

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

*Câmpus* de Rio Claro

CAMILA DESTRO COLAÇO

DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO LÁBIL DE MERCÚRIO EM  
ÁGUAS FLUVIAIS.

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 Antônio Menegário.

Rio Claro – SP

2012

577.14 Colaço, Camila Destro  
C683d Determinação da fração lábil de mercúrio em águas  
fluviais / Camila Destro Colaço. - Rio Claro : [s.n.], 2012  
80 f. : il., figs., gráfs., tabs., quadros, fots.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. Química ambiental. 2. Contaminação por metais. 3.  
Metal. 4. DGT. 5. Biodisponível. I. Título.

CAMILA DESTRO COLAÇO

DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO LÁBIL DE MERCÚRIO EM ÁGUAS  
FLUVIAIS.

Comissão Examinadora

Mauro Antonio Menegário

Orientador – UNESP, Rio Claro - SP.

José Roberto Ferreira

USP, Piracicaba – SP.

Marcelo Loureiro Garcia

UNESP, Rio Claro – SP.

Rio Claro, SP 05 de outubro de 2012.

Conceito: Aprovada

## AGRADECIMENTOS

A seguir, meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Amauri Antonio Menegário pela orientação, ensinamentos, amizade e principalmente paciência.

A todos os funcionários do Centro de Estudos Ambientais da UNESP – Rio Claro, em especial as amigas Francisca Assis Mattioli Gonçalves, Eleni Nadai Malagutti e Amanda Lodovico Alcântara, pelas análises, ensinamentos e apoio.

A todos os amigos do Centro de Estudos Ambientais: Wellington, Ana Marta, Guilherme, Monizze, Thais, Laís em especial a Lauren, Luiz Augusto e Alfredo pelo apoio, sugestões, conhecimento e incentivo.

Aos colegas do Centro de Energia Nuclear - CENA José e Eduardo pela colaboração e discussões científicas essenciais para esse trabalho.

Aos funcionários do Instituto Nacional de Pesquisas Amazônica – INPA, em especial à Maria Socorro e Márcio pela colaboração no trabalho de campo.

A secretária Rosângela, os colegas do programa de Geociências e Meio Ambiente e os funcionários da biblioteca da UNESP de Rio Claro pela ajuda e atenção.

A minha mãe Silvania por toda sua dedicação e exemplo.

Ao Adriano pelo companheirismo, infinita paciência, carinho e compreensão.

Também a todos os amigos e familiares que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

## **RESUMO**

Neste trabalho foi desenvolvido um método para determinação da fração lábil de mercúrio (II) em águas fluviais com o uso da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT). Nesse contexto, alguns materiais não comumente utilizados na técnica foram investigados, a membrana P 81 como meio ligante e o gel de agarose como meio difusivo. Esses materiais foram avaliados em relação aos principais parâmetros interferentes na técnica de DGT, pH, força iônica, temperatura, presença de metais e substâncias complexantes. Em seguida, foram feitas aplicações *in situ* nos rios: Negro e Solimões – AM e Ribeirão Claro – SP. Os resultados indicaram que para valores de pH entre 3,5 – 8,5 e força iônica entre 0,5 e 100 mmol L<sup>-1</sup>, normalmente encontrados em águas naturais, o método pode ser utilizado. Os metais Ca, Mg, Fe, Zn, Mn e Cu, não interferiram na quantificação de mercúrio pela membrana P 81. A concentração lábil de mercúrio encontrada no rio Negro foi de  $13 \pm 1,4 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ . A concentração lábil de mercúrio no rio Solimões ficou abaixo do limite de detecção, quanto ao Ribeirão Claro na imersão realizada no período seco a concentração lábil de mercúrio foi de  $1,8 \pm 0,71 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$  e na imersão realizada no período chuvoso foi de  $0,621 \pm 0,024 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ . Esses valores lábeis foram menores que os encontrados para concentração dissolvida de Hg nos rios estudados. Os dispositivos preparados com os materiais avaliados são de fácil manipulação, obtiveram bom desempenho diante dos principais interferentes da técnica e devido à capacidade de pré-concentração do sistema DGT, podem ser utilizados para medições de mercúrio em água de rio, mesmo para baixas concentrações de mercúrio.

Palavras Chave: Lábil, Mercúrio, DGT.

## ***ABSTRACT***

A method for the determination of labile fraction of mercury in river waters by applying diffusive gradients in thin films technique (DGT), was developed in this work. An unconventionally used P81 cationic membrane and agarose gel (as binding and diffusive layers respectively) were evaluated against the main DGT technique parameters such as pH, ionic strength, temperature, potentially interfering metals and complexing substances. Then, the *in situ* immersions were done in the Negro and Solimões rivers – AM, and Ribeirão Claro river – SP. The results indicated that for pH values between 3.5 – 8.5 and ionic strength between 0.5 and 100 mmol L<sup>-1</sup>, normally found in natural waters, the method can be used. The metals Ca, Mg, Fe, Zn, Mn and Cu did not interfere in the measurements of mercury by P 81 membrane. The labile concentration of mercury found in Negro river was  $13 \pm 1.4 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ , while in the Solimões river was lower than the detection limit. In the Ribeirão Claro river, immersions at dry and rain season were carried out, and the labile concentrations found were  $1.8 \pm 0.71 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$  and  $0.621 \pm 0.024 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$  respectively. Those labile values were smaller than the dissolved concentration of Hg in those three studied rivers. The DGT devices arranged with P 81 membrane and agarose gel are easily handled, and they also present a good performance in relation of the main interferences of DGT technique. Furthermore, due to its pre-concentration ability it can be applied to measure mercury in river waters, even at low concentrations.

Keys Words: Labile. Mercury. DGT

## *Lista de Figuras*

Figura 1. Representação do ciclo global de mercúrio (Fonte: World Health Organization (WHO), 1990 - modificado). .....	19
Figura 2 Bacia Amazônica e seus principais afluentes (Fonte: Paiva, 2009). .....	27
Figura 3. Rede hidrográfica da bacia do Corumbataí em destaque os rios Corumbataí, Passa Cinco e Ribeirão Claro (Fonte: IPEF, 2002). .....	31
Figura 4. Dispositivos DGT, base e anel de polipropileno (Fonte: Autor, 2010). Esquema de um sistema DGT montados com os dispositivos de polipropileno e os materiais aplicados na técnica (Fonte: Manual Técnico de Informações – DGT Research Ltd). .....	34
Figura 5. Esquema de um dispositivo DGT em contato com a solução na qual foi imerso, ilustra o gradiente de concentração (Fonte: Manual Técnico de Informações – DGT Research Ltd). .....	35
Figura 6. Da esquerda para a direita: Agarose 1,5% (m/v) depois de seccionados, membrana P 81, membrana filtro – acetato de celulose (Fonte: Autor, 2011). .....	41
Figura 7. Câmara de difusão em acrílico utilizada no procedimento (Fonte: TONELLO, 2009). .....	44
Figura 8. Experimento de imersão para cálculo do coeficiente de difusão e montagem do experimento com os dispositivos presos ao suporte de acrílico (Fonte: Autor, 2011). .....	46
Figura 9. Indica o ponto de coleta de amostras e imersão dos dispositivos DGT, Ribeirão Claro – SP (Fonte: Google Earth, data da imagem 6/13/2007, altitude do ponto de visão 14,77 km). .....	50
Figura 10. Procedimento de coleta de amostra filtrada para análise da fração dissolvida, ao lado dispositivos DGT imersos no Ribeirão Claro, SP (Fonte: Autor, 2011). .....	50
Figura 11. Ilustra os pontos de amostragem do rio Negro e rio Solimões (Fonte: Google Earth, data da imagem 7/2007, altitude do ponto de visão 90,33 km - imagem NASA). .....	51
Figura 12. Local de imersão dos dispositivos DGT em destaque – rio Negro, AM (Fonte: Autor, 2011). .....	52
Figura 13. Local de imersão dos dispositivos DGT em destaque – rio Solimões, AM (Fonte: Autor, 2011). .....	52
Figura 14. Apresenta a relação das massas de Hg pelo tempo (pH = 5, T = 25 °C, força iônica = 0,05 mol L <sup>-1</sup> ). .....	57
Figura 15. Apresenta a relação em das massas de Hg em relação ao tempo (pH = 5, T = 23 °C, força iônica = 0,05 mol L <sup>-1</sup> ) .....	59
Figura 16. Apresenta a relação [DGT]/[solução] diante da variação de pH. ....	60

Figura 17. Relação da concentração obtida pela DGT em relação da solução (pH = 5,5; temperatura = 23 °C e força iônica de 0,0005 – 0,005 – 0,05 – 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	61
Figura 18. Apresenta os valores das concentrações total, dissolvida e lábil nos rios Negro e Solimões, AM.....	70

### *Lista de Quadro e Tabelas*

Quadro 1. Teores médios de mercúrio em rochas, minerais, solos e água.....	20
Tabela 1. Seletividade da resina Chelex 100 para cátions divalentes .....	24
Tabela 2. Capacidade de ligação da membrana P 81 para vários íons metálicos.....	25
Tabela 3. Fator de Eluição para mercúrio (II) na membrana P 81 .....	56
Tabela 4. Massas ( $\eta$ g) acumuladas em relação ao tempo de imersão (s). .....	58
Tabela 5. Apresenta os valores encontrados na avaliação de interferência de metais.....	63
Tabela 6. Massa retida, relação da concentração de Hg determinada pela DGT e Hg na solução (pH = 5,5; força iônica = 0,05 NaNO <sub>3</sub> mol L <sup>-1</sup> ). .....	64
Tabela 7. Concentração total e lábil de Hg na solução e força iônica.....	65
Tabela 8. Valores médios de pH, força iônica e temperatura obtidos em campo no início e fim da imersão dos dispositivos DGT.....	67
Tabela 9. Valores da concentração total, dissolvida e lábil.....	67
Tabela 10. Valores médios de pH, força iônica e temperatura obtidos em campo no início e fim da imersão dos dispositivos DGT. ....	69

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVO .....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1 Recursos Hídricos .....	14
3.2 Metais presentes no ambiente .....	15
3.3 Mercúrio .....	16
3.4 A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) .....	23
3.5 Local de Aplicação .....	26
4.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	33
4.1 Lei de Fick.....	33
4.2 Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) .....	33
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	38
5.1 Equipamentos e reagentes .....	38
5.2 Preparo do agente difusivo.....	39
5.3 Preparo do agente ligante .....	40
5.4 Preparo da membrana de acetato de celulose (filtro) .....	40
5.6 Capacidade de ligação da membrana P 81.....	42
5.7 Montagem dos dispositivos DGT .....	43
5.8 Cálculo do coeficiente de difusão.....	43
5.9 Efeito do potencial Hidrogeniônico (pH) na capacidade de ligação da membrana P 81.....	47
5.10 Efeito da Força Iônica na capacidade de ligação da membrana P 81. ....	47
5.11 Interferência de metais na determinação de mercúrio .....	47
5.12 Comparação entre os ligantes membrana P 81 e resina Chelex 100.....	48
5.13 Imersões em laboratório de dispositivos DGT em amostras de águas fluviais. ....	48
5.14 Imersão em amostra de água coletada no Ribeirão Claro – bacia do Rio Corumbataí, SP.....	49
5.15 Procedimento de imersão <i>in situ</i> Ribeirão Claro - bacia do Rio Corumbataí, SP. ....	49
5.16 Imersão <i>in situ</i> rio Negro e rio Solimões, sub-bacia do Rio Negro, AM. ....	51
5.17 Determinações de Hg por espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor a frio.....	52

5.18	Correlação para medidas feitas em diferentes temperaturas .....	53
5.19	Análise da fração lábil, teor total e dissolvido de Hg .....	54
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
6.1	Géis de agarose (agente difusivo).....	55
6.2	Membrana P 81 (agente ligante) e membrana de acetato de celulose (filtro) .....	55
6.3	Fator de eluição .....	55
6.4	Capacidade de ligação da membrana P 81 .....	56
6.5	Coefficiente de difusão .....	57
6.6	Efeito do potencial Hidrogeniônico (pH) capacidade de ligação da membrana P 81.....	60
6.7	Efeito força iônica na capacidade de ligação da membrana P 81. ....	61
6.8	Efeito interferência de metais .....	62
6.9	Comparação entre os ligantes P 81 e Chelex 100 .....	63
6.10	Imersão em amostra de água coletada Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí, SP.....	65
6.11	Imersão <i>in situ</i> Ribeirão Claro - bacia do rio Corumbataí, SP.....	67
6.12	Imersão <i>in situ</i> rio Negro e rio Solimões, sub-bacia do Rio Negro, AM. ....	69
7.	CONCLUSÕES .....	70
8.	REFERÊNCIAS .....	72

## **1. INTRODUÇÃO**

A água é um recurso renovável, porém suas reservas hídricas não são ilimitadas. A quantidade de água é invariável, mas sua forma, a duração dos ciclos que ela é levada a seguir bem como sua qualidade pode ser afetada.

As pressões sobre os usos dos recursos hídricos provêm de dois grandes problemas que são o crescimento das populações humanas e o grau de urbanização e aumento das necessidades para irrigação, e produção de alimentos. O cenário de escassez se deve não apenas à irregularidade na distribuição da água e ao aumento das demandas, mas também a degradação da qualidade da água que aumentou em níveis alarmantes.

Os metais são naturalmente incorporados aos sistemas aquáticos através de processos geoquímicos no intemperismo. No entanto com o crescimento populacional e conseqüentemente a industrialização é possível verificar inúmeras alterações ambientais nos ecossistemas aquáticos, pois esses são o destino de muitos produtos poluentes.

Quando imprópriamente manuseados e depositados, os despejos industriais afetam a saúde humana e a ambiental. A exposição humana a despejos industriais pode acarretar inúmeros efeitos à saúde (MORAES e JORDÃO, 2002).

Atualmente, grandes centros urbanos, industriais e áreas de desenvolvimento agrícola com grande uso de adubos químicos e agrotóxicos já enfrentam a falta de qualidade da água, o que pode gerar graves problemas de saúde pública. O Brasil é considerado o país com maior disponibilidade hídrica em rios do mundo. Porém, a poluição e o uso inadequado comprometem esse recurso em várias regiões do país.

Os padrões de qualidade de água referem-se a um determinado número de parâmetros capazes de refletir, direta ou indiretamente, a presença efetiva ou potencial de algumas substâncias ou microorganismos que possam comprometer essa qualidade, assim os impactos sobre a biota, decorrentes das atividades antrópicas em diferentes bacias hidrográficas são avaliadas. Dentre esses impactos estão os efeitos da poluição, contaminação e introdução de substâncias tóxicas no ambiente aquático (TUNDISI et al., 1999, apud TOMAZELLI, 2003).

Os fatores responsáveis pelas alterações na qualidade de água podem ser decorrentes de contaminações por substâncias químicas orgânicas e inorgânicas provenientes de várias fontes artificiais ou antrópicas. Essas fontes podem ser de origem pontual como

lançamentos de esgotos urbanos e industriais; ou difusa como utilização de pesticidas na agricultura e queima de combustíveis fósseis (TOMAZELLI, 2003).

Dentre os contaminantes do meio aquático, destacam-se os metais pesados.

De acordo com Duffus (2002) o termo “metal pesado” é frequentemente usado com conotação de poluição e toxicidade. Porém essa é a mais insatisfatória das conotações, pois “pesado” é convencionalmente aplicado para indicar alta densidade. O conhecimento da densidade contribui pouco para avaliar os efeitos biológicos.

Diante do exposto, nesse trabalho o termo metal será usado para indicar metais com potencial toxicológico.

Segundo Baird (2002) os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos, por não serem degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade.

Os metais, quando na forma solúvel ou catiônica, podem entrar na cadeia alimentar humana e de outros animais ao serem absorvidos primariamente por plantas e microorganismos. A maioria dos metais em pequenas concentrações é necessária ao metabolismo dos seres vivos. Exemplo de nutrientes: macronutrientes primários: nitrogênio, fósforo e potássio; macronutrientes secundários, cálcio, magnésio, e enxofre, são macronutrientes essenciais para as plantas, ou seja, essas os absorvem do solo em razoável quantidade. Alguns metais em concentrações maiores podem ser tóxicos como o cobre, boro, cloro, cobalto, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco que fazem parte da lista dos metais considerados micronutrientes, necessários em pequenas concentrações, porém tóxicos em concentrações maiores (NUVOLARI et al., 2003; RAIJ, 2011).

Segundo Bonotto e Silveira (2009) dentre os poluentes metálicos, o mercúrio se destaca por ser um dos poucos metais que já causou morte humana devido à ingestão por comida contaminada.

O mercúrio depositado em solos e ambientes aquáticos, em determinadas condições anaeróbicas, pode-se transformar em compostos organometálicos, como o metil e o dimetilmercúrio.

A poluição das águas por mercúrio está associada especialmente à possibilidade de metilação no ambiente e à complexação com compostos orgânicos dissolvidos que possibilita a manutenção de concentrações relativamente elevadas na coluna d'água e acesso preferencial à biota (BAIRD, 2002; LACERDA e MALM, 2008).

Os efeitos biológicos dos metais não estão necessariamente relacionados à concentração total, mas sim à atividade dos íons livres. A simples determinação do teor total é

um meio impreciso de quantificar o potencial de risco ao ambiente e à saúde humana, é necessário o conhecimento da fração disponível desse metal no meio. Porém, essa fração pode estar presente no meio aquático em concentrações extremamente baixas o que dificulta sua determinação por técnicas analíticas (FORSBERG et al., 2006; ALFARO-DE LA TORRE et al., 2000).

As técnicas de amostragem passiva têm-se demonstrado muito promissoras como ferramentas para medir as concentrações de uma variedade de espécies. Essas técnicas permitem a coleta *in situ* do poluente sem alterar a amostra coletada e o ambiente amostrado. De acordo com o amostrador a massa acumulada dos poluentes que pode indicar tanto a concentração em que o dispositivo está em equilíbrio quanto à concentração média em relação ao tempo em que o amostrador foi exposto (VRANA et al., 2005).

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) é uma dessas técnicas de amostragem *in situ* que permite medir a fração lábil de espécies de metais em sistemas aquáticos, fluxo de metais em sedimentos e solos. O princípio da técnica é baseado na difusão das espécies dissolvidas através de um material poroso e consequente acúmulo em uma resina de troca iônica. Uma das principais vantagens da DGT é que ela fornece os valores da concentração média temporal do metal no sistema aquoso, e não apenas no momento da coleta (CLARISSE e HINTELMANN, 2006; ZHANG e DAVISON, 1995).

Os géis convencionais formados por acrilamida e/ou compostos de acrilamida (poliacrilamida) comumente utilizados na técnica de DGT não apresentam bom desempenho para serem utilizados como fase difusora para mercúrio. Os íons de Hg (II) são covalentemente ligados aos grupos de amida presentes nesses géis, o que impede a interpretação de resultados reais. A fase ligante varia conforme a espécie de interesse e deve apresentar boa capacidade de ligação com o analito. Portanto, para a aplicação da técnica DGT é preciso conhecer o comportamento dos materiais em relação aos analitos. Diante do exposto, esse trabalho teve como propósito aplicar a técnica de DGT para determinação de mercúrio em água. Para isso, foi necessário o desenvolvimento de um método analítico e materiais não usualmente utilizados na técnica foram avaliados, como a membrana P 81 e a agarose.

