/z específica) serão capazes de percorrer todo quadrupolo e alcançar o detector.

A ocorrência de íons poliatômicos ou de dupla carga, cuja massa nominal se sobrepõe à dos isótopos medidos, constitui uma das maiores dificuldades encontradas na ICP-MS. Isso é possivelmente contornado com a incorporação da cela de colisão (CC) atenuando diversos interferentes poliatômicos, eliminando assim a necessidade por correções matemáticas ou a aplicação de técnicas de separação. (COTTA, 2010).

6.9.1. Padronização

Curvas de calibração foram obtidas a partir de soluções multielementares de referência (100 mg L^{-1} – Specsol, São Paulo, Brasil) com adição de padrão interno ítrio $300 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

6.9.2. Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob condições experimentais. Diferentemente, o Limite de Quantificação (LQ) define o quanto de uma amostra pode ser detectado e quantificado com precisão estatística.

Os limites LD e LQ, mostrados nas Equações (9) e (10) foram estimados a partir do desvio padrão de dez medidas ($n=10$) das soluções utilizadas como brancos analíticos nos diferentes meios estudados para obtenção das curvas de calibração de acordo com a equação sugerida pelas normas da IUPAC:

$$LD = k S_B/b \quad (9)$$

$$LQ = k S_B/b \quad (10)$$

Onde:

S_B = desvio padrão das medidas obtidas para o branco;

b = coeficiente angular da curva analítica;

k = fator numérico (para o LD utilizou-se $k = 3$ e para o LQ, $k=10$).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de funcionamento do equipamento para a análise dos metais.

Tabela 2 – Parâmetros de funcionamento do equipamento ICP-MS.

Nebulizador	Glass Concentric
Spraychamber	Glass Conical
Peltier	Resfriado a 4 °C
Potência Plasma RF	1400 W
Fluxo gás do Plasma	13 L min ⁻¹ Ar
Fluxo gás auxiliar	0.8 L min ⁻¹ Ar
Fluxo gás nebulizador	0.73 L min ⁻¹ Ar
Pole bias	-3,70 V
Hexapole bias	-1,30 V
Taxa de retirada da amostra	≈1 mL min ⁻¹
Padrão interno	Ítrio (Y)
Número de replicatas por amostra	3
Modo de escaneamento	Peak jumping
Dwell time	10000 ms
Pulos	10

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Determinação da fração lábil usando EFS

A extração em fase sólida foi realizada para todas as amostras de água dos rios: Negro, Amazonas e Solimões, a fim de se determinar a fração lábil das amostras para os cálculos dos coeficientes de difusão aparente. Em outros países, os rios Solimões e Amazonas são considerados o mesmo rio, neste projeto foi considerado diferente para ressaltar a influência do rio Negro no rio Solimões e unidos formarem o rio Amazonas.

Os fatores de pré-concentração foram determinados a partir da razão entre as inclinações das curvas de calibração obtida da extração em fase sólida e sem a extração. A Tabela 3 mostra os fatores de pré-concentração para Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb.

Tabela 3 - Fator de pré-concentração

Al	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
4,2	7,0	7,6	8,2	8,2	24,3	4,5	5,4

A Tabela 4 ilustra os valores dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos através de várias EFS para a análise das amostras de água. As variações obtidas, principalmente para Al e Zn, devem-se às contaminações no branco (e ou resina). Outros motivos, potencialmente capazes de causar alterações nos LDs são variações nas sensibilidades do equipamento, causados pelo uso de diferente nebulizadores, cones de amostragem, etc.

Tabela 4 - LD e LQ em $\mu\text{g L}^{-1}$

		Al	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
I	LD	0,9	0,2	0,002	0,03	0,04	0,2	0,01	0,2
	LQ	3,1	0,5	0,007	0,1	0,1	0,8	0,02	0,5
II	LD	4,0	0,03	0,003	0,1	0,1	5,4	0,003	0,05
	LQ	13,2	0,1	0,01	0,5	0,3	18	0,01	0,2
III	LD	0,3	0,04	1,8	0,001	0,1	0,2		0,2
	LQ	1,0	0,1	6,1	0,002	0,2	0,5		0,7
IV	LD	0,1	0,003	0,0005	0,02	0,3	0,1	0,001	0,002
	LQ	0,4	0,009	0,002	0,1	0,9	0,5	0,004	0,01
V	LD	4,6	0,1	0,01	0,4	0,4	7,7	0,02	0,1
	LQ	15,4	0,2	0,02	1,2	1,3	25,7	0,1	0,4

Foi feita a comparação da fração lábil com a fração dissolvida das amostras (apresentadas na Tabela 5), evidenciando os valores inferiores da fração lábil, comprovando que a técnica de EFS foi eficaz para a análise da fração lábil dos analitos. Ressalta-se que as três amostras do alto rio Negro, foram transformadas em apenas uma amostra a fim de se obter um volume adequado para os testes de imersão em laboratório.

Tabela 5 - Frações lábil e dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$)

	Baixo rio Negro I		Baixo rio Negro II		Alto rio Negro	
	Lábil EFS	Dissolvida	Lábil EFS	Dissolvida	Lábil EFS	Dissolvida
Al	44,4±0,4	191±12	176±59	176±20	450±49	202±3
Mn	12,1±0,2	8,5±0,3	7,8±0,2	9,0±0,1	0,29±0,01	6,9±0,1
Co	0,119±0,003	0,8±0,1	0,079±0,001	0,039±0,006	2,6±0,9	3,34±0,01
Ni	0,144±0,008	1,1±0,2	0,10±0,02	0,4±0,2	49	<LD
Cu	0,24±0,01	1,2±0,6	0,2±0,1	0,43±0,38	2,9±0,3	0,3±0,3
Zn	1,66±0,08	60±61	7±5	18,3±1,5	343±8	21±2
Cd	< LD	0,698±0,004	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	< LD	1,01±0,01	<LD	0,15±0,01	1,9±0,1	1,642±0,002

	Rio Amazonas		Rio Solimões	
	Lábil EFS	Dissolvida	Lábil EFS	Dissolvida
Al	31±20	54,4±3,5	798±34	743±775
Mn	3,1±0,8	5,07±2,2	62±5	887±924
Co	0,009±0,003	1,439±0,001	0,32±0,04	34±26
Ni	0,24±0,03	3,5±0,9	21±19	34±27
Cu	0,62±0,02	5,0±0,8	6,191±0,007	0,5±0,4
Zn	4,1±3,5	131±82	5,3±0,1	0,5±0,4
Cd	0,009±0,006	0,20±0,01	0,038±0,001	5,3±2,6
Pb	0,04±0,04	1,99±0,03	1,5±0,2	4,2±1,8

As frações lábeis de Al, Cu e Zn na amostra de água do alto rio Negro apresenta valores superiores ao da fração dissolvida, podendo evidenciar uma possível contaminação.

O elemento Mn apresenta frações lábeis superiores à fração dissolvida para a amostra de água do baixo rio Negro I.

Os valores bem superiores da fração dissolvida, bem como o alto desvio das amostras do rio Solimões, devem-se ao decréscimo da fração dissolvida ao longo do tempo (início e fim da imersão).

7.2. Determinação dos CD aparente

As imersões realizadas em laboratório apresentavam valores da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD, mg L^{-1}), pH, condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$), força iônica (mmol L^{-1}) e sólidos totais dissolvidos (TDS, mg L^{-1}) apresentadas na Tabela 6. A temperatura de imersão foi mantida constante em 23 ± 1 °C. As amostras de cada rio da bacia Amazônica estão subdivididos, afim de caracterizar cada rio.

Tabela 6 - Concentração de carbono orgânico dissolvido (COD, mg L^{-1}), pH, condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$), força iônica (mmol L^{-1}) e sólidos totais dissolvidos (TDS, mg L^{-1}) nos rios da bacia Amazônica.

	Solimões	Amazonas		Baixo rio Negro		Alto rio Negro		
		Antes	Depois	I	II	Negro	Ramal 2/3	5° BIS
COD (mg L^{-1})	8,45±0,06	8,00±0,29	7,60±0,13	15,30±0,24	10,00±0,14	6,29±0,65	17,48±0,74	5,2±0,3
pH	7,30	6,40	6,40	5,22	5,00	4,54	4,52	5,03
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	56,7	39,3	42,0	8,6	7,0	13	12,1	8,1
Força iônica (mmol L^{-1})*	0,74	0,51	0,55	0,11	0,08	0,17	0,16	0,11
TDS (mg L^{-1})**	36,3	25,1	26,9	5,50	4,48	8,32	7,74	5,18

* Força iônica calculada a partir da condutividade, segundo Griffin & Jurinak (1973), citada por Lindsay (1979).

** TDS calculada a partir da condutividade <http://www.lenntech.com/applications/ultrapure/conductivity/water-conductivity.htm>

Os valores do pH de cada rio estão de acordo com os estudos e classificação das águas de Sioli (1984). As amostras de água do alto rio Negro são as mais ácidas, fato relatado também por Cunha e Simões (2000) que verificaram que as águas, nas proximidades de São Gabriel da Cachoeira, são ácidas, com teor baixo em cátions dissolvidos, e atribuem estas características à contribuição geoquímica dos terrenos arenosos presentes na região das montantes do rio Negro.

Todas as amostras de água foram coletadas aproximadamente na mesma época para que não houvesse a influência da precipitação nos estudos, comprovados pelos estudos de Silva et al. (2008) que comprovaram a influência da precipitação na qualidade de água da bacia do rio Purus (rio de águas brancas e o último grande afluente da margem direita do rio Solimões). Os sólidos em suspensão apresentaram os maiores valores na estação chuvosa e foi a variável que mais se alterou no período chuvoso. A correlação

com a condutividade também indica diminuição em função do aumento da precipitação. O pH foi a variável que aumentou sua correlação positiva com a precipitação, justificada no estudo de Silva et al. (2008) por Maier (1981) e Carvalho et al. (2000) que afirmam que com o aumento das chuvas, o pH tende a subir e aproximar-se da neutralidade, pois ocorre maior diluição dos compostos dissolvidos e escoamento mais rápido.

7.2.1. Imersão rio Negro

São apresentadas nas Figuras 17, 18 e 19 as curvas de imersão representadas pelos nomes: baixo rio Negro I, baixo rio Negro II e alto rio Negro (observa-se novamente que as três amostras do alto rio Negro, foram transformadas em apenas uma amostra a fim de se obter um volume adequado para os testes de imersão em laboratório). Estes gráficos demonstram a relação da massa de cada elemento (retida no agente ligante – Chelex-100) e tempo de imersão.

