

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Cristina Ramos Trindade**

**ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM ÁGUAS ESTUARINAS  
DO AMAZONAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE  
REDISSOLUÇÃO**

Santa Maria, RS

2020

**Cristina Ramos Trindade**

**ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM ÁGUAS ESTUARINAS DO  
AMAZONAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química Analítica**.

Orientador: Professor Dr. Leandro Machado de Carvalho

Santa Maria, RS

2020

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Trindade, Cristina Ramos  
ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM ÁGUAS ESTUARINAS DO  
AMAZONAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO /  
Cristina Ramos Trindade.- 2020.  
58 f.; 30 cm

Orientador: Leandro Machado de Carvalho  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. Especificação 2. Níquel e cobalto 3. Voltametria de  
redissolução 4. Águas estuarinas 5. Amazonas I. Machado  
de Carvalho, Leandro II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, CRISTINA RAMOS TRINDADE, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Cristina Ramos Trindade**

**ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM ÁGUAS ESTUARINAS DO  
AMAZONAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

Dissertação apresentada ao curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química Analítica**.

**Aprovado em 24 de setembro de 2020:**



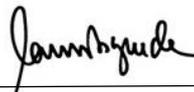
---

**Leandro Machado de Carvalho, Dr. (UFSM)**  
(Presidente/Orientador)



---

**Paulo Cícero do Nascimento, Dr. (UFSM)**



---

**Carlos Eduardo de Rezende, Dr. (UENF)**

## **DEDICATÓRIA**

*Aos meus pais, Eva Ramos Trindade e Ramires Trindade por todo incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho agradeço imensamente pela oportunidade de ser sua orientada nesses dois anos de mestrado, pela acolhida ao LACHEM, pelos ensinamentos, e por toda ajuda na realização desse trabalho.

Aos professores Paulo Cícero do Nascimento, Alexandre Batista Schneider e Carlos Eduardo de Rezende, pelas contribuições, correções e disponibilidade em participar da minha banca de qualificação e defesa.

Aos colegas de laboratório, em especial a Milena Pendeza de Ávila, Maiara Maziero e Gabriel Moraes Reis, por todas as palavras de incentivo, pelos cafés, almoços, conversas, e simplesmente por poder contar com a amizade de vocês.

Ao Cristian Henrique Krause e a Diana Tomazi Muratt pelo treinamento no VA Stand, por todas as dicas e ajudas na voltametria. Ao Gabriel Moraes Reis pela convivência mais próxima, agradeço por toda ajuda em todos os momentos que precisei. Ao Luis Ferraz um grande amigo e colega de trabalho, agradeço pela sempre disponibilidade em poder ajudar.

Aos alicerces da minha vida meus queridos pais, Eva Ramos Trindade e Ramires Trindade, por todo incentivo, apoio, e presença mesmo na distância em todos os momentos, por terem me concedido a vida, e por serem exemplos de honestidade, simplicidade e persistência.

Ao meu noivo Maico Reichert Haas, meu companheiro na caminhada da vida, agradeço pela paciência nesses muitos anos juntos, obrigada pela dedicação e por ter sempre teu ombro amigo.

Aos meus irmãos, Jarbas Ramos Trindade e Fernando Ramos Trindade, por saber que na vida tenho com quem contar.

Ao Bom Deus, pois sem ele nada disso seria possível, pela renovação constante da fé, e confiança dos seus planos para minha vida.

A Mãe Três Vezes Admirável de Schoenstatt pelas infinitas bênçãos, abrigo espiritual, proteção e luz.

A Irmã Mariluci Cavalini, por todas as orações, terços rezados em meu nome, pelos conselhos, conversas e amizade que temos, que alegria ter te encontrado no Santuário Tabor em Santa Maria.

A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), e ao Departamento de Química por me oportunizar o aperfeiçoamento de excelência durante o curso de mestrado.

A CAPES pelo suporte financeiro.