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia baseada na técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para determinação da fração lábil de mercúrio (II) em águas fluviais.

Os objetivos específicos do trabalho podem ser relacionados como se segue:

✓ Avaliar a capacidade de troca catiônica da membrana P 81 como fase de ligação para mercúrio (II).

✓ Analisar o desempenho do sistema membrana P 81 e agarose para determinação de mercúrio (II) em águas fluviais.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### *3.1 Recursos Hídricos*

A água na superfície terrestre e abaixo dela circula entre os diversos reservatórios: dos oceanos, da atmosfera e dos continentes. O movimento cíclico da água do oceano para a atmosfera pela evaporação, de volta para a superfície por meio da chuva e, então para os rios e aquíferos por meio do escoamento superficial, retornando aos oceanos é o ciclo hidrológico (PRESS et al., 2006).

Embora a quantidade de água no mundo seja constante (o fluxo de um reservatório para outro pode variar), a medida que as populações e as atividades econômicas crescem, muitos países atingem rapidamente condições de escassez de água ou se defrontam com limites para o desenvolvimento econômico. Segundo a UNICEF (Fundo das Nações Unidas para a Infância), menos da metade da população mundial tem acesso à água potável. A demanda pela água potável aumenta rapidamente, 70-80% são exigidos para a irrigação, menos de 20% para a indústria, e apenas 6% para o consumo doméstico (CETESB, 2011; PRESS et al., 2006).

Em menos de um século, a população mundial multiplicou-se por três e o consumo de água por seis. Segundo Lepargner (2004) apud Morais (2010) a partir de 2030, a demanda por água pode ultrapassar a oferta. Esse quadro torna-se mais grave quando se percebe a constante degradação da qualidade das águas em nosso planeta.

Dentre os problemas mais graves que afetam a qualidade da água de rios e lagos encontram-se: os esgotos domésticos tratados de forma inadequada; o controle inadequado de efluentes industriais, que constituem, indiscutivelmente, a maior fonte antrópica de compostos químicos lançados nos corpos d'água, além da perda e destruição das bacias de captação; a localização errônea das unidades industriais e o desmatamento.

Os contaminantes metálicos contidos nos resíduos industriais, esgotos domésticos e resíduos sólidos representam os principais e os mais perigosos poluentes responsáveis pela degradação da qualidade de água, pois ao contrário da maioria dos poluentes, não são eliminados do meio aquático por processos naturais. Esses metais são introduzidos no ambiente aquático diretamente e distribuem-se em cada compartimento: coluna d'água, material em suspensão e nos sedimentos de fundo (GIBBS, 1977; SALOMONS & FORSTNER, 1984; FORSTNER & WITTMAN, 1983, apud PINTO et al., 2009).

Segundo Campos e Viel (2002) os metais estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquáticos. Os organismos aquáticos tendem a acumular metais e contaminantes orgânicos em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação.

Muitas pesquisas focam seu interesse na quantificação de poluição por metais em bacias hidrográficas, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas. Esses estudos demonstram a importância da análise histórica das concentrações de metais nas águas superficiais. Possibilita com isso, a modelagem de emissões e deposições ocorridas o que favorece estratégias de controle (YABE e OLIVEIRA, 1998).

### ***3.2 Metais presentes no ambiente***

O termo metal refere-se a uma classe de elementos químicos. Ocorrem no ambiente aquático em diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos. Os locais finais de fixação dos metais são os solos e os

sedimentos ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas (BAIRD, 2002; AGUIAR et al., 2002).

A interconversão entre as diferentes formas dos metais é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica. Portanto, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação (MEYNBURG et al., 1995 apud AGUIAR et al., 2002).

Dessa forma, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde obrigatoriamente às verdadeiras proporções de contaminação. Portanto, o conhecimento da espécie e sua fração disponível são relevantes para caracterizar a toxicidade do metal, sua mobilidade entre os diferentes compartimentos ambientais e as propostas de remediação no caso de contaminação (AGUIAR et al., 2002; PESAVENTO et al., 2009).

Segundo Baird (2002) a toxicidade dos metais depende em grande parte da forma química deste elemento, isto é, sua especiação. Para alguns metais como o mercúrio, a forma mais tóxica é a que possui grupos alquila ligados ao metal, dado que muito de tais compostos são solúveis em tecido animal e podem atravessar as membranas biológicas.

A exposição ambiental ao Hg via cadeia alimentar, principalmente para consumidores de nível trófico superior, incluindo-se o homem, é significativamente maior, uma vez que este metal apresenta alta toxicidade e capacidade de sofrer biomagnificação ao longo das cadeias tróficas (KEHIRG et al., 2011).

### **3.3 Mercúrio**

#### *3.3.1. O elemento mercúrio*

O mercúrio é um elemento encontrado naturalmente no ar, água e solo. Possui uma coloração prateada e é o único metal líquido a temperatura ambiente (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997).

Existe em várias formas, elementar ou mercúrio metálico, compostos inorgânicos e compostos orgânicos. O Hg inorgânico possui três estados de oxidação: 0, 1 e 2. O Hg<sup>0</sup> é o mercúrio metálico. O mercúrio apresenta duas formas de ligações o Hg<sup>+</sup>, como no cloreto mercurioso (Cl-Hg-Hg-Cl). Valências maiores do que 2 não podem ser encontradas, devido á

simetria no orbital d, contudo complexos bivalentes podem ser formados quando dois elétrons são utilizados na ligação (NEHMI, 1995, apud BONOTTO e SILVEIRA, 2009).

Alguns parâmetros físicos relacionados ao mercúrio: peso atômico = 200,59; ponto de fusão = - 38,9 °C; ponto de ebulição = 356,9 °C; densidade á 20 °C = 13,5 g. cm<sup>-3</sup>; pressão de vapor a 20 °C = 1,2 µm Hg (BONOTTO e SILVEIRA, 2009).

O Hg ocorre em concentrações relativamente baixas na crosta terrestre (0,5 mg kg<sup>-1</sup>), é comumente associado aos depósitos epitermais pré cambrianos (Zn-Pb-Cu) os quais contém o elemento em baixas concentrações (BUDAVARI et al., 1989, apud TOMAZELLI, 2003; MITRA, 1986, apud BONOTTO e SILVEIRA, 2009).

Segundo Saukov (1946) apud Bonotto e Silveira (2009) os depósitos de mercúrio são geneticamente associados com a diminuição da intensidade das condições magmáticas durante a formação das rochas ígneas.

O mercúrio é emitido por processos naturais e antrópicos. As erupções vulcânicas constituem a primeira fonte de Hg para o ambiente, assim como a alteração das rochas, principalmente em zonas de contato de placas tectônicas, em zonas de subducção, falhamentos, erupções vulcânicas onde as rochas formadas possuem um teor maior de mercúrio e cujas regiões são conhecidas como cinturões mercuríferos (JONASSON e BOYLE, 1972, apud DINIZ, 2010). Depois de depositado, grande parte do mercúrio se volatiliza e se distribui de forma difusa no continente e oceanos. O aporte antrópico ocorre através de indústrias que queimam combustíveis fósseis, produção eletrolítica de cloro-soda, produção de acetaldeído, incineradores de resíduos, polpa de papel, tintas, pesticidas, fungicidas, lâmpadas de vapor de mercúrio, baterias, produtos odontológicos, amalgamação de mercúrio em extração de ouro, entre outros (MICARONI et al., 2000).

O garimpo de ouro responde por cerca de 30% das emissões totais de Hg para a atmosfera (cerca de 20 t ano<sup>-1</sup>), seguido pela indústria de cloro-soda que emite aproximadamente 17 t ano<sup>-1</sup> (25%). Essas fontes, garimpo de ouro e indústria de cloro-soda, usam o Hg como fator integrante de seus processos de produção. Portanto, tornam-se relativamente fáceis de monitorar e mesmo de substituir o Hg em seu processo e/ou recuperar parte significativa do Hg empregado para reutilização e/ou comercialização. No Brasil, nos últimos anos, substituição das células de Hg na indústria de cloro-soda por tecnologias limpas e a diminuição da atividade garimpeira, bem como a introdução de retortas e capelas no processo de purificação do ouro, resultaram em um decréscimo significativo das emissões em mais de 50% (LACERDA et al., 2007).

### 3.3.2 Distribuição e Transformações Químicas

Devido a suas propriedades físico-químicas o mercúrio no meio ambiente pode se distribuir através de vários compartimentos: atmosfera, litosfera, hidrosfera e biosfera. Durante esse processo altera sua forma e espécie, a maior parte do mercúrio encontrado na água, sedimento, solo e na biota está na forma de sais de mercúrio inorgânico ou compostos organomercuriais (AZEVEDO, 1993; ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997).

Os organomercuriais são definidos pela presença de ligações covalentes de carbono com mercúrio (C-Hg). Esses compostos são encontrados principalmente no solo e na água, são do tipo  $R_2Hg$  e  $RHgX$ , onde X representa átomos ou grupos como cloro, bromo, iodo, cianeto e hidroxila, e R representa um agrupamento orgânico, como o radical metila  $CH_3$ . Os compostos organomercuriais são, em sua maioria, representados pelo metilmercúrio, que é a espécie mais tóxica do mercúrio, sendo facilmente incorporada pela biota. (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1997; ALEXANDRE, 2006). A ligação carbono-mercúrio é quimicamente estável, não sendo rompida em água e nem por ácidos ou bases fracas (ALEXANDRE, 2006).

Existe um ciclo biogeoquímico genérico no qual o metilmercúrio e os compostos de  $Hg^{2+}$ , dimetilmercúrio e  $Hg^0$  são interconvertidos nos sistemas atmosféricos, aquáticos e terrestres. Uma pequena porção do  $Hg^0$  que atinge a atmosfera é convertida em espécies solúveis em água (provavelmente  $Hg^{2+}$ ), as quais podem ser retornar para a atmosfera como  $Hg^0$ , através da deposição em solo ou troca na interface ar/água (MICARONI et al., 2000).

Segundo Micaroni et al. (2000) nesse ciclo ocorre a retenção do  $Hg^0$  na atmosfera por períodos longos; conseqüentemente, este composto pode ser transportado através de grandes distâncias.

A conversão entre as diferentes espécies do mercúrio é a base do complexo padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais e de seu enriquecimento biológico (ALEXANDRE, 2006).

O ciclo global do mercúrio esta apresentado na Figura 1.

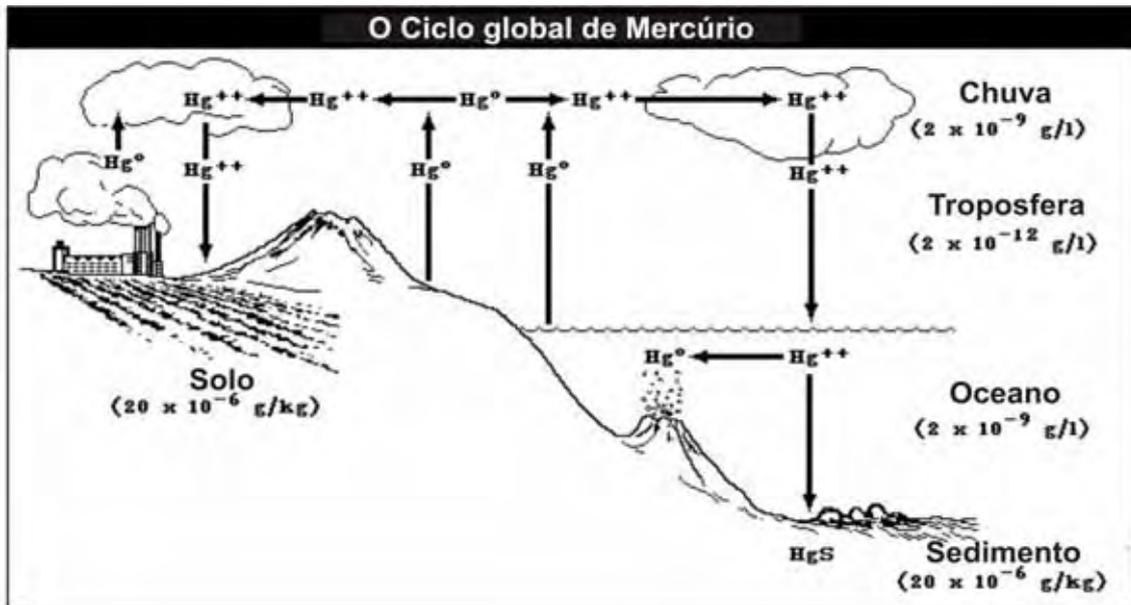


Figura 1. Representação do ciclo global de mercúrio (Fonte: World Health Organization (WHO), 1990 - modificado).

### 3.3.4 Mercúrio no ambiente

A concentração de mercúrio total na água é tão baixa que a acuracidade da análise é limitada. Valores para água de chuva estão entre  $5\text{-}100 \text{ ng L}^{-1}$ , mas valores inferiores como  $1 \text{ ng L}^{-1}$  já foram encontrados (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1990).

A especiação química do mercúrio em água não está completamente definida. O mercúrio em águas oceânicas é encontrado principalmente na forma de  $Hg^{2+}$  complexado com íons cloretos. A especiação nas águas de rio é pouco estudada (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1990).

Alguns valores representativos para mercúrio total dissolvido são: águas oceânicas  $0,5\text{-}3 \text{ ng L}^{-1}$ , águas costeiras  $2\text{-}15 \text{ ng L}^{-1}$  e águas de rios e lagos  $1\text{-}3 \text{ ng L}^{-1}$  (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1990).

Os teores de mercúrio de tipos litológicos e de alguns compartimentos naturais podem ser observados no Quadro 1 (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL - CETEM, 1991).

Quadro 1. Teores médios de mercúrio em rochas, minerais, solos e água.

	<b>Faixa</b>	<b>Concentração (ppb)</b>
<i>Rochas Ígneas</i>		
Ultrabásica	7 – 250	168
Básica	5 – 84	28
Intermediária	20 – 200	66
Ácidas	7 – 200	62
Alcalinas	40 – 1400	450
<i>Rochas Sedimentares</i>		
Sedimentos recentes	10 – 2000	100
Arenitos e Conglomerados	10 – 300	65
Folhelhos e argilitos	5 – 300	57
Folhelhos e carbonáceos	100 – 3250	437
Calcário	40 – 220	40
Fosfatos	-	120
<i>Rochas Metamórficas</i>		
Quartzitos e anfibolitos	30 – 90	50
Xistos	10 – 1000	100
Gnaisses	25 – 100	50
Mármore	10 – 100	50
<i>Minerais Energéticos</i>		
Turfas	60 – 300	-
Carvões	10 – 8530	-
Carvões em bacias mercuriais	20 – 300000	-
Petróleo	20 – 2000	-
Gás natural	1 – 3	-
Hidrocarboneto sólido	2000 – 900000	-
<i>Solos</i>		
Horizonte A (húmico)	200 – 1860	480
Horizonte B	140 – 605	275
Horizonte C	150 – 554	263
<i>Águas</i>		
Chuvas, neve	0,01 – 0,48	0,02

	<b>Faixa</b>	<b>Concentração (ppb)</b>
Rio, Lagos	0,01 – 0,1	0,03
Rios próximos a jazidas de Hg	0,5 – 100	-
Águas de minas de carvão	1 – 10	-
Oceanos e mares	0,005 – 5	0,1
Águas subterrâneas	0,01 – 0,01	0,05
Águas sub. em minas de sulfeto	1 – 1000	-
Águas marinhas costeiras	2 – 15	-

Fonte: Centro de Tecnologia Mineral, 1991.

### 3.3.5 Biotransformação

As transformações das espécies inorgânicas de mercúrio para as formas metiladas são etapas importantes quando se deseja avaliar a contaminação do ambiente. Essas transformações ocorrem sob duas condições, uma anaeróbica outra aeróbica e é influenciada por variáveis ambientais, tais como temperatura, concentração de bactérias presentes, pH, tipo de solo ou sedimento e condições de oxi-redução (MICARONI et al., 2000; AZEVEDO, 1993).

A metilação pode ocorrer por dois mecanismos principais: biológico por microorganismos e fungos, no qual o mercúrio inorgânico é metilado por uma coenzima que contém um átomo de cobalto, a cobalamina (um análogo de vitamina B12), produzida por bactérias metanogênicas num ambiente moderadamente redutor, e mecanismo químico ou abiótico, pode ocorrer por três caminhos principais: Via reação de transmetilação se outros compostos do metal metilado, tais como estanho ou espécies de  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$  estiverem presentes; por meio da radiação ultravioleta na presença destes ou outros compostos orgânicos doadores do grupo metila; por reação com os ácidos fúlvicos e húmicos, doadores do grupo metila ou ainda em uma mistura de acetaldeído,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{NaCl}$  (BISINOTI, 2002 e AZEVEDO, 1993).

Segundo Baird (2002) o processo de formação do dimetilmercúrio ocorre nos sedimentos de rios e lagos, especialmente em condições anaeróbicas. Devido a sua volatilidade, o dimetilmercúrio evapora-se da água com relativa rapidez, a menos que se transforme, sob condições ácidas, na forma monometílica.

Reações de desmetilação por via enzimática, pela ação de liases, podem ocorrer em certas bactérias, mas a decomposição do metilmercúrio também pode ocorrer abioticamente, sendo a decomposição fotolítica a principal via de decomposição abiótica. A

luz solar no comprimento de onda de 290-400 nm pode ser absorvida por muitos compostos orgânicos encontrados nas águas, incluindo ácidos húmicos e fúlvicos e proteínas, podendo transformar o metilmercúrio em  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Hg}^0$  ou o  $\text{Hg}^{2+}$  em  $\text{Hg}^0$  (BISINOTI e JARDIM, 2004; ALEXANDRE, 2006).

Esta interconversão, metilação-desmetilação, pode estabelecer um sistema dinâmico de reações competitivas que provocam um equilíbrio entre as concentrações das espécies orgânicas e inorgânicas do mercúrio (BISINOTI e JARDIM, 2004).

O metilmercúrio não se liga fortemente com a matéria orgânica do sedimento como os íons  $\text{Hg}^{2+}$ . Portanto, o metilmercúrio pode ser dessorvido das partículas do sedimento numa proporção relativamente elevada. A taxa de remobilização influencia a bioacumulação nos organismos aquáticos. Isto significa que, em geral, concentrações muito baixas de metilmercúrio são encontradas em sedimentos, mesmo naqueles com altas concentrações de mercúrio inorgânico (NASCIMENTO e CHASIN, 2001, apud BISINOTI, 2002).

Segundo Baird (2002) em soluções aquosas neutras ou ácidas, a produção de metilmercúrio predomina sobre a de dimetilmercúrio. O metilmercúrio é mais tóxico que os sais de  $\text{Hg}^{2+}$ , porque é solúvel no tecido dos animais. O próprio íon mercúrico,  $\text{Hg}^{2+}$ , não é prontamente transportado através das membranas biológicas.