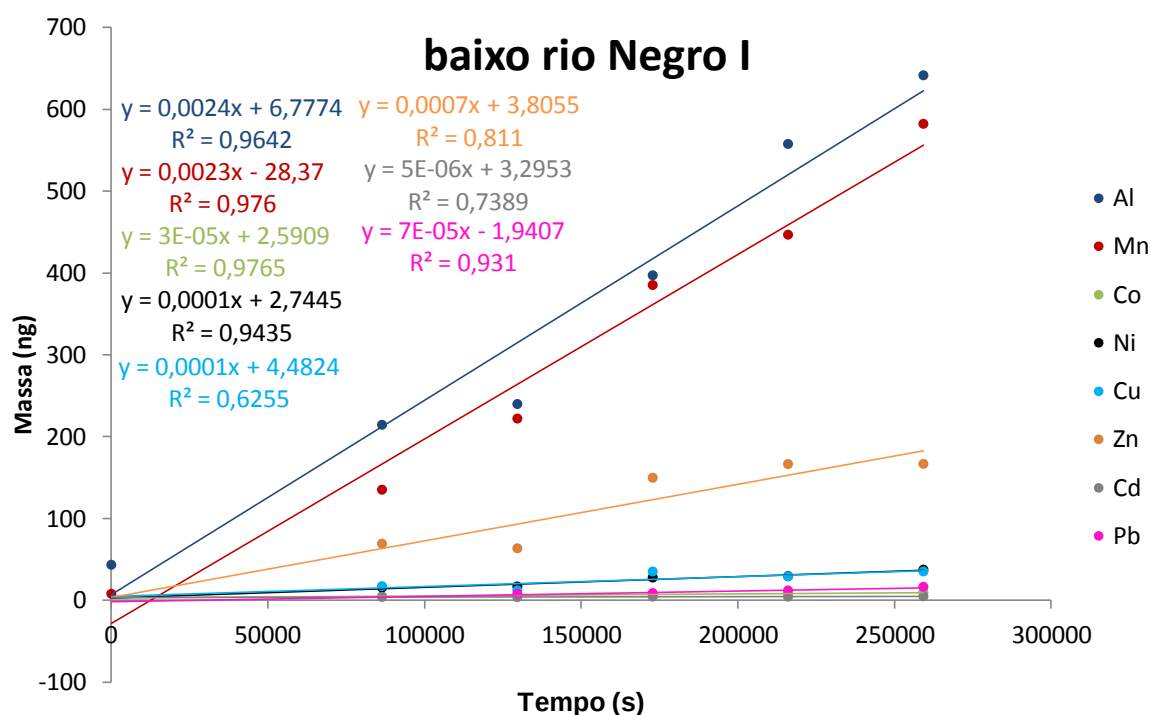


Figura 17 – Curvas de imersão baixo rio Negro I.

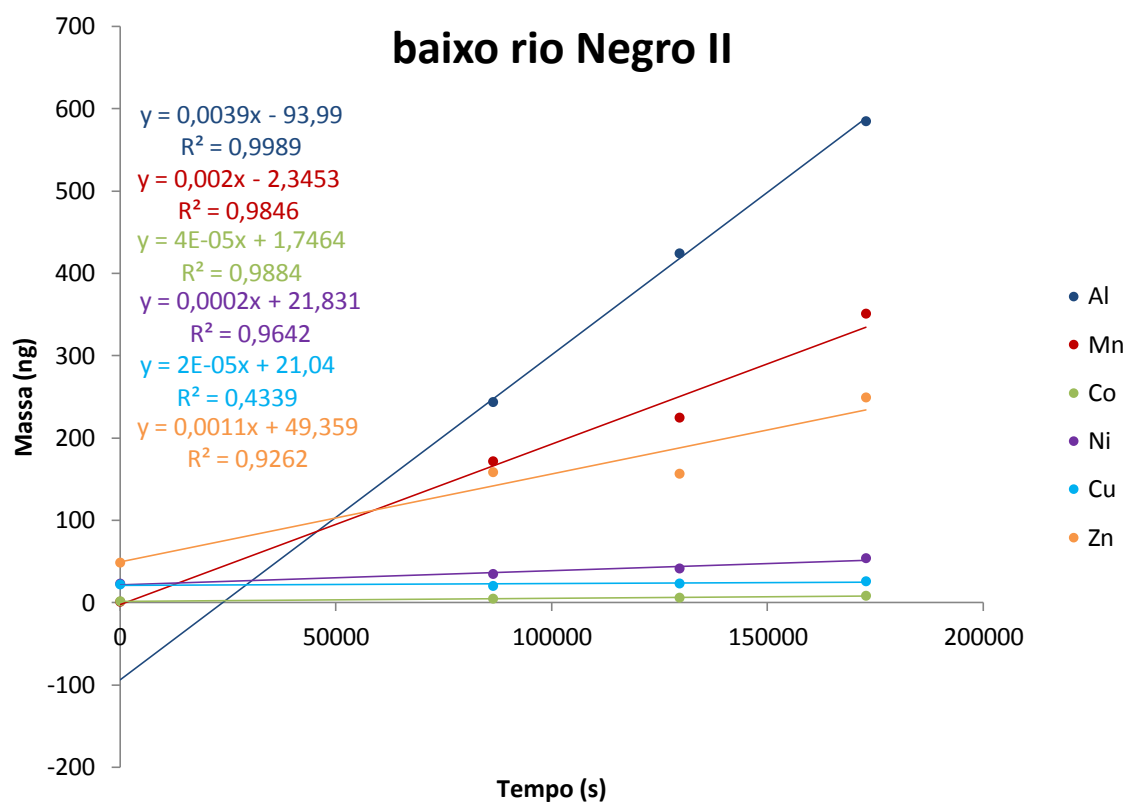


Figura 18 – Curvas de imersão baixo rio Negro II.

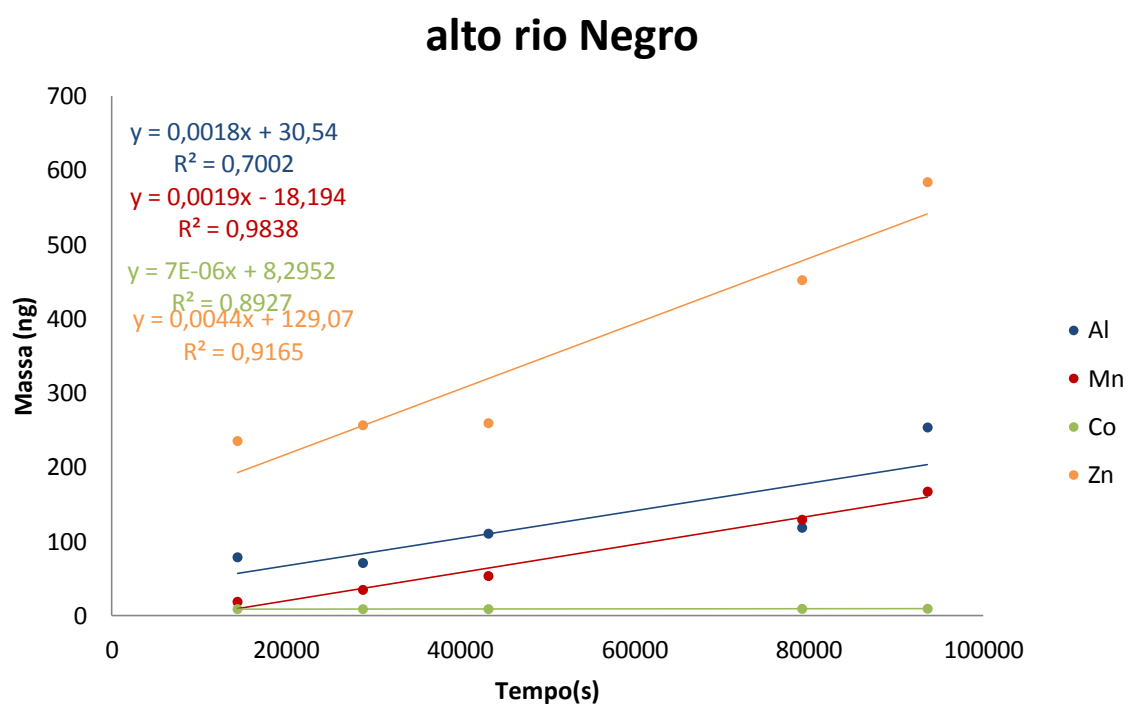


Figura 19 – Curvas de imersão alto rio Negro.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram que, para a maioria dos analitos, há uma relação satisfatoriamente linear (valores de R^2 , expostos nos gráficos) evidenciando a retenção do elemento pelo agente ligante. Os analitos Al, Mn, Co, Ni e Zn tiveram as melhores relações lineares em todas as amostras de água do rio Negro (exceto Al para o alto rio Negro). A imersão baixo rio Negro I, foi a que obteve melhores resultados, pois além dos coeficientes de correlação, o gráfico obteve coeficientes lineares bem próximos de zero, mostrando que quase não houve contaminação na resina ligante ou no ácido de eluição.

A Tabela 7 apresenta as frações dissolvidas ao longo da imersão, relatando a constância destas frações.

Tabela 7 - Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante as imersões em laboratório.

	Baixo rio Negro I			Baixo rio Negro II		Alto rio Negro	
	início	meio	fim	início	fim	início	fim
Al	203±6	191±4	179±6	191±9	163±9	200±5	204±5
Mn	8,8±0,2	8,2±0,2	8,5±0,2	8,9±0,3	9,1±0,3	7,04±0,03	6,85±0,06
Co	0,95±0,01	0,724±0,004	0,72±0,08	0,034±0,009	0,043±0,008	3,336±0,003	3,353±0,002
Ni	1,251±0,005	0,88±0,05	1,103±0,007	0,242±0,03	0,58±0,03	<LD	<LD
Cu	1,82±0,07	0,83±0,05	0,90±0,06	0,16±0,02	0,70±0,02	0,50±0,02	0,035±0,008
Zn	7,8±0,1	128±3	45,4±0,5	17,3±0,5	19,4±0,4	19,3±0,2	22,7±0,2
Pb	1,00±0,01	0,99±0,02	1,02±0,01	0,157±0,006	0,14±0,01	1,640±0,004	1,643±0,009

A partir do coeficiente angular das curvas de imersão (Figuras 17,18 e 19) e aplicando a Equação (5) da Fundamentação Teórica da DGT, determinaram-se o coeficiente de difusão aparente de cada elemento (Tabela 8).