*Fazer o ordinário extraordinariamente bem.*

*(Pe. Jose Kentenich)*

## RESUMO

### ESPECIAÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM ÁGUAS ESTUARINAS DO AMAZONAS EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO

AUTORA: Cristina Ramos Trindade

ORIENTADOR: Leandro Machado de Carvalho

Os estuários são definidos como a região de mistura das águas doce do rio e salgada do oceano, sendo também caracterizados como ecossistemas dinâmicos inseridos em uma complexa rede hidrográfica. Dentre os estuários, destaca-se o estuário do rio Amazonas como um dos mais importantes do mundo. O presente estudo teve como objetivo realizar a especiação completa de níquel e cobalto no estuário do Amazonas. As amostras de águas foram coletadas durante a expedição científica GEOTRACES M147 a bordo do navio de pesquisas Meteor (Alemanha). Um total de 106 amostras foram coletadas, as quais foram subdivididas em 2 grupos: filtradas (em membranas de  $0,2 \mu\text{m}$ ) e não-filtradas ( $>0,2 \mu\text{m}$ ). A determinação de Ni (II) e Co (II) foi realizada de forma simultânea na presença do complexante DMG  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  por voltametria adsorptiva de redissolução catódica (AdCSV). Durante o estudo, observou-se a formação de complexos de Ni com a DMG com elevada constante de estabilidade ( $\log K > 17$ ), permitindo assim a determinação de Ni “reativo” ligado a complexos orgânicos lábeis ( $\log K < 17$ ) com a matéria orgânica dissolvida (DOM). O mesmo comportamento não foi observado para as espécies “reativas” de Co dissolvidas. Este fato pode ser explicado devido à formação de complexos orgânicos fortes com o Co na fase dissolvida, mais estáveis que os complexos de Co com a DMG. Por meio deste estudo, observou-se que acontecem dois processos principais de transporte ao longo do estuário: remoção e adição das espécies de Ni e Co. A diminuição das espécies pode estar ligada à absorção biológica nas regiões de salinidade média ( $\sim 13-20$ ). O fenômeno de adição também foi observado na zona de mistura de alta salinidade ( $>23$ ). Observou-se também a adição das espécies dissolvidas ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) e particuladas ( $>0,2 \mu\text{m}$ ) de Ni e Co, as quais foram observadas em amostras de alta salinidade ( $\sim 30-35$ ). Assim, pode-se concluir que as espécies de Ni e Co entram na zona estuarina predominantemente associadas a partículas ( $\sim 70-90\%$ ), principalmente relacionadas à região do rio Amazonas. As espécies coloidais ( $0,015-0,2 \mu\text{m}$ ) de Ni também foram observadas na zona de mistura do estuário. No entanto, a maior parte do Ni dissolvido é transportado na zona de mistura estuarina como espécies solúveis ( $<0,015 \mu\text{m}$ ).

**Palavras-chave:** Estuário, Especiação, Níquel, Cobalto.

## ABSTRACT

### SPECIATION OF NICKEL AND COBALT IN ESTUARIA WATERS FROM AMAZON BY STRIPPING VOLTAMETRY

AUTHOR: Cristina Ramos Trindade

ADVISOR: Leandro Machado de Carvalho

The estuaries are defined as the region of mixing fresh water from the river and sea water. They are characterized as dynamic ecosystems inserted in a complex hydrographic network. Among the estuaries, the Amazon River estuary stands out as one of the most important in the world. The present study aimed to carry out the complete speciation of nickel and cobalt in the Amazon estuary. Water samples were collected during the scientific expedition GEOTRACES M147 on board the research ship Meteor (Germany). A total of 106 samples were collected, which were subdivided into 2 groups: filtered (using 0.2  $\mu\text{m}$  membranes) and unfiltered ( $>0.2 \mu\text{m}$ ). The determination of Ni (II) and Co (II) was carried out simultaneously in the presence of dimethylglyoxime (DMG) 0.1 mol L<sup>-1</sup> as complexing agent by adsorptive cathodic stripping voltammetry (AdCSV). During the study it was observed the formation of Ni complexes with DMG with high stability constant ( $\log K >17$ ), thus allowing the determination of "reactive" Ni bound to labile organic complexes ( $\log K <17$ ) with the dissolved organic matter (DOM). The same behavior was not observed for "reactive" dissolved Co species. This fact can be explained due to the formation of strong organic complexes with Co in the dissolved phase, which are more stable than Co complexes with DMG. Two important processes were observed along the estuary: removal and addition of Ni and Co species. The decrease of Ni and Co species may be linked to biological absorption in regions of medium salinity (~13-20). The phenomenon of addition was also observed in the high salinity mixing zone ( $>23$ ). The addition of dissolved ( $<0.2 \mu\text{m}$ ) and particulate ( $>0.2 \mu\text{m}$ ) species of Ni and Co was also observed, which were observed in high salinity samples (~ 30-35). Thus, it can be concluded that Ni and Co species enter the estuarine zone predominantly associated with particles (~70-90%), mainly related to the Amazon River region. Colloidal species (0.015-0.2  $\mu\text{m}$ ) of Ni were also observed in the mixing zone. However, most of the dissolved Ni is transported in the estuarine mixing zone as soluble species ( $<0.015 \mu\text{m}$ ).