### *3.3.6 Bioacumulação e Biomagnificação*

Segundo Voutsas et al. (2000) bioacumulação é a soma dos processos de bioconcentração e biomagnificação. O processo de bioconcentração causa um aumento da concentração química em um organismo aquático, comparada com a de água, devido à absorção de produtos químicos pela absorção de água apenas, que pode ocorrer através da superfície respiratória e/ou da pele. Os poluentes também entram na biota ao longo da cadeia alimentar através da dieta de captação, que é referido como biomagnificação

A mudança de mercúrio da espécie inorgânica para orgânica é o primeiro passo para a bioacumulação aquática. Uma vez formado, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar através da rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática devido à biomagnificação (MICARONI et al., 2000). A toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central (MICARONI et al., 2000).

### ***3.4 A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)***

Desde a primeira publicação descrevendo o uso da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) feita por Davison e Zhang (1994), vários trabalhos com novas abordagens para a utilização da técnica DGT foram publicados nos últimos anos. Como exemplo, novos agentes ligantes, novos agentes difusivos, monitoramento e detecção da concentração de elementos traços em área estuarina, avaliação de riscos ambientais em emissário de rejeitos marinhos.

Em 1995 um dos primeiros trabalhos publicados por Zhang e Davison, os coeficientes de difusão dos íons Cu(II) e Cd(II) foram determinados em três tipos de géis. Um composto de poliacrilamida-agarose, um de agarose pura e um de poliacrilamida pura. Os resultados mostraram que não houve significativa diferença entre os coeficientes de difusão medidos nos géis e os coeficientes de difusão reportados para água.

Os géis convencionais utilizados na técnica de DGT acrilamida (e compostos de acrilamida) como agente difusivo e resina Chelex 100 como agente ligante, não apresentam resultados satisfatórios para determinação de alguns elementos.

A resina Chelex 100 foi avaliada como agente ligante da técnica de DGT para 55 elementos, sendo que desses, apenas 24 foram determinados quantitativamente de forma eficiente. Apesar de abrangente a resina Chelex 100 não apresentou desempenho satisfatório para a determinação de uma série de elementos como Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, B, Tl, P, S, As, Bi, Se, Si, Sn, Sb, Te, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Th e Ag (GARMO et al., 2003).

O fator de seletividade é a medida da afinidade de um material para um íon particular comparado com a afinidade de um íon de referência. Na Tabela 1 estão indicados os valores dos fatores de seletividade que resina Chelex 100 apresenta para cátions metálicos em relação a um cátion de referência, nesse caso o  $Zn^{2+}$ .

Tabela 1. Seletividade da resina Chelex 100 para cátions divalentes

Hg <sup>2+</sup>	1060	Fe <sup>2+</sup>	0,130
Cu <sup>2+</sup>	126	Mn <sup>2+</sup>	0,024
UO <sup>2+</sup>	5,70	Ba <sup>2+</sup>	0,016
Ni <sup>2+</sup>	4,40	Ca <sup>2+</sup>	0,013
Pb <sup>2+</sup>	3,88	Sr <sup>2+</sup>	0,013
Zn <sup>2+</sup>	1,00	Mg <sup>2+</sup>	0,009
Co <sup>2+</sup>	0,615	Na <sup>+</sup>	0,0000001
Cd <sup>2+</sup>	0,390		

Fonte: (Manual de Instruções Chelex 100 e Chelex 20 obtido de laboratórios Bio – Rad, 2000).

Conforme o Manual da Chelex 100 e Chelex 20, os valores reais da seletividade para qualquer íon metálico dependente do pH, força iônica, e da presença de outros complexos de formação de espécies presentes no sistema.

Conforme o Manual de Instruções Chelex 100 e Chelex 20 (2002) o Hg<sup>2+</sup> apresenta alta seletividade na presença de íons nitrato, porém na presença de íons cloreto, forma alguns complexos e com isso sua seletividade para a Chelex diminui.

Diante das limitações para determinação de alguns elementos pelos materiais convencionais utilizados na técnica, poliacrilamida (meio difusivo) e resina Chelex 100 (meio ligante) novos materiais foram avaliados para uso na técnica DGT.

Docekalova e Divis (2005) investigaram como meio difusivo para determinação de mercúrio, a agarose. Os íons de mercúrio fazem ligações covalentes com os grupos nitrogenados de amida presentes na poliacrilamida, o que faz desse gel insatisfatório para as medições de mercúrio. Os testes consistiram em determinar o coeficiente de difusão do mercúrio em um gel de agarose com o uso de duas resinas Chelex 100 e Spheron-Thiol. Os coeficientes foram calculados diretamente por imersão em uma solução de 100 µg L<sup>-1</sup> Hg, 0,01 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> e temperatura de 22,5 °C. Os valores encontrados foram (8,86 ± 0,11) x 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para Chelex 100 e (9,08 ± 0,13) x 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> para Spheron-Thiol. A agarose apresentou um bom desempenho para determinação de mercúrio. Nas águas dos rios não há apenas cátions e complexos inorgânicos de Hg(II), mas também complexos com ligantes naturais como ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, a resina Spheron-Thiol mede todas essas espécies de mercúrio, mesmo as mais estáveis que não são medidas pela Chelex 100 (DOCEKALOVA e DIVIS, 2005).

Divis et al. (2009) avaliaram a resina Duolite GT73 como fase ligante da técnica DGT e usaram para medições no rio Svitava – Brno, República Tcheca. Dispositivos montados com agarose e Duolite GT73 foram imersos nesse rio. A concentração de Hg medida pela DGT foi de  $62 \pm 11 \text{ ng L}^{-1}$ , valor esse menor que a fração dissolvida de Hg que é de  $94 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$ , o que indica que uma parte do Hg no rio está complexada pelo carbono orgânico dissolvido e não é medido pela DGT.

Larner e Seen (2005) avaliaram os papeis cromatográficos 1 Chr, 3 MM e 17 Chr como meios difusivos e como agente ligante a membrana de troca iônica de fosfato de celulose P 81 na técnica DGT. Os coeficientes de difusão de Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Ni e Mn foram determinados. Os materiais avaliados apresentaram-se robustos e fáceis de montar ideais para aplicação de monitoramento de rotina. Outra vantagem dos dispositivos DGT a base de papel é a satisfatória amostragem em águas de baixas forças iônicas. Não está claro de que maneira a força iônica interfere na difusão dos analitos no meio difusivo, nem como interage diferentemente em cada gel, porém nesse estudo os papeis cromatográficos tiveram um desempenho melhor para baixas forças iônicas do que o gel de poliacrilamida.

O papel P 81, membrana de troca iônica (membrana de celulose contendo o grupo fosfato) é um forte trocador catiônico. Foi investigada por Li et al. (2002) para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em águas naturais. No mesmo trabalho foi investigada a capacidade de ligação da membrana em relação a vários íons metálicos. Foi observado que a membrana P 81 possui capacidade de ligação maior para metais de transição do que para metais alcalinos e alcalinos terrosos. Foram observadas algumas vantagens em relação ao gel convencional como simples preparo, fácil manipulação e possível reutilização, além disso, segundo Almeida (2011) a membrana P 81 apresenta uniformidade dos sítios ligantes, ou seja, a retenção dos analito pela membrana P 81 não ocorre preferencialmente de um único lado. Essa uniformidade muitas vezes não é encontrada nos géis utilizados como meio ligantes.

A Tabela 2 mostra a capacidade de ligação da membrana P 81 para vários íons.

Tabela 2. Capacidade de ligação da membrana P 81 para vários íons metálicos.

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{k}^+$	$\text{Na}^+$
Capacidade ( $\mu\text{molcm}^{-2}$ )	0,88	0,88	0,86	0,82	0,35	0,20	0,20	0,071	0,069
Seletividade*	1,0	1,0	0,98	0,93	0,4	0,23	0,23	0,081	0,078

\*Seletividade baseada na capacidade de ligação para Cu (Fonte: Li et al., 2002).

O mesmo trabalho relatou o bom desempenho da membrana P 81 em valores de pH entre 4 e 9, valores normalmente encontrados em águas naturais.

### **3.5 Local de Aplicação**

#### *3.5.1 Rio Negro e Rio Solimões – bacia do rio Amazonas, AM.*

##### 3.5.1.1 Características Gerais

A Região Hidrográfica Amazônica é constituída pela bacia hidrográfica do rio Amazonas situada no território nacional, pelas bacias hidrográficas dos rios existentes na Ilha de Marajó, e bacias hidrográficas dos rios situados no Estado do Amapá que deságuam no Atlântico Norte, perfazendo um total de 3.870.000 km<sup>2</sup> (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA, 2011).

A bacia Amazônica é a maior bacia fluvial do mundo (Figura 2), abrange uma área superior a 6 milhões de km<sup>2</sup>, sua rede de drenagem passa por vários países da América do Sul; Peru, Colômbia, Equador, Venezuela, Guiana, Bolívia e Brasil. A maior parte dessa bacia é encontrada no Brasil, nos estados do Acre, Amazonas, Roraima, Rondônia, Mato Grosso, Pará e Amapá (PAIVA, 2009).

Segundo a Agência Nacional de Águas (2011) a contribuição média da bacia hidrográfica do rio Amazonas, em território brasileiro, é da ordem de 133.000 m<sup>3</sup>/s (73% do total do País). As sub-bacias dos rios Madeira, Tapajós e Negro requerem as maiores demandas pelo uso da água nessa região e correspondem ao uso para irrigação (39% da demanda total).

A região de Manaus está situada no contexto geológico da Bacia Paleozóica do Amazonas, localizada entre os escudos das Guianas, a norte, e do Brasil Central, ao sul (SILVA, 2005).

Segundo Silva (2005) o substrato da Bacia do Amazonas é composto por rochas granito – gnáissicas e vulcano-sedimentares da Província Amazônica Central.

As rochas sedimentares das formações Solimões, Içá e sedimentos quaternários são as unidades geológicas que influenciam diretamente a química das bacias de drenagem dos afluentes dos rios Solimões e Purus, embora haja uma forte influência dos sedimentos em suspensão em grande parte provenientes da erosão dos Andes (QUEIROZ et al., 2009).



médias mensais de 27,2 °C em março e 26 °C em julho, variando, portanto, apenas 1,2 °C (ZEIDEMANN et al., 2001).

O clima da região de conforme a classificação climática de Köeppen é do tipo Afi, o que corresponde ao clima tropical praticamente sem inverno com chuvas durante o ano todo com variedade climática indicando isotermia (RIBEIRO e ZAMBELLO, 2009).

### 3.5.1.3 Hidrologia

A rede de drenagem dessa região está representada pelos rios Negro, Solimões e Amazonas (SILVA, 2005).

A classificação das águas superficiais da Amazônia feita por Sioli (1950) baseia-se principalmente nas características ópticas, associadas às características químicas dos rios e sua área predominante de ocorrência, assim descrita: rios de águas brancas (ex: rio Amazonas), rios de águas pretas (ex: rio Negro) e rios de águas claras com exemplo do rio Tapajós (AZEVEDO, 2006).

As águas brancas caracterizam-se por transportar grandes quantidades de sólidos suspensos, principalmente cálcio e magnésio, que lhes conferem uma aparência lamacenta, amarelada ou ocre. Extremamente turva, sua visibilidade não ultrapassa meio metro de distância. Além da grande quantidade dos sólidos, elas contêm pouco material orgânico, o que as torna levemente alcalinas ou neutras, com valores de pH variando entre 6,2 e 7,2. As águas brancas originam-se em nascentes situadas nas encostas montanhosas dos Andes. As rochas andinas, relativamente novas na escala geológica, ricas em  $\text{Ca}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$ , o que as classificam como carbonatadas e desagregam-se facilmente, devido ao relevo e às condições climáticas da região. Suas partículas são modificadas, dissolvidas e carregadas pelas chuvas para os rios, que as transportam até a planície amazônica. Deslizamentos frequentes nas encostas andinas também levam aos rios grandes quantidades de solos (ZEIDEMANN et al., 2001 e QUEIROZ et al., 2009).

As águas claras têm origem em formações geológicas muito antigas, os Escudos das Guianas e do Brasil Central. O relevo na região, relativamente plano e regular, apresenta menores taxas de erosão. Por isso, as águas têm quantidades significativamente menores de material suspenso, conferindo-lhes um aspecto cristalino, com uma transparência que varia de 1,10 a 4,30 m. Diferentemente do aspecto lamacento das águas brancas, as águas claras variam de verde-claro a verde-oliva, como se observa nos rios Tapajós e Xingu originados no Escudo do Brasil Central (ZEIDEMANN et al., 2001).

Quimicamente, as águas claras são mais diversificadas, podendo variar de ácidas a levemente alcalinas com pH entre 4,5 e 7,8 (ZEIDEMANN et al., 2001).

As águas pretas, encontradas no Rio Negro e na maioria dos seus afluentes, apresenta, como o próprio nome indica, coloração escura, variando do marrom-café até o marrom-oliva, com uma transparência de 1,30 a 2,30 m, na sua grande maioria ácidas, com valores de pH entre 3,8 e 4,9. A elevada acidez deve-se à presença de grandes quantidades de substâncias orgânicas dissolvidas, provenientes da drenagem de solos arenosos cobertos por vegetação conhecida como campina, campinarana ou caatingas amazônicas (ZEIDEMANN et al., 2001).

Em regiões de relevo plano em baixas altitudes, com clima muito úmido, as chuvas constantes removem do solo as partículas minerais mais finas (argilas) juntamente com o material orgânico e formam solos arenosos, denominados podzóis. Esse processo, chamado podzolização, produz uma camada superficial de solo constituído basicamente de grãos de quartzo. É a areia branca. As regiões do médio e alto Rio Negro, com clima muito úmido e relevo plano, favorecem a gênese desses solos e por consequência a formação de águas pretas (ZEIDEMANN et al., 2001).

#### 3.5.1.4 Rede de drenagem

O rio Negro compreende um canal anastomosado com largura de até 20 km, caracterizado por extensos depósitos de barras longitudinais representadas pelo Arquipélago de Anavilhanas, com ilhas e margens fixadas pela densa vegetação. A margem direita é fortemente retilínea, enquanto que a esquerda apresenta recortes mais pronunciados do que a margem oposta (SILVA, 2005; TEIXEIRA et al., 2009).

O rio Negro possui 1.700 km de extensão, A bacia hidrográfica do Rio Negro drena uma área de aproximadamente 700.000 km<sup>2</sup> (PINTO et al., 2009). Possui o clima mais chuvoso da Bacia Amazônica, com valores anuais médios de chuva entre 2.000 e 2.200 mm, alcançando níveis maiores que 3.500 mm na região do alto Rio Negro.

O rio Negro possui uma concentração de matéria orgânica dissolvida (MOD) entre 600 – 900  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , enquanto outros tributários do Rio Amazônia apresenta entre 300 – 500  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de MOD, por essa razão as águas do Rio Negro são ácidas devido ao movimento de matéria orgânica derivada principalmente de extensas áreas de podzóicos hidromórficos da parte superior da bacia, aproximadamente 80% dessa matéria orgânica são de substâncias húmicas (OLIVEIRA et al., 2007).

Outra característica da bacia do rio Negro apresenta altos níveis de mercúrio no solo ( $170 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), o valor de background para regiões livres de anomalias é de  $45 \pm 3 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Diferente de outras regiões da Amazônia, a atividade de mineração de ouro na região foi baixa e há indicações que a ocorrência de mercúrio seja natural e a principal fonte de mercúrio no ambiente aquático seja a lixiviação no solo (SILVA et al., 2009).

O rio Amazonas, ou Solimões como é chamado antes da confluência com o rio Negro, na fronteira entre o Brasil e o Peru, possui cerca de  $991.000 \text{ km}^2$ , cerca de 10% da área total da bacia. No território brasileiro o rio Amazonas recebe a contribuição dos seus principais afluentes. Assim, a área total de contribuição na foz é cerca de 6 milhões de  $\text{km}^2$  e a vazão média igual a  $209.000 \text{ m}^3/\text{s}$  (PAIVA, 2009).

### *3.5.2 Ribeirão Claro – bacia do rio Corumbataí, SP.*

#### *3.5.2.1 Características Gerais*

O Ribeirão Claro é um dos principais afluentes do rio Corumbataí, nasce no município de Corumbataí, passa pelo distrito de Ajapi e a leste da área urbana de Rio Claro, desemboca no rio Corumbataí, próximo ao distrito de Assistência (Figura 3). É um importante recurso hídrico para o município de Rio Claro, pois é responsável pelo abastecimento de água da cidade. A montante da Estação de Tratamento de Água (ETA) percorre áreas agrícolas com pastagens e cultivo de cana de açúcar, onde se observa a presença de mata ciliar. A jusante da ETA suas águas tornam-se impróprias para o consumo devido ao despejo de esgoto urbano (CAPRI, 2006).

A área de drenagem do Ribeirão Claro corresponde aproximadamente a  $281,48 \text{ km}^2$  o que representa 16,50 % da bacia do rio Corumbataí (INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS - IPEF, 2002).

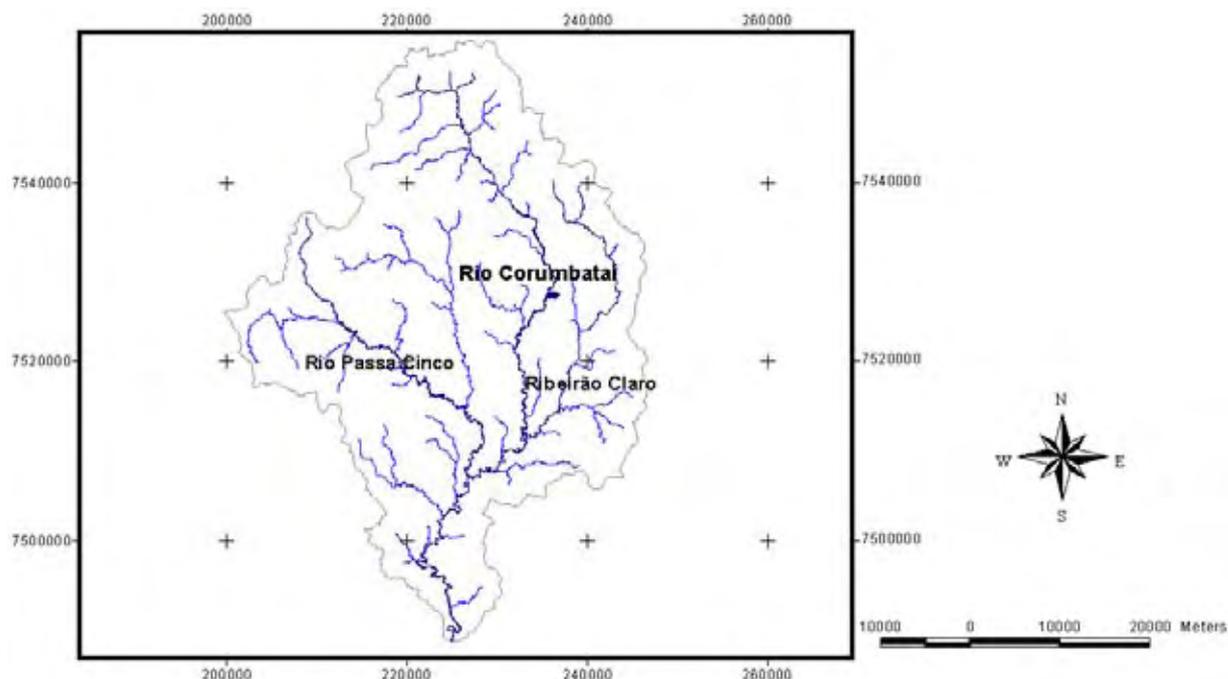


Figura 3. Rede hidrográfica da bacia do Corumbataí em destaque os rios Corumbataí, Passa Cinco e Ribeirão Claro (Fonte: IPEF, 2002).