Tabela 8 - Coeficientes de difusão aparente (normalizados a $T = 25^\circ\text{C}$) para amostras de água do rio Negro.

	Baixo Rio Negro I	Baixo rio Negro II	Alto rio Negro
Al	1,6±0,2	0,72±0,65	12,5±4,5
Mn	5,8±0,5	8,4±0,7	1,21±0,09
Co	7,6±0,7	17±1	77±15
Ni	21±3	96±11	< LD
Cu	13±6	31±23	< LD
Zn	13±4	5,1±0,9	39±7

As Figuras 20, 21 e 22 comparam os coeficientes de difusão teóricos (DGT Research) com os coeficientes de difusão aparente calculados nesta dissertação.

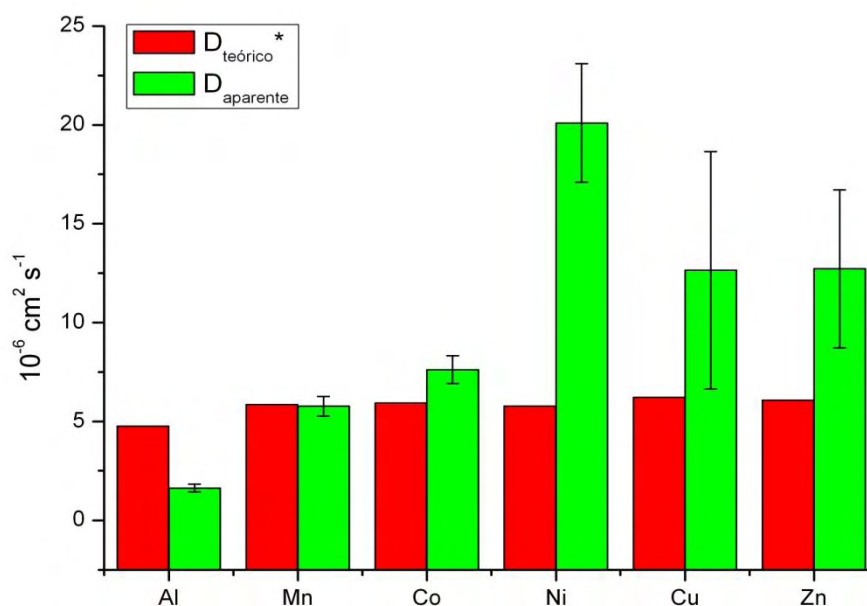


Figura 20 - Gráfico comparativo: coeficiente de difusão teórico* (DGT Research) e aparente (25°C), amostra baixo rio Negro I.

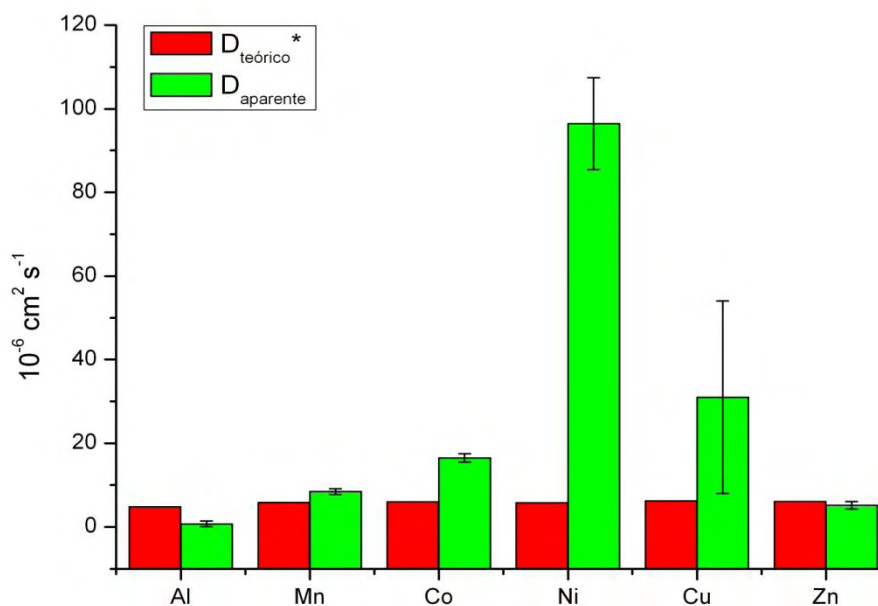


Figura 21 - Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico* (DGT Research) e aparente (25°C), amostra baixo rio Negro II.

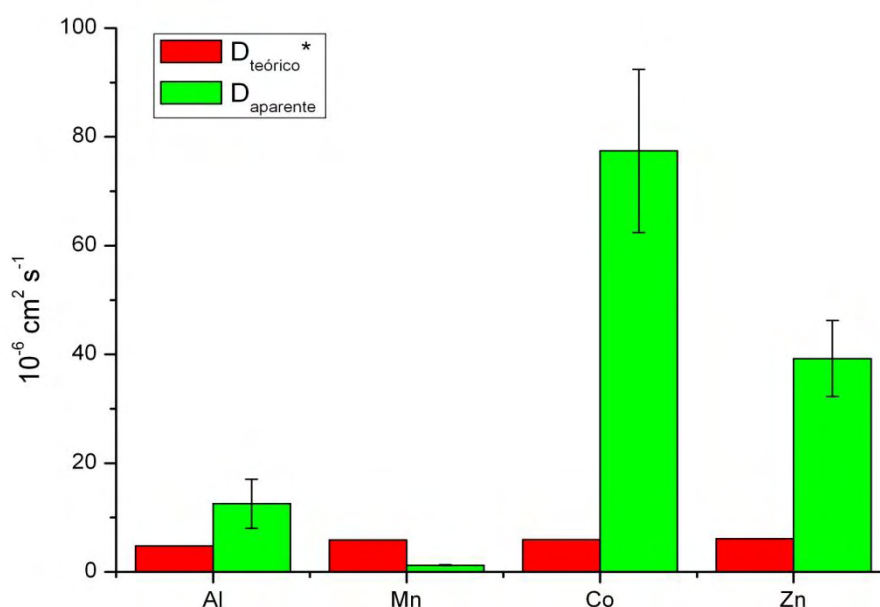


Figura 22 - Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico* (DGT Research) e aparente (25°C), amostra alto rio Negro.

As amostras coletadas no rio Negro (cinco sítios amostrais citados na Tabela 2) apresentam a mais baixa força iônica e maior valor de sólidos totais dissolvidos dentre todas as amostras analisadas (em torno de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e 48 mg L^{-1} , respectivamente), o que torna estas amostras problemáticas de acordo com a literatura básica.

Warnken, Zhang e Davison (2005) realizaram experimentos com gel difusivo de poliacrilamida-agarose não lavado e estes em força iônica $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentaram valores cinco vezes maiores que o teórico. Lavagens sucessivas com água deionizada e condicionamento dos géis em $I = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ apresentou valor de 0,5 para $[C]_{\text{DGT}}/[C]_{\text{SOLN}}$ (onde $[C]_{\text{DGT}}$ é a concentração do metal medido por DGT e $[C]_{\text{SOLN}}$ é a concentração do metal medida diretamente na solução e analisada por método analítico apropriado), enquanto para forças iônicas maiores (10 e 1 mmol L^{-1}) o valor foi de 1,0 (condizente com a teoria). As lavagens abaixaram o pH para um limite de 6,0 e provavelmente carregaram positivamente o gel que devido a partição Donnan diminuíram o transporte através do gel.

Os valores dos coeficientes de difusão de Ni e Cu encontrados por Scally, Davison e Zhang (2006) em força iônica $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e temperatura de

25°C foram de 5,77 e 6,42 ($\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), respectivamente, valores bem inferiores aos aqui calculados para amostras de água do rio Negro (21 – 96 e 13 – 31 $\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Entretanto devemos considerar que no referido artigo, o coeficiente de difusão foi calculado por câmara de difusão.

Alfaro-De La Torre, Beaulieu e Tessier (2000) relataram valores de $[C]_{DGT}/[C]_{SOLN}$ menores que 1 para soluções com força iônica 0,2 mmol L⁻¹, usando o mesmo gel de poliacrilamida-agarose.

Peters, Zhang e Davison (2003) reportaram valores irregulares utilizando o mesmo tipo de gel e similar força iônica, com resultados para $[C]_{DGT}/[C]_{SOLN}$, variando de 0,5 a 3. Eles especularam que tal comportamento pode ser associado às cargas locais na superfície e interior do gel e sugere um comportamento esporádico devido à interação dos metais dentro do gel na presença de excesso de cátions.

Os metais Al e Zn apresentaram coeficientes de difusão menores ou iguais ao teórico, indicando a complexação deste metal com a matéria orgânica, semelhante ao relatado por Jansen et. al. (2001) com resultados da porcentagem de metal “livre” (complexos solúveis inorgânicos) para Al e Zn em soluções de solo com pH 4 e teor de COD (75mg L⁻¹) de 11,8 e 70,0, respectivamente. Já em pH 7 os valores diminuíram para 3,5 e 31,5, relatando que o Zn é um metal ligante mais fraco que o Al.

Fosberg et. al. (2006) compararam as técnicas DGT e ultrafiltração; para os metais Mn, Zn e Cd os resultados foram similares, sugerida pela fraca tendência destes metais em formar complexos orgânicos. Os valores do ultrafiltrado para Cu e Ni foram superiores ao DGT, indicando a existência de complexos de baixo peso molecular que não foram retidos pela técnica DGT e subestimando os valores dos coeficientes de difusão teóricos.

Warnken, Davison e Zhang (2008) realizou estudos in situ no rio Wyre (UK) com alto teor de COD (15 mg L⁻¹) e obteve como resultados a porcentagem de distribuição de espécies inorgânicas (assumidas totalmente lábeis) dos metais Mn, Co, Ni, Cu, Cd e Pb (92.2, 30.7, 11.3, 5.51, 27.4 e 2.01, respectivamente) e a distribuição percentual de complexos inertes e coloidais (-11.7, 22.6, -42.5, 50.8, 49.7, 96.6, respectivamente), colaborando com esta dissertação quanto a dificuldade de detectar principalmente, Cd e Pb, que provavelmente estão na forma livre.

7.2.2. Imersão rio Amazonas

As curvas de imersão para a amostra do rio Amazonas são apresentadas na Figura 23, relacionando a massa de cada elemento com o tempo de imersão. Esta figura exhibe uma relação satisfatoriamente linear (valores de R^2), corroborando a retenção do elemento pelo agente ligante, embora a linearidade seja menor que as amostras do rio Negro. Os analitos Ni e Cd apresentaram as melhores relações lineares; já os metais Al e Zn tiveram valores mais altos do coeficiente linear, indicando uma possível contaminação da resina ou ácido utilizado.