**Key-words:** Estuary, Speciation, Nickel, Cobalt.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1- Imagem por Microscopia Eletrônica representando os coloides de cobre e cádmio.....   | 25 |
| Figura 2- Imagem por Microscopia Eletrônica representa coloides de água subterrâneas.....  | 26 |
| Figura 3- Estrutura química da dimetilglioxima.....  | 27 |
| Figura 4-Voltamograma de determinação simultânea de Ni e Co.....   | 29 |
| Figura 5-Curva de calibração para Ni pelo método da adição do padrão.....  | 30 |
| Figura 6- Curva de calibração para Co pelo método da adição do padrão.....   | 31 |
| Figura 7- Coletor de amostras <i>Fish</i> e laboratório com sala limpa ( <i>Clean Lab</i> ) .....  | 36 |
| Figura 8 - Mapa da região de estudos na região do Amazonas e Oceano Atlântico incluindo as estações de amostragem.....   | 37 |
| Figura 9 – Gradientes de salinidade da região de estudos no estuário do Amazonas, Pará e Oceano Atlântico de acordo com os transectos realizados durante as amostragens..... | 37 |
| Figura 10- Amostras condicionadas em recipientes plástico, coletadas em diferentes locais de Pluma Amazônica.....  | 39 |
| Figura 11- Bloco digestor para irradiação UV.....  | 40 |
| Figura 12- Concentração de níquel dissolvido ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) em função do gradiente de salinidade.....  | 41 |
| Figura 13- Estudo comparativo da distribuição de Ni total, dissolvido e reativo em função do gradiente de salinidade.....  | 42 |
| Figura 14- Concentração de cobalto dissolvido em razão do gradiente de salinidade.....   | 43 |
| Figura 15- Estudo comparativo da distribuição de Co total e Co total dissolvido em função do gradiente de salinidade.....  | 45 |
| Figura 16- Estudo comparativo para Ni (A) e Co (B) medidos por ICP-MS e AdCSV.....   | 46 |
| Figura 17- Concentração de níquel dissolvido ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) após diferentes processos de filtração em função do gradiente de salinidade.....                       | 47 |
| Figura 18- Distribuição de níquel e Co particulado (%) na pluma do Amazonas em função do gradiente de salinidade.....  | 48 |
| Figura 19- Distribuição espacial das espécies de (A) Ni e (B) Co dissolvidos.....  | 49 |
| Figura 20- Distribuição de (A) Ni e (B) Co dissolvido ( $0,2 \mu\text{m}$ ) nos transectos de maior influência na região estudada.....                                       | 50 |
| Figura 21- Distribuição de (A) Ni e (B) Co particulado ( $0,2 \mu\text{m}$ ) na pluma do Amazonas.....   | 51 |

## LISTA DE TABELA

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1- Alguns ligantes usados para a determinação de elementos por voltametria adsorbtiva de redissolução (AdSV) ..... | 27 |
| Tabela 2- Medida da amostra certificada NIST 1640-A com ensaios de recuperação para Ni e Co.....                          | 32 |
| Tabela 3- Medidas do branco para Ni e Co com médio e desvio padrão.....   | 33 |
| Tabela 4- Estações de amostragem agrupadas de acordo com a localização/transecto.....                                     | 34 |
| Tabela 5- Parâmetros experimentais do método voltamétrico por AdSV aplicado.....  | 38 |