A bacia hidrográfica do Ribeirão Claro ocupa uma área de 270 km<sup>2</sup>, estende-se das Cuestas Basálticas da Bacia Sedimentar do Paraná em direção a Depressão Periférica Paulista, e inclui a bacia sedimentar de Rio Claro. Abrange partes dos municípios de Araras, Corumbataí, Leme, Rio Claro e Santa Gertrudes. Localiza-se entre as altitudes 22° 36' S e 22° 16' S e as longitudes 46° 36' W e 47° 26' W.

A bacia do Ribeirão Claro encontra-se sobre rochas das formações geológicas: Corumbataí, Botucatu, Serra geral e Rio Claro, além de Depósitos Aluviais e Coluviais Quaternários. Nessa formação, predominam arenitos muito finos, siltitos, lamitos e folhetos (PINTO, 1993). São consideradas recentes, datada do período NeoCenozóico, com predomínio de depósitos da Formação Rio Claro sobre a Formação Corumbataí e outras formações, que tornam a área rica em jazigos fossilíferos e sítios arqueológicos de inestimável valor cultural e econômico (CUNHA, 2000).

Próximo a nascente do Ribeirão Claro encontra-se areias quartzosas profundas em pequena extensão; a sudeste encontram-se duas variedades de latossolos: vermelho escuro e roxo, sendo esse predominante na área. Sobre a formação Rio Claro na zona urbana, ocorre o latossolo vermelho amarelo. Solos podzólicos vermelho amarelo, estão distribuídos em toda em toda Depressão Periférica e na bacia, com profundidade de 1,5 a 2,5 metros, formados a partir de rochas originais, principalmente em relação a presença de siltitos da Formação

Corumbataí. A nordeste da área ocorrem solos litólicos com pequena espessura, inferiores a 30 cm. Solos hidromórficos estão restritos aos vales do Corumbataí e Ribeirão Claro, relacionados aos sedimentos aluvionares (CUNHA, 2000).

### 3.5.2.2 Características Climáticas

A bacia encontra-se em uma área de transição climática, porém o clima dominante apresenta maiores características tropicais do que sub-tropicais (MONTEIRO, 1966, apud PINTO, 1993).

Segundo a classificação de Köppen o clima é do tipo Cwa, ou seja, subtropical com inverno seco e verão chuvoso.

A temperatura média da bacia fica próxima dos 20,9 °C. A média dos meses mais frios (abril a setembro), também período mais seco, fica próxima de 17,1 °C e a média dos meses mais quentes e chuvosos de outubro a março pode atingir 23,7 °C. Para o município de Rio Claro a precipitação de outubro a março representa mais de 80% da precipitação anual. O mês de janeiro apresenta os mais elevados índices, superiores a 215 milímetros (MONTEIRO, 1966, apud PINTO, 1993; CUNHA, 2000).

### 3.5.2.3 Hidrologia

Segundo Zaine (1994) apud Cunha (2000) o sistema de relevo dominante é caracterizado pela Depressão Periférica. Compostos por colinas tabuliformes na região urbana e morrotes e interflúvios aplainados na região rural; as quais atuam diretamente sobre a dinâmica das águas, seja verticalmente por infiltração ou lateralmente por escoamento ou ainda indiretamente sobre a temperatura e radiações.

No médio curso, incorpora o Córrego Ibitinga e Santo Antônio que atravessa o Horto Florestal Navarro de Andrade e é represado ao lado do Museu dos Eucaliptos Navarro de Andrade, deságua nas proximidades da Estação de Captação e Abastecimento de Água, da cidade de Rio Claro. O Ribeirão Claro corta a Unidade de Conservação em sentido norte-sul, desaguando no Rio Corumbataí, apesar de sua importância no abastecimento de água para o município de Rio Claro, ocorrem diversos emissários de esgoto in natura diretamente no curso fluvial (JOINHAS, 2008).

No baixo curso apresenta dois grandes afluentes, o Córrego barreiro, que atravessa e abastece a cidade de Santa Gertrudes e o Córrego da Fazenda Itaqui.

A jusante suas águas afluem ao rio Corumbataí e segue seu curso até sua foz na bacia do rio Piracicaba (CUNHA, 2000).

## 4.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 Lei de Fick

O transporte de um componente da mistura de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração é denominado transferência de massa. Na transferência de massa por difusão, a massa é transportada pelo movimento de uma dada espécie no sentido da sua diminuição de concentração.

A equação fundamental da difusão molecular (unidimensional), conhecida como a primeira lei de Fick, dedutível da teoria cinética dos gases, pode ser escrita, para uma mistura binária na forma:

$$J_A = -\rho D_{AB} (\partial \omega_A / \partial x)$$

Onde

$J_A$  = Fluxo de massa molecular da espécie A em relação à velocidade mássica média da mistura ( $\text{lb}_m/\text{hft}^2$ )

$\rho = \rho_A + \rho_B$ , densidade mássica (concentração) da mistura ( $\text{lb}_m/\text{ft}^3$ )

$D_{AB}$  = Difusividade mássica da espécie A em relação à espécie B ( $\text{ft}^2/\text{h}$ )

$\omega_A = \rho_A/\rho$ , fração mássica ( $\text{lb}_m$  da espécie A/ $\text{lb}_m$  da mistura)

O fator de proporcionalidade  $D_{AB}$  na Lei de Fick, conhecido como difusividade mássica ou coeficiente de difusão, é uma propriedade específica do sistema. Seu valor depende da pressão do sistema, da temperatura e da composição (SISSOM e PITTS, 2001).

### 4.2 Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT)

#### 4.2.1 Usos e aplicações da técnica DGT

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração - DGT foi desenvolvida por Zhang e Davison em Lancaster, Inglaterra, em 1993. Pode ser aplicada para

medir metais traço, fósforo, sulfetos e radionuclídeos em solo, água ou sedimentos. Fornece as medidas das concentrações médias (horas a semanas) em águas doces e águas marinhas, além de fornecer medidas eficazes da concentração da fração biodisponível. Essa técnica pode ser utilizada para diferentes aplicações como medições *in situ*, monitoramento da concentração média por tempo de exposição, especiação de espécies orgânicas ou inorgânicas lábeis, avaliar a biodisponibilidade de elementos e aplicações em solo e sedimento (MANUAL TÉCNICO DE INFORMAÇÕES DGT RESEARCH).

A técnica de DGT utiliza um sistema de dispositivos de polipropileno montados com distintos materiais, cada qual com sua finalidade. Esses dispositivos consistem em uma base de 2,5 cm de diâmetro e um anel com janela de abertura de 2,0 cm, sobre a base de polipropileno é disposto um disco de resina (camada ligante), um de material difusivo e sobre esse um disco de material filtrante conforme apresenta a Figura 4.

Diferentes resinas para diferentes substâncias podem ser aplicadas. Assim, a escolha da resina varia conforme as espécies de interesse a serem determinadas. Para as determinações de metais utiliza-se convencionalmente a resina de troca iônica Chelex 100 imobilizada em gel de acrilamida-agarose.

A camada difusora (convencionalmente gel de acrilamida-agarose) deve ser permeável, de espessura conhecida e inerte em relação aos analitos determinados. O filtro possui a finalidade de proteger a integridade do gel difusivo e evitar seu entupimento por materiais particulados.



Figura 4. Dispositivos DGT, base e anel de polipropileno (Fonte: Autor, 2010). Esquema de um sistema DGT montados com os dispositivos de polipropileno e os materiais aplicados na técnica (Fonte: Manual Técnico de Informações – DGT Research Ltd).

#### 4.2.2 Princípio da Técnica DGT

Quando aplicado a DGT mede a fração lábil. Os dispositivos podem ser utilizados para medir as concentrações dos analitos em rios, lagos, estuário ou mar, e também solos e sedimentos. Em água, a aplicação consiste na imersão dos dispositivos montados com meio ligante, meio difusivo e filtro em um sistema aquático por um tempo determinado. Durante a imersão os solutos acumulam-se na camada ligante depois de atravessar a camada difusora a qual possui propriedades bem definidas. Depois de imersos os dispositivos são retirados e desmontados. O meio ligante segue para um processo de recuperação (eluição) dos íons que varia conforme a característica de cada resina, o material difusivo e o filtro são descartados, porém alguns materiais podem ser reutilizados.

O processo de recuperação dos íons consiste na adição de um volume de ácido no meio ligante seguido de agitação constante. Quanto ao ácido utilizado, seu volume e concentração variam de acordo com o material selecionado.

A técnica de DGT é baseada na Primeira Lei de Fick. O meio ligante (resina) de espessura  $\Delta r$  é separada da solução de imersão pela camada difusiva de espessura  $\Delta g$ . Entre a camada difusora e o meio de imersão há uma camada limite difusiva conhecida como diffusive boundary layer (DBL) de espessura  $\delta$ , na qual o transporte dos íons ocorre por difusão molecular como mostra a Figura 5.

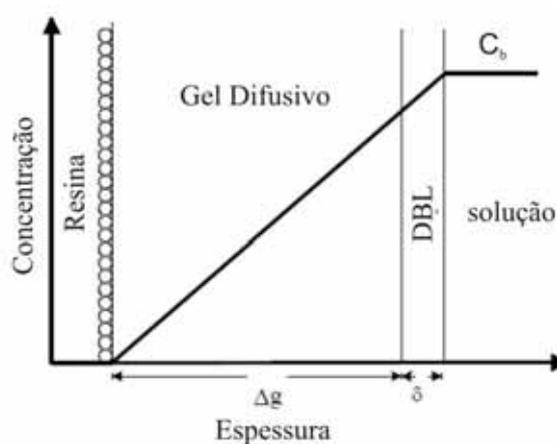


Figura 5. Esquema de um dispositivo DGT em contato com a solução na qual foi imerso, ilustra o gradiente de concentração (Fonte: Manual Técnico de Informações – DGT Research Ltd).

Se o valor de  $\delta$  for suficientemente pequeno se comparado com  $\Delta g$  então, o fluxo ( $F$ ) dos íons metálicos através da camada difusiva em direção a resina pode ser obtido pela expressão 1 (ZHANG e DAVISON, 1995):

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

Seja:

$D$  = coeficiente de difusão do íon na camada difusiva

$C_b$  = concentração do metal livre ou lábil na solução de imersão

$C'$  = concentração do metal livre ou lábil na resina

Caso haja um rápido equilíbrio entre os íons metálicos e a resina, com uma forte ligação constante,  $C'$  é efetivamente zero, se a resina não estiver saturada. Portanto, a equação 1 pode ser simplificada para a expressão 2 (ZHANG e DAVISON, 1995):

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

De acordo com a definição de fluxo,

$$F = M.(At)^{-1}$$

Sendo:

$M$  = Massa acumulada na resina

$A$  = Área exposta á difusão

$t$  = Tempo de imersão dos dispositivos

A equação 2 pode ser expressa por:

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

Depois do processo de recuperação (eluição), a concentração  $C_e$  do íon na solução eluída pode ser determinada por uma técnica analítica apropriada. Considera-se o volume do ácido utilizado na eluição  $V_e$ , o volume da resina  $V_r$  e a fração da massa do íon metálico que pode ser removido pelo ácido no processo de eluição da resina,  $f_e$ , então, a massa  $M$  recuperada pode ser obtida conforme a expressão 4 (ZHANG e DAVISON, 1995):

$$M = C_e \cdot (V_e + V_r) \cdot f_e^{-1} \quad (4)$$

Seja:

$V_e$  = Volume de ácido utilizado na recuperação dos íons

$f_e$  = Fator de eluição

Logo, a expressão 3 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$C_b = M \Delta g \cdot (DtA)^{-1} \quad (5)$$

#### 4.2.3 Complexação

Se complexos metálicos estão presentes e se dissociarem rapidamente, eles deverão ter o mesmo coeficiente de difusão do íon livre. A concentração medida pela DGT deve ser a concentração total do metal, complexos inorgânicos simples incluindo carbonatos, sulfatos, hidróxidos e cloretos estão incluídos nessa categoria (ZHANG e DAVISON, 2002).

#### 4.2.4 Camada Limite Difusiva (CLD)

Camada Limite Difusiva (Diffusive Boundary Layer – DBL) é uma fina camada de solução de concentração não uniforme, formada entre a membrana filtro do dispositivo DGT e a solução a qual o dispositivo foi imerso.

Estimativas baseadas em considerações hidrodinâmicas constataram que a dependência das medições da DGT sobre a taxa de fluxo de solução será pequena quando essa excede  $2 \text{ cm s}^{-1}$ . A espessura da CLD de cerca de 0,2 mm, pode, ser aplicada com razoável confiança em soluções bem agitadas. Em soluções relativamente estagnadas, ou quando alta acuracidade é requerida, a espessura da CLD ( $\delta$ ) deve ser determinada pela implantação simultânea de amostradores com camadas difusivas ( $\Delta g$ ) de diferentes espessuras (GARMO et al., 2006).

Para se utilizar camadas difusivas com espessuras diferentes, no momento da montagem é necessário preparar os dispositivos com agentes difusivos de espessura diferentes.

#### 4.2.5 Fator de Pré-concentração

Os íons metálicos são progressivamente acumulados na camada de resina no decorrer do tempo de aplicação. É possível conhecer o fator de pré-concentração da técnica pela relação 6 (ZHANG e DAVISON, 1995).

$$f_{pc} = C_e C_b^{-1} \quad (6)$$

Onde\*

$f_{pc}$  = Fator de pré-concentração

$C_e$  = Concentração do metal eluído

$C_b$  = Concentração do metal na solução

Esse fator representa a capacidade de pré-concentração da técnica de DGT na imersão pela relação entre concentração do eluído ( $C_e$ ) e concentração da solução ( $C_b$ ).

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Equipamentos e reagentes

#### 5.1.1. Equipamentos e acessórios

- Espectrômetro de Fluorescência Atômica - AFS (PS Analytical, modelo Millenium Merlin, Inglaterra).
- Espectrômetro de Emissão Ótica (ICAP – Duo View ICP, Thermo Scientific).
- Dispositivos DGT de polipropileno (pistão e anel), adquiridos da DGT Research Ltd (Lancaster, Reino Unido).
- Câmara de difusão em acrílico, similar à proposta por Zhang e Davison (1999).
- Agitador magnético (Fisatom – modelo 752, Brasil).
- Medidor de pH e condutividade (Jenway – modelo 430, Starffordshire, Reino Unido).
- Agitador com movimento orbital (Hoeter Pharmacia Biotech – modelo PR70, USA).

–Termômetros, agitadores magnéticos, micropipetas e vidrarias de laboratório.

### *5.1.2 Reagentes e soluções*

–Hidróxido de Sódio - NaOH (Merck, Darmstadt, Germany), Ácido clorídrico - HCl (J. T. Baker), Ácido Nítrico - HNO<sub>3</sub> (Merck, Darmstadt, Germany), Nitrato de Sódio - NaNO<sub>3</sub> (Merck, Darmstadt, Germany), Cloreto Estanoso - SnCl<sub>2</sub> 2% (m/v) (Caledon, Georgetown, Canadá).

–Soluções padrão: mercúrio (Hg), manganês (Mn), cobre (Cu), Zinco (Zn) obtidos da Specsol, Brasil; Ferro (Fe) e magnésio (Mg) obtidos da J.T. Baker, Brasil e cálcio (Ca) obtido da Hach Company, USA.

Todos os utensílios utilizados nesse trabalho inclusive as partes de polipropileno do dispositivo DGT passaram por um processo de descontaminação que envolveu a imersão desses materiais em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 20% (v/v) durante um período de 24 horas. Em seguida, esses materiais foram lavados com água desionizada de alta resistividade, 18,2 mΩ cm, obtida de desionizador (Millipore, Brasil).

Os ácidos utilizados nesse trabalho foram todos destilados com destilados de quartzo, com o objetivo de obter reagentes mais purificados.

## **5.2 Preparo do agente difusivo**

Os géis de agarose NA (Pharmacia Biotech AB, Canadá) foram preparados com composição de 1,5% (m/v). Especificações da agarose utilizada; alta pureza indicada para eletroforese de ácidos nucleicos. Especificações da agarose NA, temperatura de polimerização (gel 2%, m/v) = 34-37 °C; força do gel (1,5%, m/v) = 2400 g cm<sup>-2</sup>; eletroosmose (EEO) 0,1 ± 0,01%; sulfato < 0,08-0,12% e umidade < 7% (CATÁLOGO DE INFORMAÇÃO DO PRODUTO, AGAROSE NA, AMERSHAM BIOSCIENCES).

O procedimento consistiu em colocar sobre um aquecedor um recipiente com aproximadamente 30 mL de água purificada. Uma vez atingida à temperatura de ebulição da água adicionou-se 0,6 g de agarose, a mistura resultante foi agitada até a total dissolução da agarose e, em seguida o volume da mistura foi ajustado para 40 mL. Após poucos minutos, a mistura foi prensada entre duas placas de vidro e deixada em repouso até seu resfriamento

para formação do gel.

Depois de frio, o gel foi seccionado em forma de discos com 2,5 cm de diâmetro (Figura 4), em seguida, os discos de géis foram acondicionados em solução de nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ )  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . O objetivo desse processo é promover um equilíbrio entre o gel e os íons presentes na solução de  $\text{NaNO}_3$ , caso não seja feito esse procedimento, quando imersos em águas naturais o gel precisaria de um período para entrar em equilíbrio com os íons presentes na água, o que poderia interferir no coeficiente de difusão e conseqüentemente alterar o seu valor. Após 48 horas, foi medida a espessura dos discos de agarose em um microscópio ótico (Olympus, modelo BX40, plan = 10x/0,25) os valores encontrados foram de  $1,25 \pm 0,05 \text{ mm}$ .

### ***5.3 Preparo do agente ligante***

O agente ligante utilizado neste trabalho foi a membrana de troca iônica com fosfato de celulose P 81 obtida da Whatman - GE Healthcare, (Figura 4). A membrana P 81 apresenta-se na forma de discos com as seguintes características: espessura 0,23 mm, 25 mm diâmetro, capacidade de troca iônica de  $18 \mu\text{eq cm}^{-2}$  e taxa de fluxo de  $125 \text{ mm (30 min)}^{-1}$  (Informações do produto Ion Exchange Paper-Whatman).