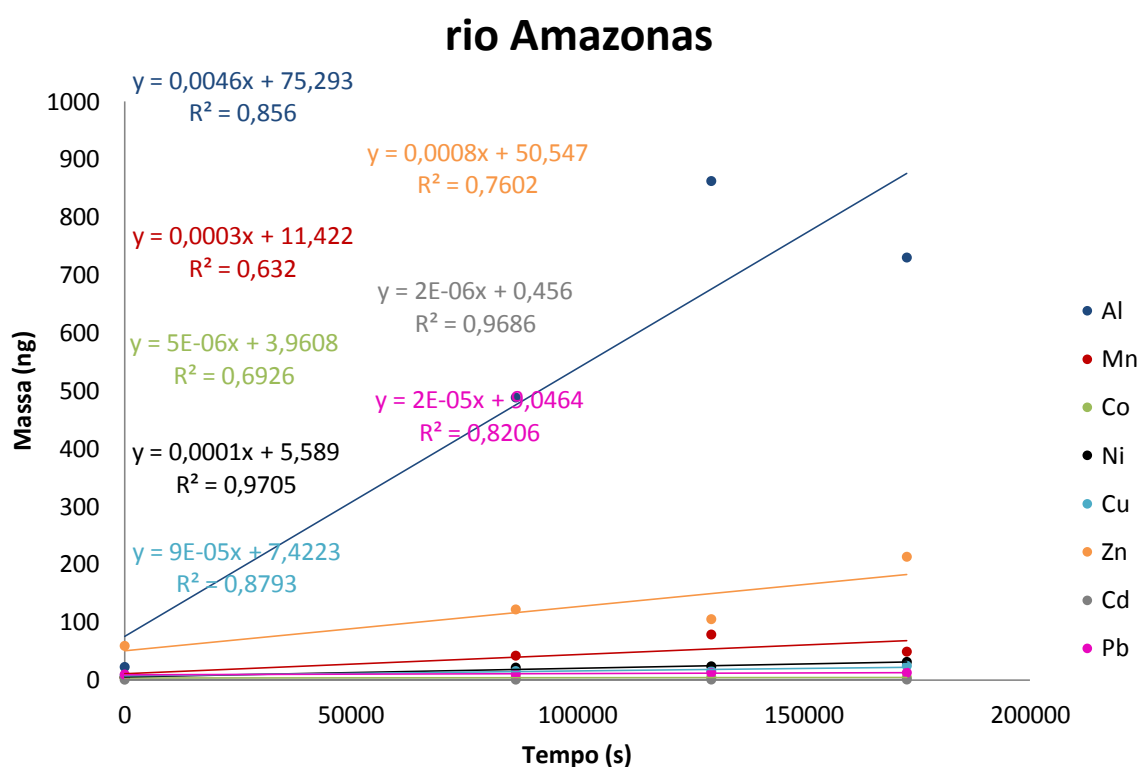


Figura 23 – Curvas de imersão rio Amazonas.

A Tabela 9 apresenta as frações dissolvidas no início e fim da imersão, mostrando a pequena variação destas frações.

Tabela 9 - Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante a imersão em laboratório.

	rio Amazonas	
	início	fim
Al	28,4 $\pm$ 0,2	26,0 $\pm$ 0,2
Mn	3,30 $\pm$ 0,03	1,766 $\pm$ 0,006
Co	0,72	0,719
Ni	1,430 $\pm$ 0,009	2,08 $\pm$ 0,03
Cu	2,230 $\pm$ 0,02	2,80 $\pm$ 0,04
Zn	36,3 $\pm$ 0,4	94,4 $\pm$ 0,5
Pb	0,982 $\pm$ 0,002	1,003 $\pm$ 0,001

A Tabela 10 apresenta o coeficiente de difusão dos analitos, calculados pelo coeficiente angular da curva de imersão (Figura 23) e Equação (5) da Fundamentação Teórica da DGT.

Tabela 10 - Coeficientes de difusão aparente ($\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) para amostras de água do rio Amazonas, normalizados à temperatura 25°C.

rio Amazonas	
Al	4,7 $\pm$ 1,2
Mn	3,1 $\pm$ 1,5
Co	18 $\pm$ 7
Ni	14 $\pm$ 2
Cu	5,0 $\pm$ 1,0
Zn	6,4 $\pm$ 2,4
Cd	7,3 $\pm$ 1,0
Pb	16 $\pm$ 2

O coeficiente de difusão encontrado de Cd foi 35% maior que o relatado por Larner e Seen (2005), que obteve o valor de $5,41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o mesmo gel de poliacrilamida em força iônica $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6,5.

A Figura 24 confere os coeficientes de difusão teóricos (DGT Research) com os coeficientes de difusão aparente calculados nesta dissertação. Os coeficientes de difusão de Al, Mn, Cu, Zn e Cd foram relativamente semelhantes ao teórico, podendo indicar que os metais Al e Cu (altamente

complexantes) não foram complexados pela matéria orgânica, já que este rio apresenta um teor de COD ($7,5 \text{ mg L}^{-1}$) menor que o rio Negro, embora o Cu apresente indícios de estar complexando mais que o Al (o coeficiente de difusão do Cu está menor que o teórico). Os metais Co, Ni e Pb apresentam coeficientes de difusão bem maiores que os relatados pela teoria.

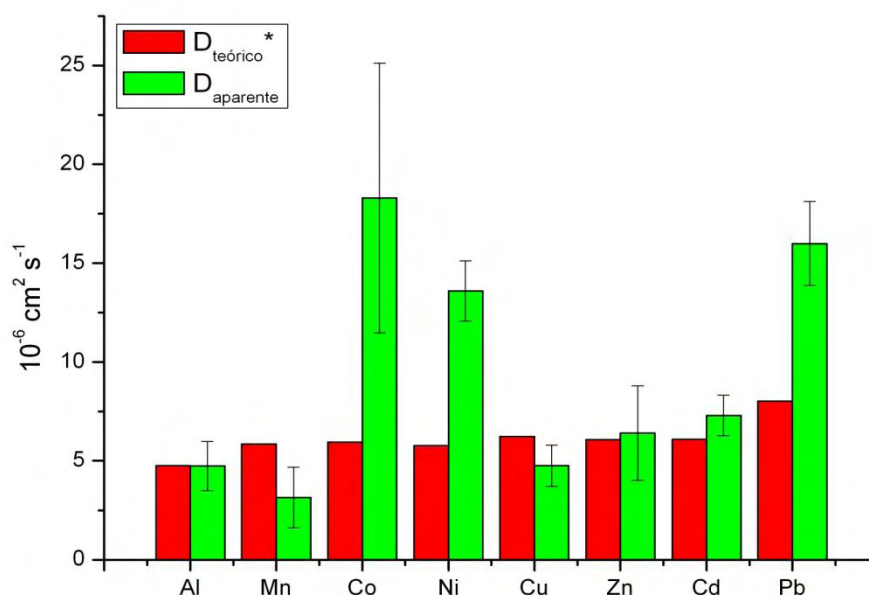


Figura 24 - Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico* e aparente (25°C), amostra rio Amazonas.

7.2.3. Imersão rio Solimões

Para a amostra do Rio Solimões são apresentadas as curvas de imersão na Figura 25, obtendo uma relação linear satisfatória da massa de cada analito e o tempo de imersão (valores de R^2).

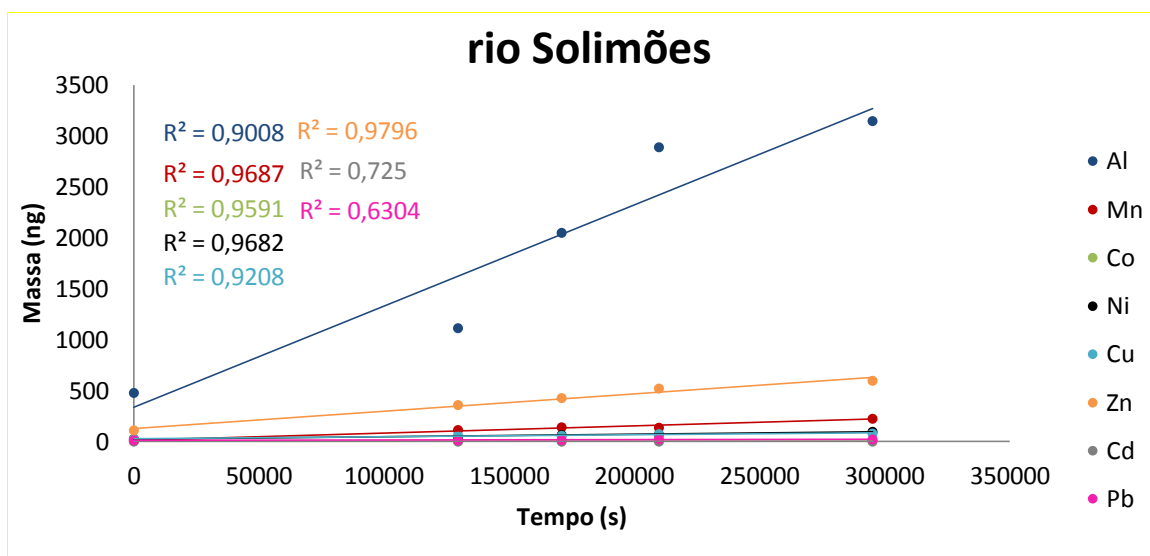


Figura 25 – Curvas de imersão rio Solimões.

O comportamento de decréscimo da fração dissolvida ao longo do tempo de imersão se apresentou de forma evidente no Rio Solimões, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11 – Frações dissolvida ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante a imersão em laboratório.

	rio Solimões	
	início	fim
Al	1523±8	231±0,6
Mn	52,7±0,2	14,56±0,06
Co	0,86±0,01	0,174±0,001
Ni	7,06±0,07	3,48±0,05
Cu	5,481±0,008	2,96±0,02
Zn	46,82±0,03	42,4±0,2
Pb	3,0225±0,0007	2,97±0,02

Por isso repetiu-se a imersão, retirando alíquotas totais e dissolvidas cada vez que era retirado um dispositivo DGT, como mostra a Tabela 12.

Tabela 12 - Frações dissolvida e total ($\mu\text{g L}^{-1}$) para os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb, retiradas durante a imersão em laboratório.