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

|        |   |
|--------|---|
| AdSCV  | <i>Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry</i>        |
| AdSV   | <i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i>                 |
| CSV    | <i>Cathodic Stripping Voltammetry</i>                   |
| DMG    | Dimetilglioxima   |
| DOM    | <i>Dissolved Organic Matter</i>                         |
| EFTEM  | <i>Energy-filtered Transmission Electron Microscopy</i> |
| ICP-MS | <i>Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>     |
| LACHEM | Laboratório de análises químicas                        |
| PSU    | <i>Practical Salinity Unit</i>                          |
| TEM    | <i>Transmission Electron Microscopy</i>                 |
| UV     | <i>Ultraviolet</i>                                      |

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>   | <b>14</b> |
| 1.1 OBJETIVOS.....  | 16        |
| <b>1.1.1 Geral.....</b>   | <b>16</b> |
| <b>1.1.2. Específicos.....</b>  | <b>16</b> |
| <b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>  | <b>16</b> |
| 2.1 Especificação de metais em estuários.....   | 16        |
| 2.2 Voltametria adsortiva de redissolução.....  | 19        |
| 2.3 Especificação de níquel e cobalto nas amostras de água.....                                   | 22        |
| 2.4 Interações dos elementos com a matéria orgânica dissolvida (DOM) e estruturas coloidais.....  | 23        |
| 2.5 Uso da dimetilglioxima como complexante.....  | 26        |
| <b>3. MATERIAIS E METÓDOS.....</b>  | <b>28</b> |
| <b>3.1 Materiais e reagentes.....</b>   | <b>28</b> |
| 3.1.1 Instrumentação.....   | 28        |
| 3.1.2 Reagentes e soluções.....   | 28        |
| 3.1.3 Determinação de níquel e cobalto .....  | 29        |
| <b>3.2 Parâmetros de validação do método.....</b>   | <b>31</b> |
| <b>3.3 Amostras de água.....</b>  | <b>33</b> |
| <b>3.4 Análise voltamétrica.....</b>  | <b>38</b> |
| <b>3.5 Tratamento das amostras de água com radiação UV.....</b>                                   | <b>38</b> |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>  | <b>40</b> |
| 4.1 Especificação de níquel dissolvido em função do gradiente de salinidade.....                  | 40        |
| 4.2 Especificação de níquel total, dissolvido e reativo em função do gradiente de salinidade..    | 42        |
| 4.3 Especificação de cobalto dissolvido em função do gradiente de salinidade.....                 | 43        |
| 4.4 Especificação de cobalto total e dissolvido em função do gradiente de salinidade.....         | 44        |
| 4.5 Distribuição de níquel reativo na pluma do Amazonas em relação ao tamanho das partículas..... | 47        |
| 4.6 Distribuição de níquel e cobalto particulado na pluma do Amazonas.....                        | 48        |
| 4.7 Distribuição espacial das espécies de níquel e cobalto na pluma do Amazonas.....              | 49        |
| <b>5. CONCLUSÕES.....</b>   | <b>52</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>54</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Os estuários da costa norte do Brasil são ecossistemas dinâmicos que constituem locais de refúgio, reprodução e crescimento de inúmeras espécies animais que apresentam elevada produtividade primária, importância socioambiental e estão inseridos em uma complexa rede hidrográfica. Dentre os estuários, pode-se destacar como um dos mais importantes o estuário do rio Amazonas (MONTEIRO et al., 2015). O estuário do Amazonas é um ambiente altamente energético, onde a descarga fluvial e a maré são os principais forçantes hidrodinâmicos. A descarga média fluvial é de aproximadamente  $170.000 \text{ m}^3/\text{s}$ , com máximos e mínimos de  $270.000 \text{ m}^3/\text{s}$  e  $60.000 \text{ m}^3/\text{s}$ , respectivamente (VINZON et al., 2007).

Os estuários são definidos como a região de mistura das águas doce do rio e salgada do oceano. De acordo com essa definição, o estuário do Amazonas se estende desde a cidade de Óbidos onde a maré se propaga na estiagem, até a plataforma continental interna e média, onde ocorre a frente salina (VINZON et al., 2007). A imensa pluma do rio Amazonas contempla mais de  $6 \times 10^6 \text{ km}^2$ , com uma vazão média anual de água de  $6 \times 10^{12} \text{ m}^3$  e com carga anual de sedimentos em suspensão em torno de  $1,2 \times 10^9$  toneladas, fornecendo assim uma grande oferta de sedimentos para a costa (ASP et al., 2018).