Foi feito a descontaminação das membranas P 81, esse processo consistiu na imersão dos discos em solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas, e posterior lavagem com água desionizada até o potencial hidrogeniônico da solução de lavagem chegar próximo da neutralidade (pH entre 5,5 e 7). Após esse procedimento, as membranas P 81 foram estocadas em água desionizada.

### ***5.4 Preparo da membrana de acetato de celulose (filtro)***

A membrana filtro utilizada nesse trabalho é encontrada na forma de discos de acetato de celulose e apresenta porosidade de  $0,45 \mu\text{m}$ , diâmetro de 2,5 cm, espessura entre 115-145  $\mu\text{m}$  foi obtido de Sartorius Stedim Biotech Ltda (Figura 6).

O preparo da membrana filtro envolve os procedimentos de descontaminação e acondicionamento. Na descontaminação os discos de acetato de celulose são imersos em solução de  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  por 24 horas, em seguida, lavados com água desionizada até o potencial hidrogeniônico da solução de lavagem chegar próximo da neutralidade (pH 5,5 – 7)

Feito isso, os discos foram acondicionados em solução de  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .



Figura 6. Da esquerda para a direita: Agarose 1,5% (m/v) depois de seccionados, membrana P 81, membrana filtro – acetato de celulose (Fonte: Autor, 2011).

### 5.5 Procedimento de Eluição

Foram preparados 200 mL de solução com  $\text{Hg(II)}$   $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Essa solução foi distribuída igualmente em quatro tubos de polipropileno, em cada tubo foi colocado um disco de membrana P 81. Os tubos foram mantidos em agitação por 4 horas. Foram retiradas alíquotas antes (alíquotas iniciais) e depois (alíquotas finais) da imersão das membranas para posterior análise.

Para a recuperação dos íons (eluição) adicionou-se 5 mL de solução de  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , em cada tubo de polipropileno contendo um disco de membrana P 81, em seguida, os tubos foram agitados por um período de 24 horas (LI et al., 2002).

A concentração de  $\text{Hg(II)}$  das soluções eluída e de imersão, foram determinadas pela técnica de Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Vapor Frio (AFS-CV). Com o conhecimento das concentrações e dos volumes das soluções de imersão e eluída foi possível calcular as massas de  $\text{Hg(II)}$  pela expressão 7.

$$M = C.V \quad (7)$$

Seja:

M = Massa da solução

C = Concentração da solução

V = Volume da solução

Com os valores das massas das soluções eluída e de imersão o fator de eluição ( $f_e$ ) é calculado pela expressão 8 (ZHANG e DAVISON,1995)

$$f_e = M_e.M_r^{-1} \quad (8)$$

Seja:

$f_e$  = Fator de eluição

$M_e$  = Massa eluída

$M_r$  = Massa retida pela membrana

A massa retida é obtida pela diferença entre as massas da solução de imersão no início e fim do procedimento.

### ***5.6 Capacidade de ligação da membrana P 81.***

A capacidade de ligação é definida como a máxima absorção de metais (LI et al., 2002).

A capacidade de ligação da membrana P 81 pelo íon Hg(II) pode ser encontrada pela equação 9.

$$CL = (Mr/MM). A \quad (9)$$

Seja:

CL = Capacidade de Ligação

$M_r$  = Massa retida pela membrana

MM = Massa molecular do Hg

A = Área do disco da membrana P 81

A massa retida pela membrana é dada como a massa (solução) calculada no início e no fim da imersão.

O procedimento consistiu em preparar uma solução de 100 mL, com concentração de Hg de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  (pH = 5,5). Foi adicionado 1,4 mg de sódio (Na) nessa solução e imersos 3 discos de membrana P 81. Os discos ficaram imersos com agitação constante durante 8 horas. Foram retiradas alíquotas da solução no início e fim da imersão, os discos foram eluídos. As alíquotas e o eluído foram analisados.

### ***5.7 Montagem dos dispositivos DGT***

A montagem dos dispositivos foi feita em capela de fluxo laminar (para minimizar os riscos de contaminação) e se procedeu da seguinte maneira: Sobre o pistão de polipropileno (parte inferior do dispositivo) foi colocado um disco de membrana P 81 (agente ligante). Sobre este, um disco de agarose (agente difusivo) e sobre este um disco de membrana filtrante de acetato de celulose, este conjunto foi fixado no pistão por uma luva de polipropileno com abertura de 20 mm de diâmetro.

### ***5.8 Cálculo do coeficiente de difusão***

O coeficiente de difusão do mercúrio no gel de agarose 1,5% (m/v) foi calculado por dois métodos distintos: Método da câmara de difusão e imersão com dispositivos DGT.

#### ***5.9.1 Câmara de Difusão***

Para o método da câmara de difusão utilizou-se uma peça construída inteiramente de acrílico, a qual possui dois compartimentos, ambos com capacidade de 70 mL. Os

compartimentos são separados por duas placas de acrílico ambas com um orifício de 1,5 cm de diâmetro. Uma placa é fixa á câmara de difusão e a outra placa é móvel para facilitar a inserção do agente difusivo (Figura 7).

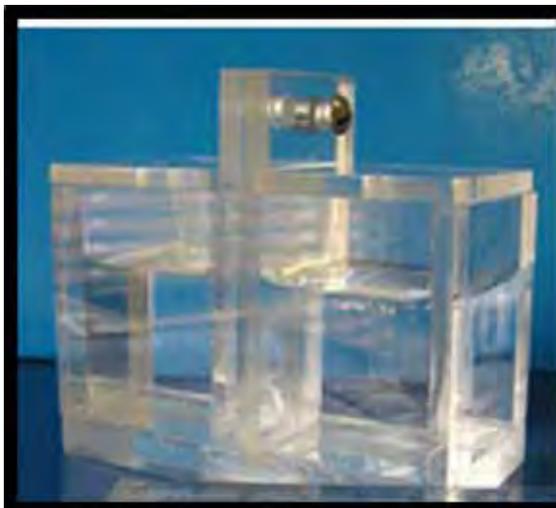


Figura 7. Câmara de difusão em acrílico utilizada no procedimento (Fonte: TONELLO, 2009).

Foram preparadas duas soluções A e B com mesmo valor de força iônica ( $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e potencial hidrogeniônico 5, na solução A foi adicionado  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de mercúrio.

O agente difusivo gel de agarose foi colocado entre as duas placas de modo que uma área de  $1,77 \text{ cm}^2$  ficasse exposta aos dois compartimentos. Em um dos compartimentos foi colocada a solução A e no outro compartimento a solução B simultaneamente, mantendo ambas as soluções em agitação constante. Alíquotas de igual volume foram retiradas dos dois compartimentos a cada 15 minutos durante um período máximo de 2 horas. A temperatura foi analisada periodicamente.

Para todos os experimentos as alíquotas da solução B foram preservadas em 2% (v/v)  $\text{HNO}_3$  para posterior análise.

Conhecida a temperatura da solução, a massa dos íons que passa pelo agente difusivo, a espessura, área de exposição dos agentes difusivos e, considerando que a concentração dos íons na solução de trabalho é constante, pode-se determinar o coeficiente de difusão ( $D$ ) segundo a equação 10.

$$D = (a\Delta_g).(C_A S)^{-1} \quad (10)$$

– $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

– $a$  é coeficiente angular da reta definida pela relação massa do íon no compartimento B por

unidade de tempo ( $\eta\text{g s}^{-1}$ )

– $\Delta g$  é a espessura do agente difusivo (cm)

– $C_A$  é a concentração do íon no compartimento A ( $\text{mg L}^{-1}$ )

– $S$  é a área do orifício da câmara ( $\text{cm}^2$ )

### 5.9.2 Dispositivos DGT

Para o procedimento com dispositivos DGT foram preparados quatro litros de solução com Hg(II)  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH próximo de 5 ajustado com soluções de HCl 2% (v/v) e NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e força iônica de  $\text{NaNO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução foi mantida em agitação constante em escala de rotação 7, dentro de uma incubadora a  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  durante um período de 24 horas (Figura 8) visando sua estabilização. Após 24 horas, foram imersos oito dispositivos DGT na solução. Foram estabelecidos os seguintes tempos de imersão 0, 6, 9, 15, 18, 21, 24 e 24 horas.

No experimento adotaram-se os seguintes processos:

Alíquotas foram retiradas no início, no meio e no fim do experimento, acidificadas com  $\text{HNO}_3$  2% (v/v) para a preservação das amostras. Como branco foi utilizada membrana P 81 descontaminada como tempo de 0 hora.

a) Durante todo o tempo de imersão foi mantida a escala de rotação 7 e temperatura de  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

b) Depois de retirados da solução os dispositivos DGT foram desmontados, o agente difusivo e o filtro foram descartados e a membrana P 81 foi lavada com água desionizada e seguiu para o processo de eluição conforme descrito no item 5.5.

Esses processos foram adotados em todos os experimentos realizados no laboratório.



Figura 8. Experimento de imersão para cálculo do coeficiente de difusão e montagem do experimento com os dispositivos presos ao suporte de acrílico (Fonte: Autor, 2011).

Foram determinadas as concentrações das soluções de imersão e eluída, assim a massa do Hg(II) pode ser calculada conforme expressão 4 e 6, respectivamente.

Conhecido o valor da massa eluída de cada membrana em relação ao tempo de amostragem foi plotado um gráfico que forneceu o coeficiente angular ( $\alpha$ ).

O valor do coeficiente de difusão do Hg(II) na agarose (agente difusivo) pode ser calculado de acordo com a relação 11 (ZHANG e DAVISON, 1999).

$$D = (\alpha \Delta g) \cdot (CA)^{-1} \quad (11)$$

Seja:

D = Coeficiente de difusão do íon no meio

$\alpha$  = coeficiente angular da linearização dos pontos plotados

$\Delta g$  = Espessura do agente difusivo (agarose)

C = Concentração de imersão

A = Área exposta à difusão

### ***5.9 Efeito do potencial Hidrogeniônico (pH) na capacidade de ligação da membrana P 81.***

Foram preparadas quatro soluções de dois litros com concentração de Hg(II)  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  e força iônica de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ajustada com solução de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ . O pH de cada solução foi ajustado para valores de 3,5 - 5,0 - 6,5 e 8,5 com soluções de HCl 2% (v/v) e NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, essas soluções passaram por um processo de estabilização. Em cada solução foram imersos quatro dispositivos DGT e retirados simultaneamente após 6 horas de imersão, as membranas seguiram para o processo de eluição e a concentração do eluído foi analisada.

### ***5.10 Efeito da Força Iônica na capacidade de ligação da membrana P 81.***

Foi preparada uma solução de oito litros com concentração de Hg(II)  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  e pH próximo de 5,5 ajustado com soluções de HCl 2% (v/v) e NaOH  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Essa solução foi distribuída igualmente em quatro recipientes plásticos, em cada recipiente a força iônica de sua solução foi ajustada para uma das concentrações 0,0005 - 0,005 - 0,05 e 0,1 com solução de  $\text{NaNO}_3 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

As soluções passaram pelo processo de estabilização, em seguida, foram colocados quatro dispositivos DGT em cada solução, e retirados simultaneamente após 6 horas de imersão. Os dispositivos foram desmontados, e a concentração do eluído foi analisada.

### ***5.11 Interferência de metais na determinação de mercúrio***

O potencial de interferência na retenção de mercúrio pela membrana P 81 foi avaliado separadamente para os seguintes metais:

–Metais de transição: manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn) e ferro (Fe)

–Metais alcalinos terrosos: cálcio (Ca) e magnésio (Mg)

Foi adicionado em cada solução  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio para se obter uma relação de concentração 1:10 de Hg para cada metal de transição e para os alcalinos terrosos essa relação foi de 1:20. O pH das soluções ficou entre 5 e 6 e a força iônica foi de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . A temperatura foi monitorada e permaneceu entre  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e o tempo de imersão dos dispositivos foi de 5 horas. Foram colocados três dispositivos em cada solução. Após a imersão, as membranas seguiram para o processo de adição de ácido e o eluído para posterior análise.

### ***5.12 Comparação entre os ligantes membrana P 81 e resina Chelex 100.***

O teste consistiu na preparação de uma solução de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de mercúrio com pH = 5,5, força iônica =  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e temperatura de  $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foram colocados dispositivos DGT montados com agarose 1,5% (m/v) como meio difusivo e como meio ligante foi usado à resina Chelex 100 e a membrana P81. O tempo de imersão foi de 24 horas. A recuperação de massa consistiu na adição de  $\text{HNO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , 5 mL para a membrana P 81 e 2 mL para a resina Chelex 100, lembrando que esse volume varia conforme o meio ligante utilizado, ambas foram agitadas por 24 horas.

### ***5.13 Imersões em laboratório de dispositivos DGT em amostras de águas fluviais.***

#### Procedimento de coleta

Para as coletas de amostras de água dos rios, foram utilizadas garrafas de água mineral de politereftalato de etileno (PET) de 1,5 litros cada (FADINE e JARDIM, 2000). As garrafas foram esvaziadas e lavadas cinco vezes com água desionizada no laboratório, feito isso, foram embaladas com sacos plásticos e levadas ao local de coleta.

No local de coleta, as garrafas foram desembaladas e lavadas três vezes com água do rio, em seguida, a amostra de água foi coletada a aproximadamente 30 cm abaixo da superfície.

#### **5.14 Imersão em amostra de água coletada no Ribeirão Claro – bacia do Rio Corumbataí, SP.**

O experimento foi realizado dois dias após a coleta da amostra de água no Ribeirão Claro. Foram colocados em um recipiente plástico três litros de água do rio. Adicionou-se  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg(II) a solução seguiu para o processo de estabilização de acordo com o item 5.7. Cinco dispositivos DGT foram imersos durante 92 horas. Em seguida, os dispositivos foram retirados simultaneamente. O pH, a temperatura e a condutividade elétrica foram medidos durante o experimento. Conhecido o valor da condutividade elétrica é possível obter-se o valor da força iônica.

A força iônica é a medida da intensidade do campo elétrico, uma regressão linear entre a condutividade elétrica e a força iônica foi estabelecida por Griffin e Jurinak (1973) em águas de rios e extratos sólidos de concentração eletrólita baixa e alta (dominados com íons monovalentes  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ ).

A equação 12 expressa o valor da força iônica estimada.

$$I = 0,0127 \times \text{CE} - 0,0003 \quad (12)$$

I = Força iônica (mol/L)

CE = Condutividade Elétrica (mS/cm)

#### **5.15 Procedimento de imersão in situ Ribeirão Claro - bacia do Rio Corumbataí, SP.**

O experimento foi realizado em um ponto do rio Ribeirão Claro, SP, localizado a  $22^{\circ}24,39'41$  S latitude e  $47^{\circ}32,19'35$  O, longitude, no interior da Floresta Estadual Edmundo Navarro de Andrade (Figura 9). Foram feitas duas imersões: uma realizada na primeira quinzena do mês de outubro de 2011 e a segunda realizada na segunda quinzena do mês de fevereiro de 2012.



Figura 9. Indica o ponto de coleta de amostras e imersão dos dispositivos DGT, Ribeirão Claro – SP (Fonte: Google Earth, data da imagem 6/13/2007, altitude do ponto de visão 14,77 km).

O procedimento para determinação da fração lábil consistiu em imergir no rio seis dispositivos DGT montados com a membrana P 81, a agarose 1,5% e o filtro. Além da imersão, foram coletados 50 mL de água para determinação de teor total e 50 ml para determinação de teor dissolvido. A coleta de amostra de água para análise de teor dissolvido procedeu-se da seguinte maneira: Com o uso de uma seringa a amostra foi filtrada, com o objetivo de separar a fração dissolvida da não dissolvida na água do rio.

A filtração foi feita através de discos descontaminados de acetato de celulose (Millipore, porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ ) como mostra a Figura 10. Foi utilizado  $\text{HNO}_3$  2% (v/v) para a preservação dessas amostras. O pH, a condutividade elétrica e a temperatura foram medidos no início da imersão e na retirada dos dispositivos.



Figura 10. Procedimento de coleta de amostra filtrada para análise da fração dissolvida, ao lado dispositivos DGT imersos no Ribeirão Claro, SP (Fonte: Autor, 2011).

## 5.16 Imersão in situ rio Negro e rio Solimões, sub-bacia do Rio Negro, AM.

### 5.16.1 Locais de coleta

As imersões foram realizadas na primeira quinzena do mês de julho. O ponto de coleta do rio Negro está localizado na latitude  $03^{\circ}10'30,28''$  S e longitude  $59^{\circ}58'39,9''$  O a aproximadamente 500 metros da margem referente à Manaus. O ponto de coleta do rio Solimões está localizado na latitude  $03^{\circ}14'50,5$  S e longitude  $60^{\circ}02'0,42$  O aproximadamente 8.000 metros da margem referente à Manaus (Figura 11).

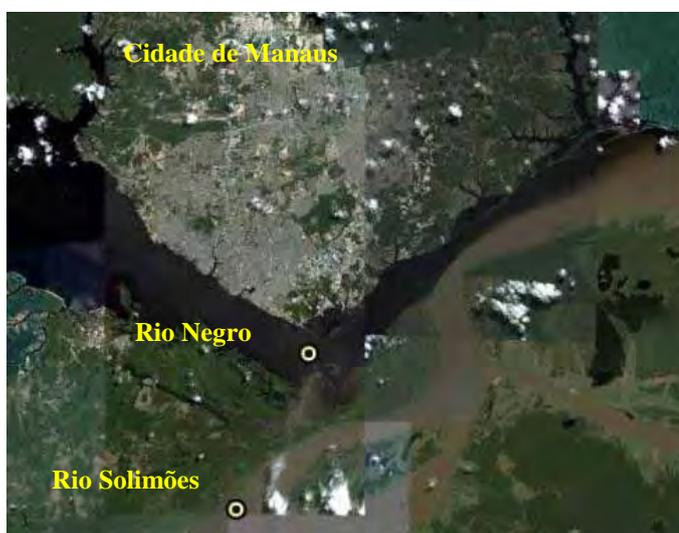


Figura 11. Ilustra os pontos de amostragem do rio Negro e rio Solimões (Fonte: Google Earth, data da imagem 7/2007, altitude do ponto de visão 90,33 km - imagem NASA).

A amostragem consistiu na imersão de seis dispositivos DGT montados com membrana P 81, agarose 1,5% e o filtro para análise da fração lábil de Hg(II), coleta de 50 mL de água não filtrada (para a determinação do teor total de Hg) e 50 mL de água filtrada (determinação do teor dissolvido).

Os dispositivos ficaram imersos por um período de 70 horas no rio Negro e 70 horas no rio Solimões. Além da fração lábil, amostras de água para análise do teor total e dissolvido de Hg(II) foram coletadas de ambos os rios e preservados em  $\text{HNO}_3$  2% (v/v). O pH, a condutividade elétrica e a temperatura foram medidos no início e no final de cada imersão. As Figuras 12 e 13 ilustram precisamente o local de imersão dos dispositivos e coleta de amostras, pelas imagens podem ser observadas as características distintas de cada local.



Figura 12. Local de imersão dos dispositivos DGT em destaque – rio Negro, AM (Fonte: Autor, 2011).



Figura 13. Local de imersão dos dispositivos DGT em destaque – rio Solimões, AM (Fonte: Autor, 2011).