	Al	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Dissolvido	32 $\pm$ 21	3,5 $\pm$ 2,1	0,4 $\pm$ 0,2	4,6 $\pm$ 2,9	4,3 $\pm$ 2,6	19 $\pm$ 11	0,5 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,5
	18 $\pm$ 13	1,6 $\pm$ 1,1	0,04 $\pm$ 0,03	4 $\pm$ 3	3,5 $\pm$ 2,0	15 $\pm$ 9	0,12 $\pm$ 0,08	0,38 $\pm$ 0,24
	7,1 $\pm$ 0,2	0,62 $\pm$ 0,01	0,027 $\pm$ 0,001	3,56 $\pm$ 0,06	2,51 $\pm$ 0,05	10,2 $\pm$ 0,3	0,062 $\pm$ 0,002	0,201 $\pm$ 0,002
	6,52 $\pm$ 0,02	0,58 $\pm$ 0,03	0,024 $\pm$ 0,002	3,09 $\pm$ 0,09	2,18 $\pm$ 0,03	11,5 $\pm$ 0,1	0,038 $\pm$ 0,008	0,148 $\pm$ 0,002
	18,8 $\pm$ 0,7	1,64 $\pm$ 0,03	0,033 $\pm$ 0,004	2,8 $\pm$ 0,1	2,63 $\pm$ 0,05	14,4 $\pm$ 0,4	0,04 $\pm$ 0,01	0,64 $\pm$ 0,03
	14,1 $\pm$ 0,3	1,00 $\pm$ 0,02	0,029 $\pm$ 0,002	3,27 $\pm$ 0,09	2,36 $\pm$ 0,04	11,7 $\pm$ 0,2	0,038 $\pm$ 0,002	0,339 $\pm$ 0,005
Total	1394 $\pm$ 85	20,0 $\pm$ 0,2	0,319 $\pm$ 0,009	2,26 $\pm$ 0,06	0,60 $\pm$ 0,05	10,7 $\pm$ 0,1	0,12 $\pm$ 0,01	1,20 $\pm$ 0,02
	1164 $\pm$ 18	16,1 $\pm$ 0,4	0,266 $\pm$ 0,003	2,4 $\pm$ 0,1	0,48 $\pm$ 0,08	13,3 $\pm$ 0,3	0,05 $\pm$ 0,02	3,39 $\pm$ 0,02
	560 $\pm$ 12	13,0 $\pm$ 0,1	0,179 $\pm$ 0,001	2,16 $\pm$ 0,08	0,76 $\pm$ 0,04	14,0 $\pm$ 0,3	0,18 $\pm$ 0,02	4,6 $\pm$ 0,1
	133 $\pm$ 4	6,1 $\pm$ 0,1	0,057 $\pm$ 0,004	1,63 $\pm$ 0,07	0,50 $\pm$ 0,05	7,2 $\pm$ 0,4	0,05 $\pm$ 0,01	2,24 $\pm$ 0,05
	107 $\pm$ 12	7,6 $\pm$ 0,1	0,091 $\pm$ 0,003	1,6 $\pm$ 0,1	0,48 $\pm$ 0,07	28,82 $\pm$ 0,01	0,95 $\pm$ 0,02	14,3 $\pm$ 0,3
	110 $\pm$ 4	5,92 $\pm$ 0,07	0,046 $\pm$ 0,003	1,24 $\pm$ 0,04	0,18 $\pm$ 0,02	7,5 $\pm$ 0,3	0,08 $\pm$ 0,01	2,38 $\pm$ 0,03

Devido ao comportamento de decréscimo da fração dissolvida apresentado na primeira imersão, foi realizada uma segunda imersão para verificar tal fenômeno. Nesta imersão, foram retiradas alíquotas total e dissolvida cada vez que era retirado um dispositivo DGT. Novamente apresentou-se o mesmo comportamento de decréscimo e/ou variação das frações totais e dissolvidas ao longo do tempo, claramente evidenciado pelo teor total do metal Al, por exemplo.

A Tabela 13 mostra o coeficiente de difusão dos analitos, computados pelo coeficiente angular da curva de imersão e Equação (5) da Fundamentação Teórica da DGT.

Tabela 13 - Coeficientes de difusão aparente ($\cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) para amostras de água do rio Solimões, normalizados à temperatura 25°C.

rio Solimões	
Al	0,39 $\pm$ 0,07
Mn	0,36 $\pm$ 0,04
Co	1,0 $\pm$ 0,1
Ni	0,31 $\pm$ 0,03
Cu	1,0 $\pm$ 0,1
Zn	10,1 $\pm$ 0,8
Cd	1,7 $\pm$ 0,6
Pb	0,8 $\pm$ 0,3

A Figura 26 confere os coeficientes de difusão teóricos com os coeficientes de difusão aparente calculados nesta dissertação. Todos os coeficientes de difusão aparente, exceto Zn apresentam valores extremamente inferiores ao teórico, sugerindo que os metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Cd e Pb estão sendo complexados pela matéria orgânica, embora este rio apresente um teor de COD ($8,5 \text{ mg L}^{-1}$) menor que o rio Negro. Este fato destoa dos demais rios, ao menos no que se refere aos metais Mn, Co, Ni, Cd e Pb, já que estes metais tem um fator complexante pequeno. Deve-se ressaltar o comportamento decrescente dos teores total e dissolvido ao longo do tempo de imersão, fator este que pode contribuir para subestimar os valores dos coeficientes de difusão aparente. Tal comportamento gera condições de contorno à medida que decrescem as frações totais e dissolvida, já que pela teoria da técnica DGT deve haver uma constância ou ligeira variação destes fatores em qualquer imersão em laboratório ou *in situ*.

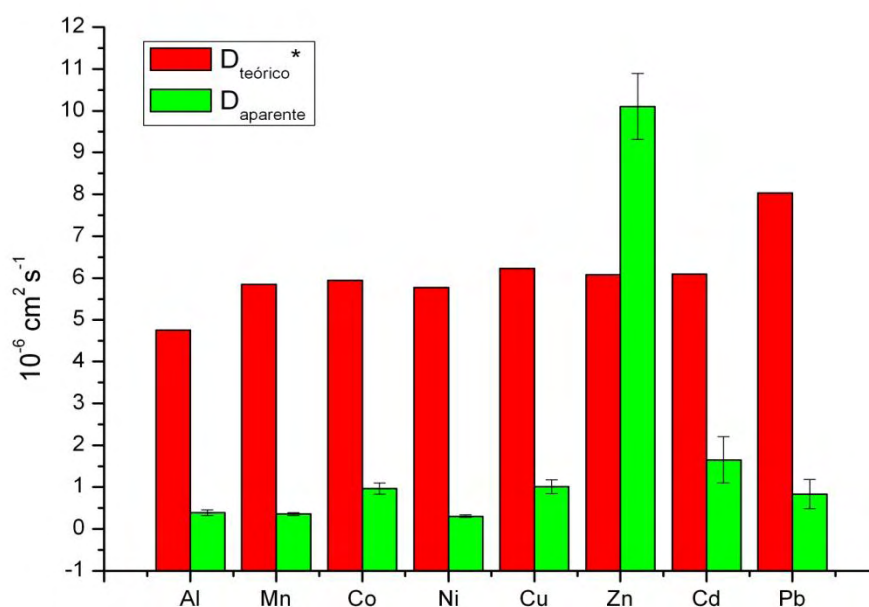


Figura 26 - Gráfico comparativo coeficiente de difusão teórico* e aparente (25°C), amostra rio Solimões.

7.3. Análises *in situ*

Nesta parte são apresentados e subdivididos para cada rio, os resultados obtidos para as concentrações lábeis determinados a partir de imersões *in situ* e através da técnica de EFS, bem como as concentrações totais e dissolvidas.

Os valores das concentrações dos metais totais lábeis determinados através da DGT foram obtidos através do novo procedimento, utilizando o coeficiente de difusão aparente com a temperatura normalizada para a mesma temperatura da amostragem *in situ*, através da Equação de Stokes-Einstein.

As concentrações lábeis, determinadas pela técnica DGT, e as concentrações desses metais lábeis, determinadas pela técnica EFS são consistentes, porém é observada uma diferença entre os resultados. Deve-se ponderar que os resultados são obtidos por procedimentos diferentes, com escalas de tempo diferentes. Em comparação com a escala de tempo da DGT, a técnica EFS é muito rápida. Para a DGT, a escala de tempo é relacionada ao período de permanência dos complexos no interior da camada difusiva de gel.

7.3.1. Imersão rio Negro

A Tabela 14 apresenta os limites de detecção e quantificação para as amostras de água do rio Negro (média de todos os valores obtidos com as amostras: alto rio Negro, baixo rio Negro I e baixo rio Negro II).

Tabela 14 – Média dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) $\mu\text{g L}^{-1}$ para as amostras de água do rio Negro.

	LD	LQ
Al	0,7	2,3
Mn	0,006	0,02
Co	0,009	0,03
Ni	0,09	0,3
Cu	0,07	0,2
Zn	1,7	5,6
Cd	0,007	0,02
Pb	0,003	0,01

As Tabelas 15 a 17 apresentam resultados obtidos das amostras de água do rio Negro (baixo rio Negro I, baixo rio Negro II e alto rio Negro) para as concentrações lábeis determinados a partir de imersões *in situ* e através da técnica de EFS (ressaltar novamente que neste teste, as amostras dos três sítios amostrais foram misturadas tornando-se uma só amostra), bem como as concentrações totais e dissolvidas.

Tabela 15 – Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra baixo rio Negro I.

	Total	Dissolvido	Lábil DGT	Lábil EFS
Al	257±9	158±3	67±7	44,4±0,4
Mn	12,7±0,3	10,3±0,2	17±1	12,1±0,2
Co	<LD	<LD	0,14±0,01	0,119±0,003
Ni	0,41±0,02	<LD	0,26±0,04	0,144±0,008
Cu	<LD	0,3±0,3	0,07±0,03	0,24±0,01
Zn	<LD	<LD	<LD	1,66±0,08
Cd	<LD	<LD	<LD	< LD
Pb	<LD	<LD	<LD	< LD

Tabela 16 – Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra baixo rio Negro II.

	Total	Dissolvido	Lábil DGT	Lábil EFS
Al	238,8±0,9	237±9	244±16	176±59
Mn	9,58±0,08	8,6±0,1	12±2	7,8±0,2
Co	<LD	<LD	0,051±0,006	0,079±0,001
Ni	<LD	<LD	0,012±0,003	0,10±0,02
Cu	<LD	<LD	0,04±0,07	0,2±0,1
Zn	0,28±0,05	<LD	3±1	7±5
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	<LD	1,332±0,004	<LD	<LD

Tabela 17 – Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra alto rio Negro.