O comportamento dos nutrientes nos estuários envolve uma íntima relação entre sedimentos particulados e dissolvidos e os processos de adsorção, dessorção, transporte e transformações biológicas (MONTEIRO et al., 2015). A fim de entender a relação do fenômeno de transporte dos nutrientes para o oceano e seus fatores controladores das águas estuarinas amazônicas, estudos vêm sendo desenvolvidos para especificar o comportamento de metais nestes ambientes. A análise de especiação de metais como níquel e cobalto em estuários é uma promissora ferramenta para previsões sobre a biodisponibilidade dos metais nestes ambientes (CHAKRABORTY, 2012). Com isso, pode-se entender as interações de metais vestigiais com ligantes naturais que estão presentes em sedimentos marinhos e de água doce, os quais desempenham um papel importante no transporte, destino de metais, e biodisponibilidade em sistemas naturais (CHAKRABORTY, 2012).

No que diz respeito ao níquel e cobalto, muitas técnicas não são sensíveis o suficiente para uma análise bem-sucedida em concentrações muito baixas desses elementos (STOEPLER & OSTAPCZUK, 1913). Além disso, compostos orgânicos

em associações supramoleculares estão presentes no ambiente aquático tornando a especiação de metais complicada e desafiadora. Os sistemas aquáticos naturais geralmente estão sujeitos a condições de mudança e praticamente nunca estão em equilíbrio químico, tornando assim, a especiação de metais em ambientes aquáticos um desafio analítico (CHAKRABORTY et al., 2009).

Com isso, a especiação de metais em baixas concentrações em amostras de águas naturais restringe o uso de muitas técnicas analíticas, assim poucas tornam-se adequadas para a determinação quantitativa. O uso da voltametria adsortiva (AdSV) é uma das técnicas mais utilizadas para a especiação de metais em águas naturais (CHAKRABORTY et al., 2006). Esta possui alta sensibilidade para a determinação de concentrações ultra-traço com limites de detecção na faixa de  $\text{ng.L}^{-1}$ (ppt). A maior sensibilidade do método se baseia na espécie adsorvida na superfície do eletrodo (ABU ZUHRI & VOLTER, 1988). Consequentemente, após a pré-concentração adsortiva do analito na superfície do eletrodo, o processo de redissolução é mais sensível em termos de corrente faradaica obtida se comparado ao obtido após a simples eletrólise ou formação da amálgama na varredura direta de potenciais. Posteriormente, através de oxidação ou redução o analito pode ser voltametricamente determinado (SCHNEIDER, 2014). Além disso, a voltametria e a polarografia apresentam vantagens importantes como a possibilidade de realizar determinações com alta sensibilidade em matrizes de alta concentração salina. Além disso, os métodos voltamétricos são vantajosos considerando o custo da análise, principalmente no que se refere à aquisição e manutenção de equipamentos. Sensibilidade, seletividade e tempo necessário para realizar análises também são características positivas das medidas voltamétricas (CARVALHO et al., 2004).

Na maioria dos casos, as amostras precisam de um pré-tratamento para posterior determinação por voltametria. O pré-tratamento consiste simplesmente em acidificação e irradiação ultravioleta (UV) (STOEPLER & OSTAPCZUK, 1913), pois a matéria orgânica presente nas amostras interfere fortemente na determinação de traços e ultra traços de metais. O pré-tratamento previne a formação de complexos relativamente estáveis com os metais, além de impedir a competição com o metal pela superfície do eletrodo ou também a própria redução ou oxidação eletroquímica, aumentando dessa forma a corrente residual (VAN DER BERG, 1988). Assim, a irradiação UV é fortemente absorvida pelos grupos cromóforos presentes nos compostos húmicos (AGUER et al., 1999), que sob a irradiação-UV intensa e continua,

levam à fotodegradação da matéria orgânica que pode ser rápida e eficiente (ACHERBERG & VAN DEN BERG, 1994). O uso da dimetilglioxima (DMG) durante a medida voltamétrica é um aliado importante que atua como complexante, aprimorando significativamente a sensibilidade na determinação de metais como níquel e cobalto (STOEPLER & OSTAPCZUK, 1913).