### **5.17 Determinações de Hg por espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor a frio.**

Todas as análises para determinação de Hg foram feitas por espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor a frio (CV-AFS). Para isso utilizou-se de um espectrômetro equipado com um detector de Hg Merlin. Como gás de arraste foi utilizado argônio. Todas as medidas foram baseadas em altura e pico. A redução do Hg(II) foi feita com solução de cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ) 2% (m/v) e como carregador foram usadas soluções contendo os mesmos reagentes adicionados para a preservação das amostras.

A purificação da solução de cloreto estânico -  $\text{SnCl}_2$  2% (m/v) em 15% (v/v) de HCl foi feita com borbulhamento de argônio por 15 minutos.

As soluções das curvas analíticas foram preparadas diariamente e consistiram na diluição da solução padrão estoque de 1.000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Hg. As concentrações das soluções padrão das curvas variaram conforme o método aplicado na análise.

### ***5.18 Correlação para medidas feitas em diferentes temperaturas***

A difusão é um processo dependente de três fatores, tamanho e forma do soluto, viscosidade do solvente e temperatura. A equação de Stokes-Einstein fornece uma relação aproximada entre coeficiente de difusão, viscosidade e temperatura. Essa relação está expressa na equação 13 (ZHANG e DAVISON, 1999).

$$(D_1\mu_1).(T_1)^{-1} = (D_2\mu_2).(T_2)^{-1} \quad (13)$$

– $D_1$  é o coeficiente de difusão do íon no gel determinado em  $T_1$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

– $D_2$  é o coeficiente de difusão do íon no gel determinado em  $T_2$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

– $\mu_1$  é a viscosidade do solvente (água) na temperatura  $T_1$  ( $\text{Kg ms}^{-1}$ )

– $\mu_2$  é a viscosidade do solvente (água) na temperatura  $T_2$  ( $\text{Kg ms}^{-1}$ )

– $T_1$  é a temperatura em que foi determinado o coeficiente ( $^{\circ} \text{C}$ )

– $T_2$  é a temperatura na qual se pretende encontrar o valor do coeficiente ( $^{\circ} \text{C}$ )

O coeficiente de difusão nesse trabalho foi calculado na temperatura de 23  $^{\circ} \text{C}$ , quando a temperatura na imersão era diferente desse valor, a equação 13 foi utilizada para a correlação do coeficiente.

Todos os géis de agarose preparados foram compostos por 98,5% de água. Essa água está totalmente disponível para a difusão, pois não possui nenhum tipo de ligação com os íons. Portanto, adotaram-se como viscosidade da agarose 1,5% os mesmo valores de viscosidade da água (pressão atmosférica = 1,01325 bar) para os cálculos de ajuste de coeficiente de difusão.

### ***5.19 Análise da fração lábil, teor total e dissolvido de Hg***

As análises da fração lábil (solução eluída da membrana P 81) consistiram em análise direta do eluído da membrana P 81.

As amostras de mercúrio total ( $Hg_t$ ) e mercúrio dissolvido ( $Hg_d$ ) foram preparadas conforme o procedimento descrito no manual da PSA analytical (2001) e o processo de preparação foi feito imediatamente antes das análises e se procedeu da seguinte maneira:

- Transferiu-se 40 mL de amostras para tubos de polietileno de 50 mL
- Adicionou-se 7,5 mL de 33% (v/v) de HCl,
- Adicionou-se 1 mL de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de solução de KBr/ $KBrO_3$
- Diluiu-se a solução para 50 mL com água desionizada

Depois de 30 minutos, foi adicionado 30  $\mu\text{L}$  de cloridrato de hidroxilamida ( $\text{OHNH}_3\text{Cl}$ ) 12% (m/v) para remoção do excesso da solução KBr/ $KBrO_3$ , em seguida, as amostras foram analisadas por CV-AFS.

Para as soluções padrões da curva analítica e os brancos foi utilizado o mesmo processo.

As condições de operação, conforme indicadas pelo manual do equipamento, para determinação de Hg por espectrômetro de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CV-AFS) estão indicadas a seguir: Valor de linha de base = 5; Fator Filtro = 8; Medição modo Altura; Modo de = Razão; Ganho = O valor correspondente ao ganho variou conforme a sensibilidade desejada no equipamento; Bomba Peristáltica: Bomba 1 = 50% (amostra), Bomba 2 = 50% ( $\text{SnCl}_2$ ).

As amostras contendo Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn e Na foram determinadas por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES). As condições de operação do ICP-OES estão indicadas a seguir: Potência do plasma = 1150 W; gás de nebulização = 0,7l/min; gás auxiliar = 0,5l/min; rotação da bomba = 60 rpm.

## **6. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 Géis de agarose (agente difusivo)**

Os géis preparados com composição de agarose 1,5% (m/v) apresentaram boa resistência à ruptura e consistência satisfatória para serem utilizados nos dispositivos DGT.

O reagente de agarose usado nesse trabalho para preparação de géis foi utilizado anteriormente em outros trabalhos. Feitos os experimentos e obtidos os resultados não foi observado nenhum tipo de contaminação na agarose referente aos íons mercúrio, arsênio, manganês, cobre, cádmio, zinco, ferro, selênio, magnésio.

Em cada processo de preparação dos géis, uma alíquota da solução de estocagem dos géis foi retirada para análise. Não foram encontradas evidências de contaminação por Hg.

### **6.2 Membrana P 81 (agente ligante) e membrana de acetato de celulose (filtro)**

Feita a descontaminação com  $\text{HNO}_3$   $1\text{ mol L}^{-1}$  não foram observadas alterações estruturais visíveis nas membranas P 81 e na membrana filtro. Diante disso, optou-se por utilizar essa concentração de ácido para descontaminação das membranas.

### **6.3 Fator de eluição**

Anteriormente à adição do ácido para início do processo de eluição, todas as membranas foram lavadas com água desionizada, para que não houvesse nenhum resquício da solução de imersão no volume do eluído, evitando assim resultados imprecisos.

Esse procedimento foi adotado em todos os processos de eluição feitos nesse estudo.

Feitas as análises dos eluídos (com 5 mL de  $\text{HNO}_3$   $2\text{ mol L}^{-1}$ ) e das alíquotas, pela expressão 8 foi possível calcular o fator de eluição.

Foram observados pequenos fragmentos na solução eluída, diante disso fez-se uso de uma centrífuga para separação dos fragmentos anteriormente as análises.

A Tabela 3 apresenta os valores dos fatores de eluição, para mercúrio, encontrados na membrana P 81.

Tabela 3. Fator de Eluição para mercúrio (II) na membrana P 81

Membrana	Recuperação
1	0,89
2	0,85
3	0,96
4	0,95
Média ± Desvio Padrão	0,9 ± 0,05

O procedimento adotado para eluição apresentou um bom fator de eluição ( $f_e = 0,90 \pm 0,05$ ). Nesse trabalho foi adotado o valor de fator de eluição do mercúrio para membrana P 81 igual a 0,9.

Li et al. (2002) calcularam a eficiência de eluição para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  na membrana P 81 com o uso de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  em agitação por 24 horas. Encontraram eficiência acima de 96% para os metais analisados.

Larner e Seen (2005) determinaram a eficiência de eluição dos metais Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para a membrana P 81 nas mesmas condições e obtiveram, após simples extração, valores de recuperação superiores a 96% para todos os elementos avaliados.

A eficiência de eluição de Zn, Cd, Cu, Ni, Mn e Fe para a Chelex 100 foi investigada utilizando 2 mL de  $\text{HNO}_3$  2 mol  $\text{L}^{-1}$ . Concluiu-se que a eficiência é independente do tempo (1 hora – 1 semana) e não variou com o aumento da concentração do ácido até 3 mol  $\text{L}^{-1}$  (ZHANG e DAVISON, 1995).

#### **6.4 Capacidade de ligação da membrana P 81**

Foi avaliada a capacidade de ligação da membrana P 81 para o Hg na presença de Na.

O valor encontrado foi de  $0,013 \mu\text{mol cm}^{-2}$  para um período de imersão de 8 horas. Esse valor foi inferior ao relatado por Li et al. (2002) para outros íons (ver Tabela 3), porém o período avaliado pelos autores foi de 24 horas.

O baixo valor encontrado para a capacidade de ligação da membrana P 81 para o Hg pode ser explicado pelo fato do período de imersão de 8 horas, não ser suficiente para avaliação da capacidade de retenção total da membrana.

## 6.5 Coeficiente de difusão

### 6.5.1 Método da câmara de difusão

Os valores calculados das massas difundidas pelo tempo de amostragem para cálculo do coeficiente de difusão pelo método da câmara estão apresentados na Figura 14.

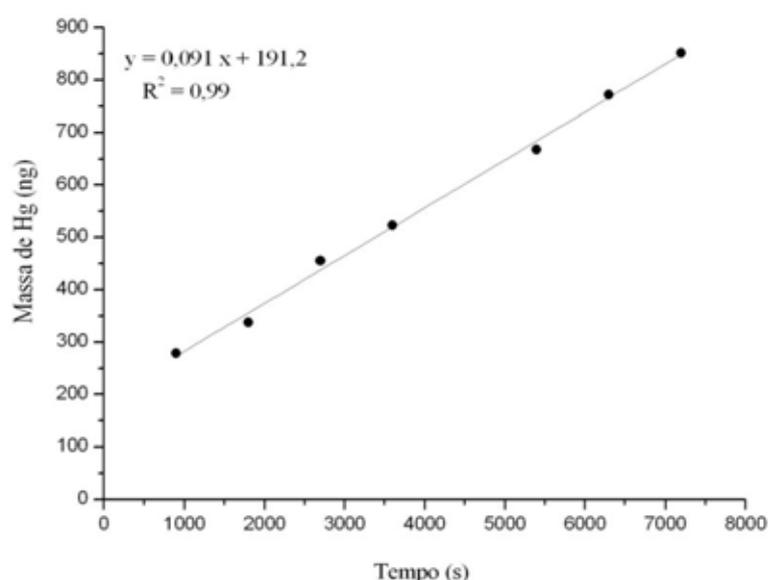


Figura 14. Apresenta a relação das massas de Hg pelo tempo (pH = 5, T = 25 °C, força iônica =  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ).

A difusão da massa de mercúrio através do gel de agarose 1,5 % (m/v) pelo método da câmara de difusão foi linear durante todo o tempo de amostragem (2 horas) e apresentou relação linear de 0,99. O valor do coeficiente de difusão encontrado foi  $7,21 \pm 0,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Segundo Scally et al. (2006) o valor negativo para a interceptação é comum devido ao tempo necessário para estabelecer um gradiente linear de difusão através do gel. Os autores exemplificam que um metal com coeficiente de difusão de  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  levaria

aproximadamente 9 minutos para atravessar um gel com 0,8 mm de espessura. Contudo, a intercepção negativa não afeta a medida do coeficiente de difusão e o coeficiente angular da curva plotada pode ser utilizado para calcular o coeficiente de difusão.

Valores de coeficientes de difusão de Cu ( $6,20 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e Cd ( $6,16 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) em gel de agarose semelhantes aos valores desses íons em água ( $6,38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , Cu e  $6,24 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , Cd) foram relatados por Zhang e Davison (1999).

Tercier e Buffle (1996) relataram valores de coeficiente de difusão de Pb e Cd em gel de agarose 1,5% em média 60% inferiores aos valores desses íons em água.

A maior interação de um cátion com um gel difusivo foi a de Hg pelo gel de poliacrilamida, uma relação  $C_{\text{gel}}/C_{\text{solução}} = 700$  (seja C = concentração), para o gel de agarose essa relação diminui para 4,5 (ZHANG e DAVISON, 2012).

Devido ao comportamento do íon de mercúrio em relação ao gel de agarose pode-se concluir que não há interação significativa entre o analito e o meio difusivo estudado. Assim, não há limitações em utilizar a agarose como meio difusivo para a análise de mercúrio.

### 6.5.2 Imersão Dispositivos DGT

Depois de determinadas às concentrações de Hg, as massas acumuladas nas membranas P 81 foram calculadas. A Tabela 4 mostra as massas retidas nas membranas em relação ao tempo de imersão.

Tabela 4. Massas ( $\eta\text{g}$ ) acumuladas em relação ao tempo de imersão (s).

<i>Massas (<math>\eta\text{g}</math>)</i>	<i>Tempo de imersão (s)</i>
4,86	0
1904,47	21600
2463,86	32400
4074,27	54000
6062,64	64800
5672,76	75600
6810,59	86400
7636,82	86400

A relação linear da massa retida em função do tempo pode ser observada na Figura 15.

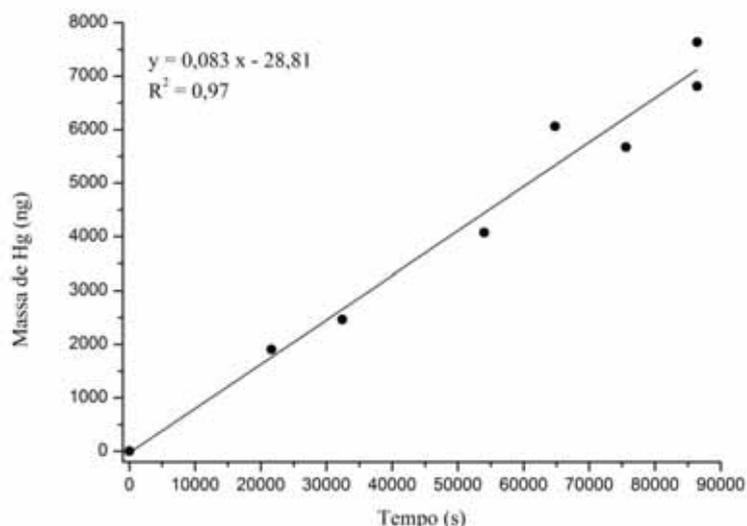


Figura 15. Apresenta a relação em das massas de Hg em relação ao tempo (pH = 5, T = 23 °C, força iônica = 0,05 mol L<sup>-1</sup>)

Observa-se a linearidade na relação massa x tempo, obtida no experimento para determinação do coeficiente de difusão. No período de imersão de 24 horas os íons de Hg(II) foram continuamente acumulados na membrana P 81. Conhecendo o coeficiente angular da relação, o coeficiente de difusão do Hg em agarose 1,5% (com membrana P 81 como agente ligante) foi obtido conforme expressão 9. O valor encontrado a 23 °C foi de  $(7,82 \pm 0,47) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , muito próximo do valor encontrado nesse trabalho pela câmara de difusão ( $7,21 \pm 0,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 2 horas), o que indica que a massa de mercúrio acumulou-se constantemente na membrana P 81 durante todo o período de amostragem.

Panther et al. (2008) verificou o coeficiente de difusão do As(III) e As(V) em gel de poliácridamida por ambos os métodos: dispositivos DGT e câmara de difusão e observou que os valores dos coeficientes foram concordantes assim como nesse trabalho.

Docekalova e Divis (2005) determinaram o coeficiente de difusão do mercúrio em agarose 1,5% utilizando Chelex 100 e resina Spheron-Thiol como agentes ligantes. Os valores relatados para 22,5 °C foram de  $(8,86 \pm 0,11) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para Chelex 100 e  $(9,08 \pm 0,13) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para resina Spheron-Thiol.

O coeficiente de difusão do Hg(II) determinado nesse estudo ( $7,82 \pm 0,47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 23 °C) foi próximo do relatado por Gao et al. (2011) em agarose ( $8,44 \pm 0,33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , 20 °C). O coeficiente de difusão do Hg na água é de  $10,74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a 25 °C.

Segundo Davison e Zhang (2012) o Hg possui alta afinidade com o grupo amida, o qual é o principal constituinte da poliacrilamida.

O valor do coeficiente de difusão encontrado ( $7,83 \pm 0,47 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) foi utilizado para o cálculo da massa de mercúrio em todos os procedimentos seguintes.

### 6.6 Efeito do potencial Hidrogeniônico (pH) capacidade de ligação da membrana P 81.

Foram calculadas as concentrações do Hg(II) obtidas pela DGT (expressão 5) em relação a concentração do íon na solução de imersão  $[DGT]/[solução]$  com a variação do pH. A Figura 16 apresenta os valores de relação concentração medida pela DGT/concentração da solução.

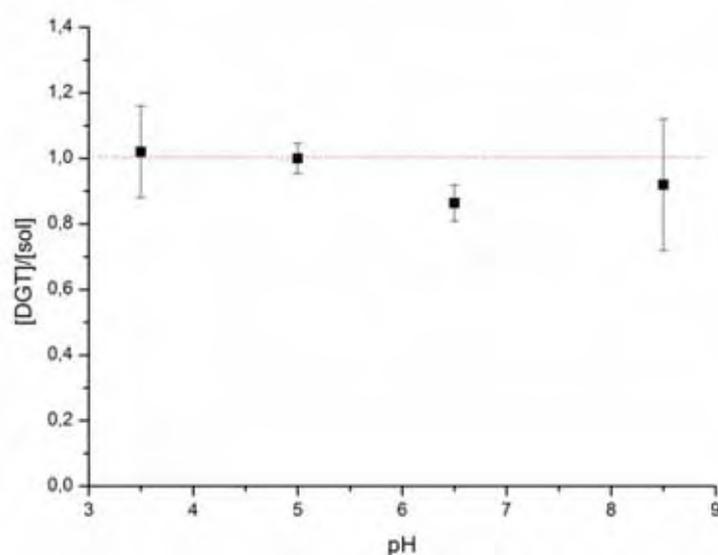


Figura 16. Apresenta a relação  $[DGT]/[solução]$  diante da variação de pH.

Na faixa de pH analisada (3,5 – 8,5) não foram observadas significativas alterações na retenção de Hg pela membrana P 81 (temperatura 23 °C, força iônica 0,05 mol L<sup>-1</sup>).

Li et al. (2002) investigaram a capacidade de ligação da membrana P 81 para os íons Cu(II) e Cd(II) na faixa de pH entre 0 e 12 (Período de 24 horas, temperatura 23 °C). Concluíram que a faixa de pH considerada ótima para retenção pela membrana P 81 é entre 4 e 9, valores encontrados em águas naturais. Segundo os autores, o pH da solução afeta a

forma química dos íons metálicos e dos grupos funcionais da membrana. Em pH muito baixo (menores que 2), o principal grupo ligante da membrana (ácido ortofosfórico) está presente predominantemente em sua forma ácida, a qual possui uma capacidade de ligação menor.

### 6.7 Efeito força iônica na capacidade de ligação da membrana P 81.

Em águas naturais encontram-se íons em diferentes concentrações. Diante disso, a variação da força iônica na retenção da membrana P 81 foi verificada.

O experimento foi realizado sob as condições de pH = 5, temperatura = 23 °C, e força iônica entre 0,5 e 100 mmol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>. A Figura 17 apresenta a relação [DGT]/[solução] para diferentes valores de força iônica.