Sítio amostral	Teor total		Dissolvido		Lábil DGT	Lábil EFS
Negro	antes	depois	antes	depois		
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	230±165	450±49
Mn	9,06±0,01	8,56±0,01	7.24±0.009	7.053±0.009	1,2±0,1	49
Co	0,09±0,01	0,07±0,01	0.031±0.0009	0.028±0.0009	0,0019±0,0007	0,29±0,01
Ni	0,515±0,001	0,374±0,001	0.31±0.05	0.31±0.05	<LD	2,9±0,3
Cu	<LD	<LD	0.1±0.1	<LD	<LD	2,6±0,9
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	343±8
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	0,5±0,1	<LD

Sítio amostral	Teor total		Dissolvido		Lábil DGT	Lábil EFS
Ramal 2/3	antes	depois	antes	depois		
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	103±39	450±49
Mn	14,44±0,01	8,62±0,01	7.07±0.009	7.092±0.009	1,4±0,1	49
Co	0,03±0,01	0,02±0,01	0.003±0.0009	0.005±0.0009	0,0016±0,0003	0,29±0,01
Ni	0,892±0,001	0,139±0,001	0.22±0.05	0.17±0.05	<LD	2,9±0,3
Cu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,6±0,9
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	343±8
Cd	<LD	0,204±0,01	<LD	<LD	0,40±0,07	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,9±0,1

Sítio amostral	Teor total		Dissolvido		Lábil DGT	Lábil EFS
5° BIS	antes	depois	antes	depois		
Al	-	-	-	-	116±79	450±49
Mn	5,98±0,01	5,71±0,01	5.238±0.009	5.386±0.009	1,1±0,1	49
Co	0,02±0,01	0,02±0,01	0.006±0.0009	0.004±0.0009	0,0003±0,0004	0,29±0,01
Ni	0,245±0,001	0,233±0,001	0.33±0.05	0.36±0.02	<LD	2,9±0,3
Cu	<LD	<LD	2.6±0.1	0.3±0.1	<LD	2,6±0,9
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	343±8
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	0,4±0,1	<LD
Pb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,9±0,1

Devo salientar que na amostra do alto rio Negro, o metal Al não foi analisada em suas frações total e dissolvida, visto que esta foi a primeira amostra a ser analisada e inicialmente, o foco da pesquisa era outro.

Praticamente em todas as amostras é obedecido o decréscimo das concentrações na ordem total, dissolvida e lábil.

Horbe e Oliveira (2008) realizaram estudos nas águas pretas no nordeste do Amazonas com baixo conteúdo de elementos dissolvidos (relatados aqui também nas amostras do baixo rio Negro II). A forte diluição e as concentrações muito baixas de elementos-traços são típicas de ambiente intempérico em condições tropicais úmidas onde há intensa e rápida percolação de água. As amostras mais a norte (próximas à Presidente Figueiredo), sob maior influência das rochas ígneas, são as que têm maior conteúdo de elementos dissolvidos; as drenagens da bacia do Urubu (próximas à Rio Preto da Eva), sob maior influência das rochas sedimentares das Formações Prosperança, Nhamundá e Pitinga, têm conteúdo intermediário de elementos dissolvidos; enquanto as drenagens a sul-sudeste (próximas à Itacoatiara), que drenam exclusivamente a Formação Alter do Chão, são as mais diluídas.

Os teores total e dissolvido de Al apresentaram maior diferença em seus valores no baixo rio Negro I (coleta realizada em maio), período inicial da estação chuvosa, fato também ocorrido nos estudos de Pinto et al.(2009), onde todos os metais na fase particulada tiveram comportamento inverso ao de suas concentrações na fase dissolvida, sendo maiores no período de maior volume do rio, provavelmente, por causa do maior arraste de material, uma vez que neste período, também o volume de chuva é maior. A preferência dos metais (comprovado aqui também pelos teores de Al no baixo rio Negro II) pela fase dissolvida pode estar associada às condições de oxi-redução dos ambientes, de pH e de teor de matéria orgânica em cada fração, as quais podem auxiliar a migração dos metais para uma ou outra forma. Essa diluição é, também, comprovada pela diminuição das concentrações de alguns contaminantes, quando o rio atinge seu volume máximo, no período cheio, que normalmente ocorre em junho.

Dupré et al. (1999) em experimentos de ultrafiltração em águas naturais com teor de COD entre 30 a 40 mg L⁻¹ (teor maior ao encontrado no rio Negro), apresentou em pH 3 que acima de 95% de Al, 25% de Cu, 10% de Co, e 5% de Mn estão complexados com a matéria orgânica, reforçando isto nesta dissertação.

Sangi, Halstead e Hunter (2002) obtiveram um valor de 2,36 mg L⁻¹ para a concentração de Cd em força iônica 0,118 mmol L⁻¹, valor muito acima ao encontrado (0,5 µg L⁻¹), relacionando este baixo valor ao teor de matéria orgânica.

Os resultados não detectados de Cd e Pb para as amostras do rio Negro corroboram com os experimentos realizados por Warnken, Davison e Zhang (2008) que obtiveram entre 50 e 61% de todo o Cd filtrado (que não foi medido pela DGT), implicando que o material coloidal ou inerte era um componente importante. Uma proporção muito elevada (~ 97%) do Pb dissolvido no rio Wyre (COD 15 mg L⁻¹) estava presente como espécies coloidais, que eram indisponíveis para o dispositivo DGT. Os resultados aqui encontrados para Ni também reforçam a hipótese dos mesmos autores que previram a especiação do Ni por DGT ser dominada por complexos orgânicos lábeis, em contraste com as previsões do modelo WHAM6, que se estima entre 40 e 60% do Ni estejam presentes como espécies inorgânicas.

Os resultados para Cu lábil no baixo rio Negro II foram 33% maiores que os encontrados por Zhang e Davison (2000), obtendo concentrações de Cu lábil inorgânico e complexos orgânicos (11.8 ± 0.7 nM) e (18.2 ± 3.0 nM), respectivamente em águas naturais com alto teor de COD (14,6 mg L⁻¹) que, somando, obtinha um valor de (30,0 ± 3,7 nM) para o Cu lábil total.

7.3.2. Imersão rio Amazonas

A Tabela 18 apresenta os valores comparativos das frações total, dissolvida e lábil para a amostra do rio Amazonas.

Tabela 18 - Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra de água do rio Amazonas.

		Total		Dissolvido		Lábil DGT	Lábil EFS
	LD (ppb)	LQ (ppb)	antes	depois	antes	depois	
Al	0,69	2,29	1237±13	1530±62	211±5	32,6±0,5	137±168
Mn	0,01	0,02	47±1	66±3	29,4±0,2	21,0±0,2	90±58
Co	0,01	0,03	0,70±0,0 1	0,95±0,0 3	0,222±0,00 2	0,081±0,00 1	0,009±0,00 3
Ni	0,09	0,31	1,78±0,0 3	2,2±0,1	0,782±0,00 3	0,74±0,02	2,6±0,1
Cu	0,07	0,24	3,17±0,0 8	2,6±0,2	2,26±0,07	2,13±0,09	2,3±0,4
Zn	1,69	5,64	<LD	<LD	<LD	<LD	13,72±0,07
Cd	0,01	0,02	<LD	<LD	0,019±0,00 4	0,022±0,00 5	0,021
Pb	0,00	0,01	<LD	<LD	0,518±0,00 7	0,213±0,04	0,12±0,07

Nota-se que os resultados obtidos por DGT ficaram muito acima da fração lábil feita por EFS, para Al e Mn, podendo ter havido contaminação (montagem do dispositivo e/ou ácido utilizado) na amostragem *in situ*.

As altas concentrações de alumínio também foram relatadas por Miranda et al. (2009) no rio Tapajós, explicadas devido à presença desse elemento nas rochas da região amazônica que quando são intemperizadas resultam em elementos químicos, nas formas de íons monoatômicos e íons poliatômicos e agregados em estruturas cristalinas tais como micas, feldspatos, argilominerais, quartzo, etc. Este estudo ressalta o papel fundamental do rio Amazonas na alteração das características do rio Tapajós na sua foz, no entorno da cidade de Santarém e funciona como agente depurador tendo em vista o grande volume de suas águas neste trecho do rio.

Praticamente, em todas as amostras, é obedecido o decréscimo das concentrações na ordem total, dissolvida e lábil. O resultado da fração lábil encontrada por DGT para o metal Cu ficou semelhante às frações total e dissolvida, reforçando os estudos de Warnken, Davison e Zhang (2008) em que houve uma grande fração coloidal para o Cu (51-73%) e entre 80 e 89% do

restante estava presente como complexos orgânicos que eram parcialmente ou totalmente lábeis para DGT.

Denney, Sherwood e Leyden (1999) obtiveram resultados de Cu e Cd lábil que assumiram 70% da concentração total dissolvida nos rios Ring e Stitt. A boa concordância entre DGT e a fração dissolvida nos rios Ring e Stitt mostram que a forte complexação da matéria orgânica não está ocorrendo e que os metais na forma coloidal foram negligenciados nestes tributários. O resultado é esperado para o Cd que é conhecido por ser fracamente complexado, mas surpreendem os valores de Cu. O rio Stitt tem uma concentração relativamente baixa de Cu e alto teor de COD ($7,3 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto o rio Ring tem alta concentração de Cu, combinado com baixo teor de COD ($4,2 \text{ mg L}^{-1}$) e pH 5, podendo ter minimizado a complexação do Cu. Embora o rio Amazonas apresente teor de COD semelhante ao rio Stitt, este apresentou valores de Cu lábil semelhante ao teor dissolvido e total.

7.3.3. Imersão rio Solimões

A Tabela 19 identifica as frações total, dissolvida e lábil em amostra de água do rio Solimões.

Tabela 19 - Frações total, dissolvida e lábil (DGT e EFS) $\mu\text{g L}^{-1}$, amostra de água do rio Solimões.