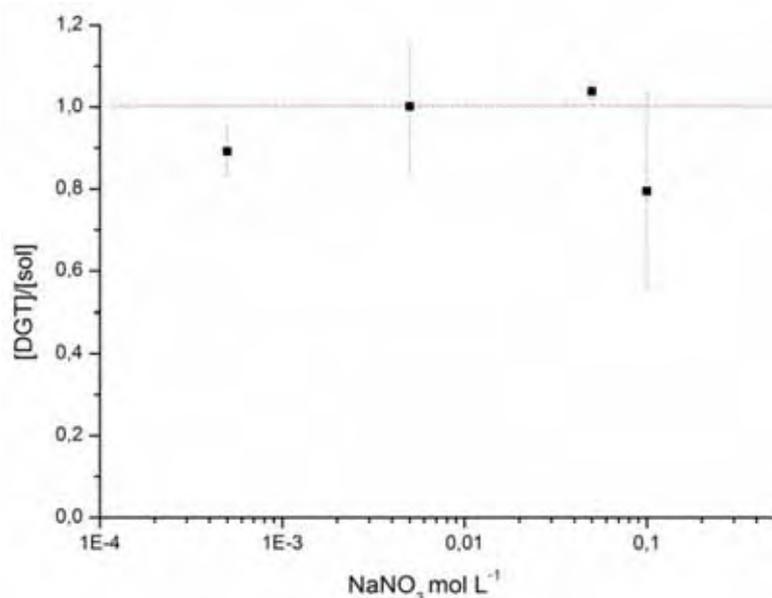


Figura 17. Relação da concentração obtida pela DGT em relação da solução (pH = 5,5; temperatura = 23 °C e força iônica de 0,0005 – 0,005 – 0,05 – 0,1 mol L<sup>-1</sup>).

A capacidade de retenção do íon Hg(II) pela membrana P 81 não sofreu significativa alteração para os valores de força iônica entre 0,5 e 100 mmol L<sup>-1</sup>.

Larner e Seen (2005) avaliaram o potencial de interferência da força iônica na retenção de Cd no papel cromatográfico 17 Chr (agente difusivo) com Chelex 100 como agente ligante (T = 20 °C e pH = 4,4). Notaram que a concentração de Cd medida pela DGT aumentava para forças iônicas menores que 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>.

Scally et al. (2006) verificaram que os íons Pb, Ni, Cu e Cd não tiveram seus coeficientes de difusão alterados em forças iônicas entre 1 – 100 mmol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> em géis a base de poliacrilamida, mas para forças iônicas menores que 0,1 mmol L<sup>-1</sup>, os valores dos coeficientes de difusão eram 50% menores.

A capacidade de ligação da resina poliacrilato de sódio (PA) foi investigada para retenção de Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> em forças iônicas de 1 – 10 – 100 – 700 mmol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> (24 horas, temperatura de 25 °C). Segundo os autores, a ligação desses íons ao PA ocorre provavelmente pelo mecanismo de troca iônica, ou seja, o Na presente na PA é substituído pelo Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> da solução. Foi observado que o acúmulo de massa de Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> na PA diminuía com o aumento da força iônica. Os autores concluíram que a utilização de PA como fase ligante na DGT não é adequado para implantação durante longos períodos em águas com forças iônicas elevadas, tais como água do mar ou de águas residuais (FAN et al., 2009).

Oliveira et al. (2011), avaliaram o potencial de interferência de Na na retenção de Ba pela membrana P 81 em água produzida. Observaram que para valores igual ou menores que 0,25 mol de NaCl L<sup>-1</sup>, a interferência de Na não é significativa. Porém, quando a concentração de NaCl é igual a 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a interferência de Na se torna considerável resultando no decaimento da massa de Ba retida. Concluíram que esse efeito de interferência é possível devido á competição entre Ba<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> pelo sítios ligantes ativos na membrana P 81.

Os materiais apresentam comportamentos distintos em relação ao efeito da força iônica, o que dificulta concluir de que maneira ela interfere nas determinações pela técnica DGT.

No presente trabalho, pode-se concluir que o comportamento dos materiais membrana P 81 e agarose para essa faixa de concentração de força iônica permaneceu sem alteração considerando os desvios obtidos, e que a recuperação do analito foi muito próxima da recuperação total.

### ***6.8 Efeito interferência de metais***

Os resultados do teste para avaliação do efeito da interferência dos metais Cu(II), Mn(II), Zn(II), Fe(II), Ca(II) e Mg(II) na determinação de Hg estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Apresenta os valores encontrados na avaliação de interferência de metais.

Átomo	C <sub>metal</sub> na solução ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	C <sub>metal</sub> /C <sub>Hg</sub> na solução	Recuperação * de massa de Hg (%)	Erro (%)
Cu	420,1	28,0	104,9	18,75
Mn	392,9	34,2	94,55	1,9
Zn	435,2	31,9	96,08	3,26
Fe	211,7	14,4	114,8	15,17
Ca	1490,5	24,39	82,70	0,53
Mg	1810,7	78,2	96,71	7,47

\*A recuperação de massa de Hg é obtida pela relação entre a concentração de Hg determinada pela DGT e a concentração de Hg na solução.

A recuperação de Hg foi acima de 80% para todas as soluções contendo os íons estudados, o que mostra que para as relações de concentração analito/interferente avaliadas, as interferências não foram significativas.

Oliveira et al. (2011) avaliou a interferência de Na para determinação de Ba (membrana P 81 como fase ligante e papel cromatográfico 3MM como fase difusiva, pH 5,5; tempo de 4 horas). Observaram que para concentração de NaCl igual a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  o efeito de interferência de Na torna-se considerável, possivelmente devido a competição entre  $\text{Ba}^+$  e  $\text{Na}^+$  pelos sítios ativo da membrana P 81.

Nesse trabalho a interferência de Na não foi avaliada separadamente como os demais elementos, mas vale lembrar que no teste de avaliação do efeito da força iônica foram utilizadas concentrações de  $\text{NaNO}_3$  entre  $0,5$  e  $100 \text{ mmol L}^{-1}$ , o que representa entre  $0,0115$  a  $2,6 \text{ g L}^{-1}$  de Na na solução, o que indica que até esse limite ( $2,6 \text{ g L}^{-1}$ ) a presença de Na não interfere de forma considerável na retenção de Hg pela membrana P 81.

### 6.9 Comparação entre os ligantes P 81 e chelex

O teste de comparação entre os ligantes, membrana P 81 e resina Chelex 100 teve como objetivo avaliar a retenção da massa de mercúrio entre essas duas fases ligantes. O resultado do procedimento pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Massa retida, relação da concentração de Hg determinada pela DGT e Hg na solução (pH = 5,5; força iônica = 0,05 NaNO<sub>3</sub> mol L<sup>-1</sup>).

Ligante	Massa retida (ηg)	[DGT]/[solução] ± SD
Resina chelex 100	42,58	0,80 ± 0,059
Membrana P 81	51,46	0,970 ± 0,068

A recuperação da massa de Hg pela resina Chelex foi aproximadamente 17% inferior à recuperação pela membrana P 81.

Conforme o Manual de Instruções da Chelex (2000) a resina possui alta seletividade para Hg<sup>2+</sup> na presença de íons de nitrato, porém na presença de íons cloreto essa seletividade diminui, embora não tenham sido utilizados íons cloreto na solução, a recuperação pela Chelex 100 nesse procedimento ficou abaixo da esperada.

Zhang e Davison (2012) relatam que a resina Chelex 100 possui uma ligação cineticamente limitada para o Hg. Em medidas por DGT, a concentração do íon na interface da camada difusiva e ligante deve ser negligenciável. À medida que a concentração na interface dessas camadas torna-se significativa, a taxa de difusão do íon diminui (a primeira lei de Fick não é obedecida) resultando em uma recuperação abaixo do esperado.

Gao et al. (2011) estudaram a medição de mercúrio pela Chelex 100 e observaram que durante as primeiras duas horas de imersão a acumulação do íon é rápida, porém após quatro horas a taxa de adsorção diminui, confirmando que limitação cinética da resina Chelex para uso no DGT.

Docekalova e Divis (2005) avaliaram a concentração de mercúrio medida pela resina Chelex 100 e a resina Spheron-Thiol e verificaram que para a Chelex 100 a concentração de Hg foi 3 vezes menor que a medida pela resina Spheron-Thiol. O coeficiente de difusão para Hg em agarose foi de  $8,86 \pm 0,11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para a Chelex 100 e  $9,08 \pm 0,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  para a Spheron-Thiol, isso pode ser explicado pela maior afinidade de grupos thiol para Hg(II).

Almeida (2011) comparou a membrana P 81 com a resina Chelex 100 para a determinação de Mn, Co, Ni, Cu e Zn por meio de imersão com dispositivos DGT (pH 5,5; força iônica 0,05 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>). Como meio difusivo foi utilizado papel cromatográfico 3MM. Verificou que não houve diferença significativa entre os ligantes nas condições de imersão, para nenhum dos íons avaliados. Concluiu que membrana P 81 e a resina Chelex 100

possuem forças de ligação semelhantes para estes elementos, considerando as condições do estudo.

Até o momento não foi relatado medições de mercúrio feitas com o uso da membrana P 81, mas segundo Li et al. (2005) a concentração da fração lábil medida por diferentes fases ligantes podem ser significativamente diferente o que sugere que a fração lábil do metal medida depende da força de ligação da resina utilizada.

Diante do exposto é fundamental selecionar o material (fase difusiva e/ou ligante) que apresenta melhor desempenho para quantificação do analito a fim de se evitar resultados subestimados principalmente para avaliações *in situ*.

#### **6.10 Imersão em amostra de água coletada Ribeirão Claro – bacia do Rio Corumbataí, SP.**

Adicionou-se  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg na água coletada do rio. Foram determinadas as concentrações de Hg total e lábil (obtida pela DGT). Mediu-se o pH e a condutividade elétrica ( $7,19$  e  $40,7 \mu\text{S cm}^{-1}$ , respectivamente). A temperatura foi mantida em  $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . A Tabela 7 mostra os valores das concentrações e da força iônica.

Tabela 7. Concentração total e lábil de Hg na solução e força iônica.

<i>Concentração Total</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Concentração Lábil</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Força Iônica*</i> ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
$28,8 \pm 1,8$	$0,025 \pm 0,006$	0,5

\* Valores da força iônica foram calculados segundo Griffin e Jurinak (1973).

O limite de detecção (LD) do Hg com o uso da técnica espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio foi de  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 10$ , critério =  $3\sigma$ ).

O fator de pré-concentração obtido em 92 horas de imersão com o uso da DGT foi 10.

É conhecido o fenômeno de adsorção de uma significativa fração de Hg nas superfícies dos recipientes, o que explicaria a queda na concentração de Hg na solução (DOCEKALOVA e DIVIS, 2005).

Os valores obtidos pela DGT foram bem inferiores ao valor de Hg total encontrado na solução. O pH e a força iônica medidos na solução estão na faixa considerada satisfatória para retenção da membrana P 81. Uma possível explicação para os baixos teores de Hg lábil obtidos, é a ligação do Hg com substâncias complexantes presentes em águas naturais.

Docekalova e Divis (2005) avaliaram a concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  no rio Svitata (República Tcheca) usando as resinas Chelex 100 e Spheron-Thiol como ligantes e agarose como meio difusivo. A concentração total de Hg foi de  $0,088 \pm 0,012 \mu\text{g L}^{-1}$  e a medida pela DGT foi de  $0,0042 \pm 0,0005 \mu\text{g L}^{-1}$  para Chelex 100 e  $0,0116 \pm 0,0009 \mu\text{g L}^{-1}$  para Spheron-Thiol. Concluíram que essa diferença pode ser explicada pelo fato da DGT medir apenas os íons e as espécies de mercúrio lábeis e não incluir íons e complexos orgânicos inertes.

Li et al. (2005) estudaram o desempenho da membrana P 81 e gel de poliacrilamida não restritivos como meio difusivo na presença de substâncias húmicas. Imersões em soluções sintéticas de Cd e Cu, enriquecidas com ácido húmico indicaram que os dispositivos DGT medem somente os metais livres e os complexos metálicos inorgânicos.

Tonello et al. (2007) calcularam o coeficiente de difusão (usando uma câmara de difusão) para  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , Al-HS (complexos orgânicos de Al) e Cu-HS (complexos orgânicos de Cu) e observaram que o coeficiente de difusão dos íons livres foi maior (82 % para  $\text{Al}^{3+}$  e 81 % para  $\text{Cu}^{2+}$ ) do que os coeficientes dos complexos.

Gomez et al. (2011) utilizaram a técnica DGT com três tipos de sistemas para medição de mercúrio (II) em água. A agarose foi utilizada como meio difusivo e as resinas Spheron-Thiol e 3-mercaptopropil como meios ligantes e gel de poliacrilamida (meio difusivo) com a resina 3-mercaptopropil (meio ligante). Quando há matéria orgânica dissolvida (MOD) na solução, os complexos Hg-MOD dominam a especiação de Hg(II). Como resultado, o coeficiente de difusão do Hg(II) na presença de MOD é menor do que quando não há MOD ligada aos íons de Hg(II). Isso demonstra a necessidade da calibração dos dispositivos DGT nas condições naturais da água. Os resultados da aplicação da técnica *in situ* dependem da validação do coeficiente de difusão usado na DGT.

### 6.11 Imersão in situ Ribeirão Claro - bacia do Rio Corumbataí, SP.

As imersões foram feitas no início do mês de outubro de 2011 e início de fevereiro de 2012 no Ribeirão Claro (bacia do rio Corumbataí). Em campo foram medidos os valores do pH, condutividade elétrica e temperatura, conforme indicados na Tabela 8.

Tabela 8. Valores médios de pH, força iônica e temperatura obtidos em campo no início e fim da imersão dos dispositivos DGT.

	Outubro 2011	Fevereiro 2012
<i>pH</i>	7,14	6,5
<i>Condutividade Elétrica</i> ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	40,7	62,5
<i>Força iônica*</i> ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	0,53	0,81
<i>TDS</i> ( $\text{mg L}^{-1}$ )**	26,05	40
<i>Temperatura</i> ( $^{\circ}\text{C}$ )	25,7	23,1

\*Valores da força iônica calculados segundo Griffin e Jurinak (1973).

\*\*Valores de TDS calculados segundo American Public Health Association (APHA) et al., 2005.

Foram determinadas as concentrações total, dissolvida e lábil (obtida pela DGT) como indicados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores da concentração total, dissolvida e lábil.

<i>Data</i>	<i>[ ] total</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>[ ] dissolvido</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>[Hg<sup>2+</sup>] lábil</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Outubro 2011	< 0,02	< 0,02	$(1,8 \pm 0,71) \times 10^{-3}$
Fevereiro 2012	0,082	0,045	$(0,621 \pm 0,024) \times 10^{-3}$

*Imersão realizada em outubro de 2011.*

O limite de detecção ( $n = 10$ , critério =  $3\sigma$ ) obtido para o Hg foi de  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ . As concentrações total e dissolvida determinadas nas amostras na imersão em outubro de

2011 ficaram abaixo do LD, o teor lábil de Hg  $1,8 \pm 0,71 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ , pode ser calculado devido capacidade de pré-concentração da técnica DGT. O fator de pré-concentração encontrado foi de 18,88.

Os valores de pH e força iônica encontrados na água estão na faixa considerada satisfatória para o sistema utilizado (agarose 1,5% e membrana P 81), conforme indicaram os resultados discutidos.

O coeficiente de difusão do Hg para a agarose 1,5% foi ajustado para a temperatura de 25,7 °C (medida em campo) conforme a relação de Stoke -Einstein.

Os valores encontrados para concentração total de Hg foram abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA n° 357 que é de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  para rios pertencentes a classe 3 (conforme Decreto Estadual n° 10755/77).

Não há atualmente legislações referentes aos valores de concentração dissolvida e lábil.

#### *Imersão realizada em fevereiro de 2012.*

O limite de detecção calculado nessa análise foi de  $0,0045 \mu\text{g L}^{-1}$  O fator de pré-concentração do DGT foi de 5,5.

Divis et al. (2009) e mediram a concentração lábil de  $\text{Hg}^{2+}$  (rio Svitava – República Checa) usando agarose como meio difusivo e como meio ligante a resina Duolite GT73. A concentração lábil medida foi de  $62000 \pm 11000 \mu\text{g L}^{-1}$ , valor inferior à concentração de Hg dissolvida  $94000 \pm 6000 \mu\text{g L}^{-1}$ . Segundo os autores o Hg fortemente complexado pelo carbono orgânico dissolvido pode atravessar o filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e pode ser medido, porém para a fração lábil (determinada pela DGT) esses complexos são excluídos das medidas.

A concentração lábil de Hg encontrada no Ribeirão Claro – SP foi de  $0,621 \pm 0,024 \times 10^{-3} \mu\text{g L}^{-1}$ , inferior aos valores da concentração total e dissolvida encontradas no local, esses valores estão bem abaixo do limite estabelecido pela legislação (CONAMA n° 357 – rio classe 3).

### 6.12 Imersão in situ rio Negro e rio Solimões, sub-bacia do Rio Negro, AM.

O pH, a condutividade elétrica e a temperatura medidos podem ser observados na Tabela 10. O parâmetro referente à força iônica foi bem diferente para os rios Negro e Solimões.

Tabela 10. Valores médios de pH, força iônica e temperatura obtidos em campo no início e fim da imersão dos dispositivos DGT.

	<i>Rio</i>	
	Negro	Solimões
<i>pH</i>	5,1	7,36
<i>Condutividade Elétrica (<math>\mu\text{S cm}^{-1}</math>)</i>	7,18	56,7
<i>Força iônica* (<math>\text{mmol L}^{-1}</math>)</i>	0,093	0,73
<i>TDS (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)**</i>	4,6	36,29
<i>Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	29,05	28,3
<i>TOC (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</i>	$10 \pm 0,14$	$8,45 \pm 0,06$

\*Valores da força iônica calculados segundo Griffin e Jurinak (1973).

\*\*Valores de TDS calculados segundo American Public Health Association (APHA) et al., 2005.

O valor encontrado para a força iônica no rio Negro foi cinco vezes menor do que o valor mínimo estudado nesse trabalho para faixa de força iônica considerada satisfatória para retenção pela membrana P 81. Quanto ao rio Solimões, o valor encontrado de força iônica está dentro da faixa considerada satisfatória. Os valores das concentrações de Hg podem ser observados na Figura 18.