	LD	LQ	Total	Dissolvido	Lábil DGT	Lábil EFS
Al	0,688	2,292	1702±23	60±28	163±46	798±34
Mn	0,006	0,021	92±1	23,94±0,03	406±83	62±5
Co	0,092	0,308	<LD	<LD	0,4±0,1	0,32±0,04
Ni	0,243	0,812	<LD	<LD	8±2	21±19
Cu	0,085	0,284	2,28±0,04	0,86±0,02	4±1	6,191±0,007
Zn	1,686	5,621	4,7±0,1	2,94±0,06	0,8±0,7	5,3±0,1
Cd	0,007	0,022	<LD	<LD	0,07±0,05	0,038±0,001
Pb	0,003	0,010	0,58±0,02	1,47±0,02	1,1±0,7	1,5±0,2

Praticamente, em todas as amostras é obedecido o decréscimo das concentrações na ordem total, dissolvida e lábil. O teor de Cu lábil foi mais alto que a concentração total e dissolvida, fato também comprovado por Denney, Sherwood e Leyden (1999) nos rios Que e Savage (teor de DOC 7,5 e 7,2 mg L⁻¹, respectivamente), que obteve resultados similares para o metal Cd.

Sangi, Halstead e Hunter (2002) em seus estudos *in situ* no rio Leith, com condutividade 133 µS cm⁻¹, obtiveram resultados para Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn que foram concordantes com o rio Solimões e Amazonas (0.002, 0.0133, 0.0133, 0.076, 0.057 e 2.86 µg L⁻¹, respectivamente). Os valores obtidos pela técnica DGT por estes autores foram superiores aos da fração dissolvida para Zn e Cd, resultados coerentes com estudos de especiação em águas doces. Conforme estudos de Xue e Sigg (apud Sangi, Halstead e Hunter, 2002) que mediram Cu e Zn no Lago Greifen obtendo que cerca da metade do Zn dissolvido, foi complexado por fortes ligantes orgânicos, e a maioria do Cu foi complexado por fortes ligantes orgânicos.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

O procedimento para a determinação dos coeficientes de difusão aparente forneceu valores adequados, pois os resultados determinados com a DGT foram concordantes com as frações totais e dissolvidas. Desta forma, foi possível a obtenção dos coeficientes de difusão aparentes, para as amostras de águas dos rios Negro, Amazonas e Solimões. A exatidão dos resultados determinados por este procedimento foi confirmada através da ótima correlação obtida pelas curvas de imersão.

Pela primeira vez foram obtidos dados em laboratório e *in situ* da labilidade de metais Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb nas amostras da bacia Amazônica.

O método proposto nesta dissertação também pode ser utilizado para outros tipos de amostras de água que apresentam baixa força iônica. A técnica DGT se apresenta como uma excelente ferramenta analítica para investigação de íons metálicos presentes em ambientes aquáticos naturais, oferecendo a possibilidade de monitoramento contínuo, em intervalos de tempo pré-determinados.

A principal dificuldade deste projeto está entre a distância do local de estudo e o local de análise dos dados. Para uma efetiva validação dos dados seria necessária uma ampla varredura de estudos *in situ* em todos os rios da bacia Amazônica, bem como um melhor entendimento do comportamento do rio Solimões em relação aos teores total e dissolvido de suas águas.

A importância da adaptação da técnica DGT para as águas da bacia Amazônica se deve ao fato da preocupação mundial com a região Amazônica. Nesse contexto, a região é uma preocupação mundial e os estudos neste local são de extrema importância mundial, não apenas pela redução dos gases-estufa, mas também pelo enorme impacto positivo sobre a biodiversidade, a

regulação do clima, a conservação das águas e a proteção do solo. Outro aspecto relevante quanto á preservação da região Amazônica é que manter a floresta também assegura outros serviços como o fornecimento de alimentos, madeira, fibras, energia, medicamentos e outros produtos que atendem às necessidades humanas há gerações.

9. REFERÊNCIAS

1. ALFARO-DE LA TORRE, M. C.; BEAULIEU, P. Y.; TESSIER, A. **In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques.** *Anal. Chem.*, 2000. v. 418, 53 p.
2. ALLEN, H. E.; HANSEN, D. J. **The importance of chemical speciation to water quality criteria.** *Water Environ. Res.*, 1996. v. 68, 42 p.
3. ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1982.
4. AUNG, N. N.; NAKAJIMA, F.; FURUMAI, H. **Trace metal speciation during dry and wet weather flows in the Tama River, Japan, by using diffusive gradients in thin films (DGT).** *J. Environ. Monit.*, v.10, n. 2, p. 219-230, 2008.
5. Bowles, K. C. et al. **A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters.** *Anal. Chim. Acta.*, v. 558, p. 237-245, 2006.
6. BRASIL. **Resolução CONAMA 020-1986.** Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 1986. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessado em 10julho2012.
7. BRASIL. **Resolução CONAMA 357-2005.** Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em 10julho2012.
8. CÁUPER, G. C. de B. **Biodiversidade Amazônica - Volume I.** Manaus: Governo de Estado do Amazonas, Secretaria do Estado da Cultura, Centro Cultural dos Povos da Amazônia, 2006. 162 p. (Série Pesquisas)
9. COTTA, A. J. B. **Determinação de elementos-traço em águas e rochas por ICP-MS quadrupolar com cela de colisão.** Tese (Doutorado em Geoquímica) - Programa de Pós-Graduação em Geociências (Área de

Geologia e Recursos Naturais), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2010.

10. CUNHA, H. B.; PASCOALOTO, D. **Hidroquímica dos rios da Amazônia**. Manaus: Governo de Estado do Amazonas, Secretaria do Estado da Cultura, Centro Cultural dos Povos da Amazônia, 2006. 127p.

11. CUNHA, H. B.; SIMÕES, C. A. **Caracterização físico-química das águas do Rio Negro e seus tributários**. Manaus-AM. In: IX Jornada de Iniciação Científica. Anais. p. 325-329, 2000.

12. DAY, J. A.; DAVIES, B. R. **The Amazon System**. In: DAVIES, B.R.; WALKER, K. F. (Eds.). *The Ecology of River Systems*. Dordrecht: Dr. W. Junk Publishers, 1986. p. 289-318.

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

14. DGT Research Ltd, Skelmorlie, Quernmore, Lancaster LA2 0QJ, UK, <http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>, acessado em 20agosto2012.

15. DUNNE, T. et al. **Gestão de Recursos Hídricos na Bacia Amazônica**. Manaus: ANA, 2003. CD-ROM.

16. DUPRÉ, B. et al. **Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions**. *Chem. Geol.*, v. 160, p. 63-80, 1999.

17. FITTKAU, E. J. et al. **Productivity, biomass and populations dynamics in Amazonian Water Bodies**. In: GOLLEY, F. B.; MEDINA, E. (Eds.). *Tropical Ecological Systems trends in terrestrial and aquatic Research*, Berlin: Springer-Verlag, p. 289-312, 1975.

18. FLORENCE, T. M. **The speciation of trace elements in waters**. *Talanta*, v. 29, 1982. 345 p.

19. FORSBERG, B. R. et al. **Autotrophic carbon sources for fish of the Central Amazon**. *Ecology*, v. 74, p. 643-652, 1993.

20. FORSBERG, J. et al. **Trace metal speciation in brackish water using diffusive gradients in thin films and ultrafiltration: comparison of techniques**. *Environ. Sci. Technol.*, v. 40, p. 3901-3905, 2006.

21. GARMO, O. A. et al. **Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements.** *Anal. Chem.*, 2003. v. 75, 3573 p.
22. GIBBS, R. G. **The Geochemistry of the Amazon River System: Part I. The Factors that Control the Salinity and the Composition and Concentration of the Suspended Solids.** *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 78, p. 1203 -1232, 1967.
23. GIMPEL, J. et al. **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*, v. 448. p. 93-103, 2002.
24. HORBE, A. M. C.; OLIVEIRA, L. G. de S. **Química de igarapés de água preta do nordeste do Amazonas - Brasil.** *Acta Amaz.* v. 38, n. 4, p. 753-760, 2008.
25. IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia do Brasil (Região Norte).** Rio de Janeiro: FIBGE, Diretoria Técnica. *Geografia do Brasil.*, 1977. 466 p.
26. JANSEN, B. et al. **Comparison of diffusive gradients in thin films and equilibrium dialysis for the determination of Al, Fe (III) and Zn complexed with dissolved organic matter.** *Sci. Total Environ.*, v. 277, p. 45-55, 2001.
27. KENNISH, M. J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects.** *CRC Press.* 1992. 494 p.
28. LANDIM, P. M. B. et al. **Minerais pesados provenientes de areas do leito do rio Amazonas.** *Acta Amaz.*, v. 13, p. 51-72, 1983.
29. LARNER, B. L.; SEEN, A. J. **Evaluation of paper-based diffusive gradients in thin film samplers for trace metal sampling.** *Anal. Chim. Acta*, v. 539, p. 349-355, 2005.
30. LEENHEER, J. A. **Origin and nature of humic substance in the waters of the Amazon river basin.** *Acta Amaz.*, v. 10, p. 513-52, 1980.
31. Li, Y. H.; Gregory, S. **Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 38, p. 703-714, 1974.
32. LI, W. et al. **Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals.** *Anal. Chim. Acta*, v. 464, p. 331-339, 2002.

33. LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: Wiley-Interscience, 1979. 449 p.
34. MASSON, C. G. M. J. **Subsídios para uma gestão dos recursos hídricos na Amazônia: Estudo de caso da bacia do rio Madeira**. 277 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.
35. MEIRELLES FILHO, J. C. **O livro de ouro da Amazônia: mitos e verdades sobre a região mais cobiçada do planeta**. Rio de Janeiro: Ediouro, 2004.
36. MILLER, C. C. **The Stokes-Einstein Law for diffusion in solution**. London: Proc. R. Soc. 1924. v.106, p.724-749.
37. MILLIMAN, J.D; MEADE, R.H. **World-wide delivery of river sediment to the oceans**. *J. Geol.*, v. 91, p. 1-21, 1983.
38. MIRANDA, R. G.; PEREIRA, S. F. P.; ALVES, D. T. V.; OLIVEIRA, G. R. F. **Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia - Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos**. *Ambi-Agua*, Taubaté, v. 4, n. 2, p. 75-92, 2009. (doi:10.4136/ambi-agua.88)
39. NETO, A. R., **Simulação hidrológica na Amazônia: Rio Madeira**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
40. PETERS, A. J.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters**. *Anal. Chem.*, 2003. v. 478. 237 p.
41. PINTO, A. G. N.; HORBE, A. M. C.; SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S. A. F.; PASCOALOTO, D.; SANTOS, H. M. C. **Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM**. *Acta Amaz.* v. 39, n. 3, p. 627 - 638, 2009.
42. QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. **Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica**. *Quim. Nova*, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

43. QUEIROZ, M. M. A., et al. **Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil.** *Acta Amaz.*, v. 39, n. 4, p. 943-952, 2009.
44. REZENDE, W. M. **Post paleozoic geotectonics of south America related to plate tectonics and continental drift.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 1972. v. 3, p. 205-210.
45. SALATI, E. et al. **Porque salvar a floresta Amazônica.** Manaus: INPA. 1998. 114p.
46. SALATI, E. et al. **Amazônia: Desenvolvimento, Integração e Ecologia.** São Paulo: Brasiliense, CNPq. 1983. p.328.
47. SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. **Heavy Metals Problems and Solutions.** Berlim (Heidelberg): Springer-Verlag, v. 19, p. 33-41, 1995.
48. 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*, v. 456, p. 241-251, 2002.
49. SCALLY, S.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Measurements of lead complexation with organics ligands using DGT.** *Aust. J. Chem.*, v. 57, n. 10, p. 925-930, 2004.
50. 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*, v. 558, p. 222–229, 2006.
51. SCHUBART, H. O. R.; SALATI, E. **Recursos básicos para o uso da terra na Amazônia: os sistemas naturais.** Manaus: INPA, 1983.
52. SIOLI, H. **As águas do Alto Rio Negro.** *Bol. Rec. Inst. Agron. Do Norte.* Belém, v. 32, p. 117-155, 1956.
53. SIOLI, H. **The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses; and river types.** In: SIOLI, H. (Ed.). *The Amazon. Limnology and Landscape Ecology of a might Tropical River and its Basin.* Dordrecht: Dr. W. JUNK Publishers, p. 127 – 165, 1984.
54. SIOLI, H. **Tropical River as Expressions of their Terrestrial Environments.** In: GOLLEY, F.B; MEDINA, E. (Eds). *Tropical Ecological Systems Trends in Terrestrial and Aquatic Reserarch.* Berlin: Springer-Verlag. 1975. p. 289-312.

55. SIOLI, H. **Tropical River: The Amazon**. In: Whitton, B. A, (Ed.). *River Ecology*. Berkeley: U.C. Press., p. 461-487, 1975.
56. SILVA, A. E. P.; ANGELIS, C. F.; MACHADO, L. A. T.; WAICHAMAN, A. V. **Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus**. *Acta Amaz.* v. 38, n. 4, p. 733-742, 2008.
57. STALLARD, R. F; EDMOND, J. M. **Geochemistry of the Amazon 2: the influence of geology and weathering environment on the dissolved load**. *J. Geophys. Res.*, v. 88, n. 14, p. 9671-9688, 1983.
58. STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 3ed., 1996.
59. TEMPLETON et al. **Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches**. *Pure Appl. Chem.*, 2000. v. 72, 1453p.
60. TONELLO, P. S.; MENEGÁRIO, A. A.; ROSA, A. H. **Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river waters**. *Anal. Chim. Acta*, v. 558. p. 162-168, 2007.
61. Tonietto, A. E. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: Efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas**. 25 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química (Setor de Ciências Exatas), Universidade Federal do Paraná, 2006.
62. TWISS, M. R. et al. **Coupling the use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity**. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 2001, v. 13, 9 p.
63. U.S.EPA. **Interim guidance on interpretation and implementation of aquatic life criteria for metals**. Washington DC, 1992.
64. WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Trace Metal Measurements in Low Ionic Strength Synthetic Solutions by Diffusive Gradients in Thin Films**. *Anal. Chem.*, v. 77, p. 5440-5446, 2005.
65. WARNKEN, K. W.; DAVISON, W.; ZHANG, H. **Interpretation of In Situ Speciation Measurements of Inorganic and Organically Complexed**

Trace Metals in Freshwater by DGT. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 6903-6909, 2008.

66. Yabutani T, Ji S, Mouri F, Sawatari H, Itoh A, Chiba K, Haraguchi H (1999) **Multielement Determination of Trace Elements in Coastal Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Aid of Chelating Resin Preconcentration.** *Bull. Chem. Soc. Jpn.* v. 72, p. 2253-2260, 1999.

67. 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.*, v. 67, n. 19, p. 3391-3400, 1995.

68. 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.** *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, 4447 p.

69. ZHANG, H.; DAVISON, W. **In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals.** *Pure Appl. Chem.*, v. 73, p. 9-15, 2001.

70. ZHANG, H.; SCALLY, S.; DAVISON, W. **Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films.** *Anal. Chem.*, v. 558, p. 222-229, 2005.

71. ZHAO, W. et al. **Application of cellulose ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradient in thin films technique for measurement of trace metals.** *Anal. Chim. Acta*, v. 464, p. 330-339, 2002.

ANEXOS

ANEXO A – Equação de Stokes-Einstein

A temperatura de correção da viscosidade foi calculada usando a equação (Miller, 1924):

$$\eta_t = \eta_{25} \frac{298}{T} \exp\left(\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

onde:

η_{25} é a viscosidade a 25°C,

η_t é a viscosidade, a uma temperatura medida.

Semelhante a viscosidade, a difusão é altamente dependente da temperatura e o efeito da temperatura sobre a difusão é calculada utilizando a equação de Stokes-Einstein (Miller, 1924):

$$D_t = D_{25} \frac{\eta_{25}}{\eta_t} \exp\left(\frac{U}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

onde:

D_t (comprimento²/tempo) é o coeficiente de difusão a uma temperatura t medida,

η_t é a viscosidade da solução a uma temperatura t medida, enquanto,

D_{25} denotam o coeficiente de difusão e η_{25} viscosidade em que é a temperatura ambiente (25°C).

ANEXO B – Lei de Difusão de Fick

A difusão é conhecida como a tendência que as moléculas apresentam de migrar de uma região de concentração elevada para outra região de concentração baixa e, é uma consequência direta do movimento browniano (movimentação ao acaso). Este movimento browniano das moléculas garante que o sistema passe de um estado inicial (certamente sem equilíbrio) para um estado final de energia livre mínima e entropia máxima (estado de equilíbrio).

A Primeira Lei de Difusão de Fick descreve, na forma de equação diferencial, a difusão de matéria em um meio no qual inicialmente não existe equilíbrio químico. Nesta situação estabelece-se um gradiente de concentração produzindo um fluxo de partículas que tendem a homogeneizar a solução e uniformizar a concentração (ATKINS, 1982).

ANEXO C – Efeito Donnan

Esse tipo particular de equilíbrio ocorre quando coexistem duas fases ou compartimentos com soluções aquosas, um com um componente iônico que não pode passar ao outro e ambos com íons pequenos que podem ser transportados livremente através do limite que os separa. Exemplos típicos dessa situação são:

- Dois compartimentos separados por uma membrana rígida de permeabilidade seletiva;
- Resinas de cargas fixas em contato com soluções eletrolíticas.

É fundamental destacar que essa análise implica que todos os constituintes do sistema, ao qual a membrana ou interface é permeável (água e íons pequenos), estejam em equilíbrio.

Um sistema que está em equilíbrio Donnan apresenta três fatos destacáveis, que ocorrem entre as fases ou compartimentos:

- Distribuição desigual de íons;
- Diferença de pressão osmótica;
- Diferença de potencial elétrico.

Para exemplificar o equilíbrio Donnan, é apresentada uma situação fictícia mostrada na figura abaixo, onde estão representados:

- A membrana de permeabilidade seletiva “m”;
- O íon polivalente “P” (ao qual a membrana não é permeável e, em geral, é uma proteína) que se encontra em uma concentração $[P] = 1 \text{ mmol/L}$ com uma valência $z = -5$ (cuja carga líquida é igual ao produto da valência pela concentração ($z \cdot [P]$));
- Os íons aos quais a membrana é permeável.

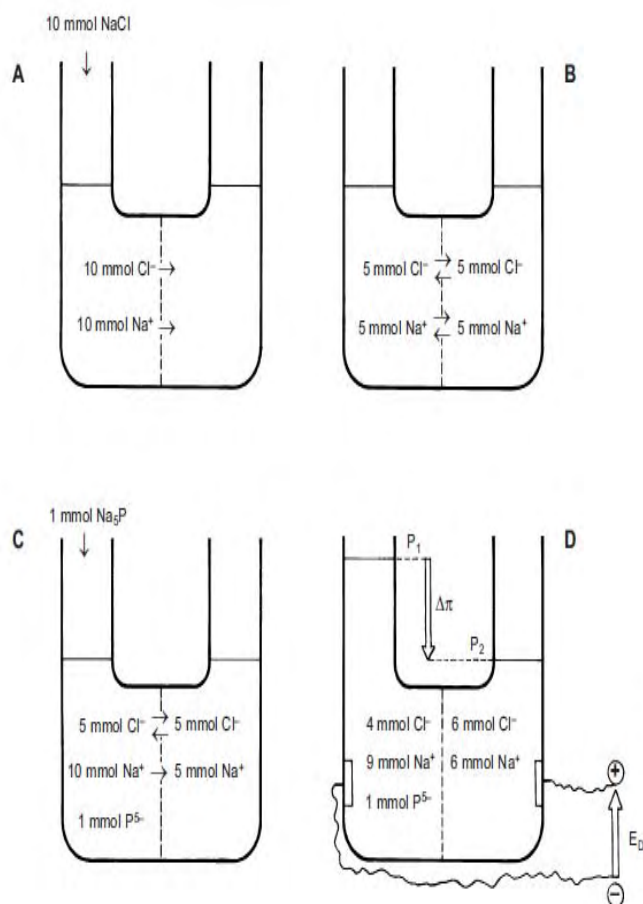


FIGURA 1.2 Sistema com uma membrana seletiva. A adição de 10 mmol de NaCl produz 10 mmol de Na⁺ e 10 mmol de Cl⁻ (A). Ambos os íons se difundem livremente através da membrana e o equilíbrio é alcançado em B. A adição de 1 mmol de Na₃P desequilibra o sistema (C). O equilíbrio Donnan se restabelece em D.

Figura 30 – Sistema de membrana seletiva

Para facilitar a análise, esses últimos são considerados como monovalentes (z vale +1 para o cátion e -1 para o ânion) e se encontram nas concentrações $[C^+]$ e $[A^-]$, respectivamente. Todos os cátions monovalentes pertencem à mesma espécie (por exemplo, Na⁺); isso também ocorre com os ânions monovalentes (por exemplo, Cl⁻). Existe um princípio em físico-química que não pode ser violado, a menos que se introduzam enormes quantidades de energia no sistema: esse princípio é o da eletroneutralidade macroscópica, o qual estabelece que a soma total de cargas negativas mais o total de cargas

positivas em uma fase ou compartimento deve ser sempre igual a zero. Isso é independente da carga total e é válido para sistemas em equilíbrio ou fora dele.