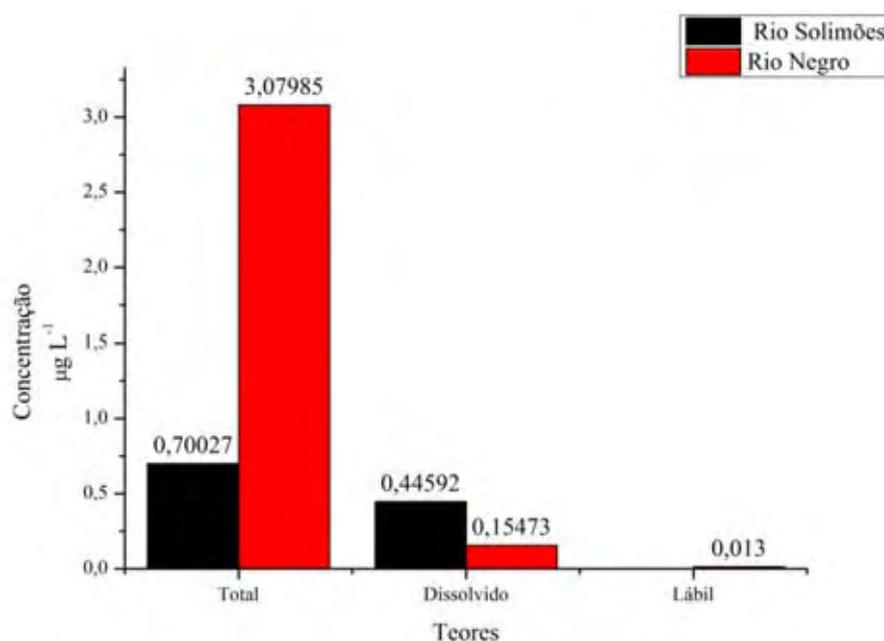


Figura 18. Apresenta os valores das concentrações total, dissolvida e lábil nos rios Negro e Solimões, AM.

Para o cálculo da fração lábil, o coeficiente de difusão do Hg foi ajustado para a temperatura média correspondente ao período de imersão conforme a relação Stokes-Einstein.

O fator de pré-concentração da membrana P 81 no rio Negro foi de 11,5. O limite de detecção do Hg encontrado nessa análise foi de  $0,0068 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 10$ , critério =  $3\sigma$ ).

Apesar de não estar na faixa de força iônica avaliada, foi possível quantificar os teores de mercúrio pela DGT no rio Negro, porém, é importante ressaltar que neste caso (alto teor de matéria orgânica e baixa força iônica) os dispositivos DGT precisam estar aferidos o mais próximo possível das condições naturais do meio, ou seja, a solução utilizada para se calcular o coeficiente de difusão deverá apresentar características similares às encontradas no rio.

Gao et al. (2011) mediram o teor dissolvido e lábil de Hg. Encontraram valores de  $0,0232 \pm 0,0093 \mu\text{g L}^{-1}$  para o teor dissolvido e  $0,0176 \pm 0,0036 \mu\text{g L}^{-1}$  para o teor lábil, os autores observam que a fração lábil é a mais perigosa para os microorganismos, nesse caso indica 75% do Hg presente nessa área.

A fração lábil de Hg do rio Solimões foi inferior a  $0,0068 \mu\text{g L}^{-1}$  (LD), o que mostra que apesar de relativamente alta a fração dissolvida, esse elemento se encontra na forma inerte e, conseqüentemente, não biodisponível para os organismos.

## 7. CONCLUSÕES

Os materiais avaliados agarose e membrana de celulose (P 81) mostraram-se de fácil preparo e aplicáveis nos dispositivos DGT, além de serem mais acessíveis e de custo inferior que os materiais convencionalmente utilizados.

A combinação da agarose como agente difusivo e da membrana P 81 como agente ligante foram eficientes para determinação de mercúrio, pois a massa desse elemento é acumulada na resina linearmente em função do tempo e não apresentou interação com a fase difusora (agarose).

Para os parâmetros de pH (3,5 – 8,5) e força iônica (0,5 – 100 mmol L<sup>-1</sup>) os materiais avaliados obtiveram bom desempenho para imersões no laboratório e, possivelmente, para imersões *in situ*.

Em comparação com a resina Chelex 100, a recuperação de mercúrio pela membrana P 81 foi superior. Tal fato pode ser explicado devido à cinética limitada da resina Chelex 100 para o Hg, que diminui o acúmulo de massa desse íon na resina.

A concentração lábil de Hg medida do rio Solimões estava bem abaixo da total e da dissolvida, o que indica que o Hg presente nesse local não se encontra biodisponível para os organismos. Não há até o momento dados referentes ao teor lábil de Hg nesse local.

Para o rio Negro, foi possível quantificar a concentração de mercúrio, porém a força iônica medida ficou abaixo dos valores avaliados no trabalho, nessa situação, sugere-se que os dispositivos sejam aferidos para valores de força iônica encontrados no meio.

Nas coletas em campo realizadas na bacia do Ribeirão Claro as concentrações de mercúrio estavam em níveis muito baixos (bem abaixo do limite estabelecido pela legislação CONAMA n°357), mas devido à capacidade de pré-concentração do DGT foi possível quantificar a fração lábil de Hg.

O método desenvolvido permitiu avaliações em campo com resultados satisfatórios lembrando que esse método mede apenas a fração do íon livre e complexos lábeis, não avalia a concentração inerte do metal e pode ser utilizado como uma ferramenta para análise de mercúrio(II) em água de rio.

## 8. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARIANO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n° 6B, p. 1145-1154, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA, **Bacias hidrográficas**. Disponível em:< <http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/amazonica.aspx>> Acesso em 07 de outubro de 2012.

ALEXANDRE, S. C., **Avaliação de área contaminada por mercúrio total em Descoberto – Minas Gerais**. Viçosa: 2006, Tese (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2006.

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. **Analytica Chimica Acta**, v. 418, p. 53–68, 2000.

ALMEIDA, E. **Determinação de metais na bacia do rio Piracicaba usando as técnicas e Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) e Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. Piracicaba, 2011, Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washigton D.C., 2005.

AZEVEDO, F.A. Dinâmica ambiental e riscos do mercúrio. **Tecbahia R. Baiana Tecnol.**, v. 1, n° 1, p. 32-48, 1993.

AZEVEDO, R. P. Uso de água subterrânea em sistema de abastecimento público de comunidades na várzea da Amazônia central. **Acta Amazonica**, v. 36, n° 3, p. 313-320, 2006.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BISINOTI, M. C., **Produção de Hg orgânico em sedimentos tropicais a partir do Hg<sup>0</sup>: Experimentos em microcosmos.** Campinas, 2002, Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. **Química Nova**, v. 27, n° 4, p. 593-600, 2004.

BONOTTO, D. M.; SILVEIRA, E. G. **The Amazon gold rush and environmental mercury contamination.** Nova York, New Science Publishers, 2009.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F.C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traço em águas naturais. **Química Nova**, v. 25, n° 5, p. 808-813, 2002.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM. Poconé: um campo de estudos do impacto ambiental do garimpo; Environmental Technology Series; CETEM: Rio de Janeiro. 1991b; 113pp.

CLARISSE, O.; HINTELMANN, H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). **Journal of Environmental Monitoring**, v. 8, p. 1242-1247, 2006.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. Águas Superficiais. São Paulo. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/%C3%81guas-Superficiais/37-O-Problema-da-Escassez-de-%C3%81gua--no-Mundo>> Acesso em 19 de dezembro de 2011.

CUNHA, M. A. A. **Diagnóstico da qualidade das águas da bacia do Ribeirão Claro (SP) através de diversas análises inclusive multivariadas.** Rio Claro: 2000, 168 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

CUSSLER, E. L. **Diffusion : Mass transfer in fluid systems.** Disponível em:<[http://books.google.com.br/books?id=TGRmfTrsPTQC&pg=PA101&h%20l=pt-%20BR&source=gbs\\_toc\\_r&cad=4#v=onepage&q&f=true](http://books.google.com.br/books?id=TGRmfTrsPTQC&pg=PA101&h%20l=pt-%20BR&source=gbs_toc_r&cad=4#v=onepage&q&f=true)>. Acesso em janeiro de 2012.

DALY, D. C.; ZEIDMANN, V.K.; OLIVEIRA, A. A; MORI, S. A; VICENTINI, A.; COHN-HAFT, M.; SUFFREDINI, I. B.; LAURENCE, W. F.; LAURENCE, S.G.; BORGES, S.H; PINHEIRO, M., Florestas do Rio Negro, São Paulo, Ed. Schwarcz Ltda, 2001.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics. **Environ Chem**, v. 9, p. 1-13, 2012.

DGT RESEARCH LTD. **DGT** – for measurements in waters, soils and sediments. Lancaster, UK. Disponível em: <<http://www.dgtresearch.com/dgtresearch/dgtresearch.pdf>>. Acesso em: 18 de novembro de 2011.

DINIZ, A. D. **Origem e dinâmica do mercúrio em sistemas de transformação latossolo-podzol na bacia do rio Negro, Amazonas**. 2010. 142 f. Tese (Doutorado em Geografia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2011.

DIVIS, P.; SZKANDERA, R.; BRULIK, L.; DOCEKALOVA, H.; MATUS, P.; BUJDOS. Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a Thin-films Technique. **Analytical Sciences**, v. 25, p. 575-578, 2009.

DOCEKALOVA, H.; DIVIS, P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. **Talanta**, v. 65, p. 1174-1178, 2005.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” - A meaningless term? **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n° 5, p. 793-807, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA, Ambient water quality criteria for mercury. Washington: US, EPA. Criteria and Standards Division, 1985.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA, Mercury Study Report to Congress: Volume III: Fate and Transport of Mercury in the Environment. 1997.

FAN, H.; SUN, T.; LI, W.; SUI, D.; JIN, S.; LIAN, X. Sodium polyacrylate as a binding agent in diffusive gradients in thin films technique for the measurement of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  in waters. **Talanta**, v. 79, p. 1228-1232, 2009.

FISHBEIN, L. Chromatographic and biological aspects of inorganic mercury. **Chromatographic Reviews**, v. 15, p. 195-238, 1971.

FORSBERG, J.; DAHLQVIST, R.; GELTING-NYSTROM, J.; INGRI, J. Trace metal speciation in brackish water using diffusive gradients in thin films and ultrafiltration:

comparation of techniques. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 3901-3905, 2006.

GAO, Y.; CANCK, E.; LEERMAKERSA, M.; BAEYENSA, W.; VOORT, P. Van Der. Synthesized mercaptopropyl nanoporous resins in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations. **Talanta**, v. 87, p. 262-267, 2011.

GARMO, Ø. A.; ROYSET, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. **Anal. Chem.**, v. 75, p. 3573-3580, 2003.

GARMO, A.; NAVQI, K. R.; ROYSET, O.; STEINNES, E. Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT). **Anal Bioanal Chem**, v. 386, p. 2233-2237, 2006.

GE – HEALTHCARE, Technical Information, Submarine System Agarose NA  
Disponível em  
<[http://www.gelifesciences.com/aptrix/upp00919.nsf/Content/9B3A4D61BE23C75FC1257628001CD11A/\\$file/18101874.pdf](http://www.gelifesciences.com/aptrix/upp00919.nsf/Content/9B3A4D61BE23C75FC1257628001CD11A/$file/18101874.pdf)>. Acesso em dezembro de 2010.

GÒMEZ, C. F.; DIMOCK, B.; DÍEZ, S. Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays. **Chemosphere**, v. 85, p. 1452-1457, 2011.

GRIFFIN R. A.; JURINAK J. J. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. **Soil Sci.**, v. 116, p. 26-30, 1973

JOINHAS, L. A. **A Floresta Estadual Edmundo Navarro de Andrade como um espaço de contradição: entre a memória e o esquecimento**. Campinas, 2008. Tese (Doutorado em Geografia) – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

KEHRIG, H. A.; MALM, O.; PALERMO, E. F. A.; SEIXAS, T. G.; BAÊTA, A. P.; MOREIRA, I. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 34, n° 3, p. 377-384, 2011.

LACERDA, L. D.; SANTOS, A. F.; MARINS, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n° 2, p. 366-369, 2007.

LI, W.; ZHAO, H.; TEASDALE, P. R.; JOHN, R.; ZHANG, S. 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. **Analytical Chimica Acta**, v. 464, p. 331-339, 2002.

LI, W.; ZHAO, H.; TEASDALE, P. R.; JOHN, R.; WANG, F. Metal speciation measurement by diffusive in thin films technique with different binding phases. **Analytical Chimica Acta**, Amsterdam, v. 533, p. 193-202, 2005.

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, Plano Diretor: Conservação dos Recursos Hídricos por meio da Recuperação e da Conservação da Cobertura Florestal da Bacia do Rio Corumbataí, Prefeitura Municipal de Piracicaba e 2002.

MALM, O.; LACERDA, L. D de. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estudos avançados**, v. 22, n° 63, p. 173-190, 2008.

MANUAL DE INSTRUÇÕES DE CHELEX 100 E CHELEX 20 CHELANTING ION EXCHANGE RESIN, Laboratórios Bio-Rad, 2000. Disponível em < [http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184\\_Chelex.PDF](http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184_Chelex.PDF) .> Acesso em 01 dezembro 2011.

MICARONI, R. C. M.; BUENO, M. I. M.; JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. **Química nova**, v. 23, n° 4, p. 487-495, 2000.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Água. Disponível em : <http://www.mma.gov.br/agua/recursos-hidricos/aguas-subterraneas/ciclo-hidrologico>.> Acesso em 15 de outubro de 2012.

MORAES, D. S. L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**, v. 36, n° 3, 2002.

MORAIS, E. B. **Indicadores microbiológicos, metais e índice de qualidade da água (IQA) associada ao uso e ocupação da terra para avaliação da qualidade ambiental da microbacia do rio Cabeça, na Bacia do Rio Corumbataí**, 2010.138 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010.

NUVOLARI A., TELLES, D. A., RIBEIRO, J. T., MIYASHITA, N.J., RODRIGUES, R. B., ARAUJO, R. **Esgoto Sanitário: Coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**, 1° edição, São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2003.

OLIC, Nelson Bacic. **Escassez do “ouro azul” gera tensões hidroconflitivas:** 2010. Disponível em [http://www.clubemundo.com.br/revistapangea/show\\_news.asp?n=71&ed=4](http://www.clubemundo.com.br/revistapangea/show_news.asp?n=71&ed=4)- Revista Pangea> Acesso em 30 de dezembro de .2011.

OLIVEIRA, L. C.; SARGENTINI, E. J.; ROSA, A. H.; ROCHA, J.C.; SIMÕES, M. L.; MARTIN NETO, L.; SILVA, W. T. L.; SERUDO, R. L, The influence os seasonalness of the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro River (Amazon State) waters: Interactions from with Hg (II). **J. Braz. Chem. Soc**, v.18, n° 4, p. 860-868, 2007.

OLIVEIRA, L. C.; SERUDO, R. L.; BOTERO, W. G.; MENDONÇA, G. R.; Distribuição de mercúrio em diferentes solos da bacia do médio rio Negro – AM: Influência da matéria orgânica no ciclo biogeoquímico do mercúrio. **Química nova**, v. 30, n° 2, p. 274-280, 2008.

OLIVEIRA, W.; CARVALHO, M. F. B.; ALMEIDA, E.; DOMINGOS, R.N.; MENEGÁRIO, A.; BROSSI – GARCIA, A.; FILHO, V. F. N.; SANTELLI, R. Determination of labile barium in oil produced formation water using paper-based DGT samplers. **Talanta**. No prelo.

PAIVA, R. C. D. **Modelagem hidrológica e Hidrodinâmica de grandes bacias. Estudo de caso: Bacia do Rio Solimões.** 2009. 182 p. Dissertação (Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

PANTHER, J. G.; STILLWELL, K. P.; POWELL, K. J.; DOWNARD, A. J. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters. **Analytica chimica Acta**, v. 622, p. 133 – 142, 2008.

PESAVENTO, M.; ALBERTI, G.; BIESUZ, R. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review. **Analytica Chimica Acta**, Pavia, v. 631, p. 129–141, 2009.

PINTO, A. L. **Vamos conhecer Rio Claro: Importância do ribeirão claro para o abastecimento urbano de rio claro – SP.** Coletânea 002, Rio Claro, 1993.

PINTO, A. G. N. HORBE, A. M. C., SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S. A. F. PASCOALOTO, D.; SANTOS, H. M. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. **Acta amazonica**, v. 39, n° 3, p. 627 – 638, 2009.

PS ANALYTICAL. Method for mercury in drinking. Methods of analysis. Manual PSAnalytica Ltda, 2002.

PRESS, F. **Para Entender a Terra**. [S.I.]: Artmed, 2006.

QUEIROZ, M. M. A.; HORBE, A. M.C.; SEYLER, P.; MOURA, C. A.V. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães – Amazonas – Brasil. **Acta Amazonica**, v. 39, n° 4, p. 943-952, 2009.

RAIJ, Bernardo van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011.

RIBEIRO, M. N. G, Aspectos Climatológicos de Manaus, **Acta Amazonica**, v. 6, n° 2, p. 229-233, 2009.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI Jr, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, p. 699 – 707, 2003.

SANTOS, H.M.C. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica da rio Negro na orla de Manaus, AM. **Acta Amazônica**, v. 39, p. 627 – 638, 2009.

SCALLY, S.; DAVISON, W.; ZHANG, H. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 222-229, 2006.

SILVA, C. L. **Análise da tectônica cenozoica da região de Manaus e adjacências**, 2005. 285 f. Tese (doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista, 2005.

SILVA, G. S.; BISINOTI, M. C.; FADINI, P.S.; JARDIM, W. F. FOSTIER, A. H. Major Aspects of the Mercury Cycle in the Negro River Basin, Amazon. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n° 6, p.1127-1134, 2009.

SIMOM, M.; GARCIA, I. Physico-chemical properties of the soil-saturation extracts: estimation from electrical conductivity. **Geoderma**, v. 90, p. 99 – 109, 1999.

SISSOM, L. E.; PITTIS, D. R. **Fenômenos de Transportes**, Rio de Janeiro: LTC, 2001.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T.; TOLEDO, M.C.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. 2° Ed, São Paulo, Companhia Editora Nacional, 2009.

TERCIER, M. L., BUFFLE, J. Antifouling Membrane-Covered Voltammetric Microsensor for *in Situ* Measurements in Natural Waters. **Anal. Chem.**, v. 68, p. 3670 - 3678, 1996.

TOMAZELLI, A. C. **Estudo compativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo**. 2003. 124 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdades de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

TONELLO, P. S. **Uso da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e ultrafiltração com fluxo tangencial no estudo da labilidade de Al(III) e Cu(II) em sistemas aquáticos**. 2009, 123 f. Tese (Doutorado em Química) – Univ. Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

VRANA, B.; MILLS, G. A.; ALLAN, I. J.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISON, G.; GREENWOOD, R. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, p. 845-868, 2005.

VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Prediction of the bioaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. **Chemosphere**, v. 48, p. 645–651, 2002.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n° 5, p. 487 – 495, 1998.

WHATMAN Ltd. **Ion exchange papers**. Kent, UK, 2007-2009. Disponível em: <<http://www.whatman.com/IonExchangePapers.aspx>>. Acesso em: 12 de agosto de 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. *Environmental Health Criteria* (EHC 101). Methylmercury. Geneva, 1990. 143p.

ZEIDEMANN, V. K. **Florestas do Rio Negro**. São Paulo: Companhia das Letras:

UNIP, 2001.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 398, 329–340, 1999.

ZHANG, Y. L. et al. Complexing of metal ions by humics substances. In: GAFFNET, J. S; MARLEY, N. A (Ed). *Humic and fulvic: isolation, structure and environmental role*. Washington: **American Chemical Society**, p 194 – 206, 1996.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance characteristic of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 3391-3400, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ speciation measurements of trace components of natural waters using thin films gel. **Nature**, v. 367, p. 546-548, 1994.