Neste sentido, o presente estudo realizou a especiação dos metais níquel e cobalto em amostras de águas coletadas na Pluma do Amazonas durante a expedição M147 utilizando a técnica de voltametria adsortiva de redissolução (AdSV) como ferramenta analítica. A especiação completa envolveu a determinação das seguintes formas de Ni e Co: total, dissolvida, reativa, coloidal e particulada. Além da especiação, os estudos visaram a elucidação da distribuição dos elementos Ni e Co ao longo do gradiente de salinidade do estuário até o oceano e seu comportamento em diferentes transectos ao longo da pluma do Amazonas. Por fim, esta dissertação visa contribuir para a compreensão dos mecanismos de transporte e a mobilidade dos elementos Ni e Co do estuário para o oceano.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Geral

O objetivo geral desse trabalho é a especiação dos metais níquel e cobalto em amostras de águas coletadas na Pluma do Amazonas durante a expedição M147.

### 1.1.2 Específicos

-Especiação das formas: dissolvida, reativa, coloidal e particulada dos metais em análise, e com isso determinar a concentração total dos metais na área em estudo.

-Elucidar a distribuição dos elementos Ni e Co ao longo do gradiente de salinidade do estuário até o oceano e seu comportamento em diferentes transectos ao longo da pluma do Amazonas.

-Compreender os mecanismos de transporte e a mobilidade dos elementos Ni e Co do estuário para o oceano.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Especiação de metais em estuários

O rio Amazonas se estende por 6500 km na costa da América do Sul depositando quase 20% da vazão global dos rios na plataforma continental do Oceano Atlântico. O rio Amazonas descarrega um volume comparado aos oito maiores rios do mundo juntos, assim, serve como uma importante conexão entre a hidrologia continental e o oceano. Assim, acredita-se que a Pluma do rio Amazonas contribua para impactos climáticos na região e que a mesma introduza sedimentos, nutrientes e matéria orgânica dissolvida que pode ser rastreada a milhares de quilômetros desde a foz do rio Amazonas (COLES et al, 2013).

Os estuários são reservatórios de grande importância no ciclo biogeoquímico de metais e outros elementos. As condições nos estuários são afetadas pelas mudanças sazonais e hidrológicas, pelas marés e fluxo dos rios. Na zona estuarina o transporte fluvial de compostos é submetido a uma variedade de fatores físicos, químicos e processos de transformação biológica, incluindo reações de transferência entre a fase dissolvida, coloidal e particulada. Todos esses processos variam com pH, salinidade, turbidez, força iônica e condições redox (NYSTRAND et al., 2016).

A absorção de metais dissolvidos por bactérias, cianobactérias, fitoplâncton, entre outros é mais pronunciada durante períodos de baixo fluxo do rio quando o tempo de descarga é de várias horas enquanto o aumento do fluxo do rio reduz o tempo de descarga e a adsorção nas partículas são dificultadas. No último caso, os metais têm maior probabilidade de serem lavados do estuário na fase dissolvida (HERZL et al., 2003).

A descarga dos elementos nos estuários são controlados pela interação entre fluxo do rio e amplitude das marés. Esses fatores também induzem fortes gradientes físico-químicos de força iônica, pH, oxigênio e concentrações de material particulado em suspensão, todos influenciam a reatividade dos metais vestigiais e controlam sua passagem do continente para o mar.

As interações de metais traço com as partículas existentes na água determinam se eles são lavados do estuário na fase dissolvida ou se adsorvem em partículas. A remoção de metais em águas naturais pode ser cineticamente limitada em algumas regiões de estuários (HERZL et al., 2003). Os estuários podem ser usados como um “banco de ensaio” para investigar a reatividade geoquímica de oligoelementos no ambiente marinho (VAN DEN BERG et al., 1991). O comportamento dos metais é amplamente determinado por sua especiação química, espécies lábeis ou móveis em

sedimentos. Portanto, a especiação de metais reflete a mobilidade, reatividade e a biodisponibilidade dos mesmos (VAN HOP et al., 2017).

Em ambientes aquáticos, a biodisponibilidade e a toxicidade de metais estão intimamente relacionados a diferentes estados físicos, como livre ou complexado, associado a coloides ou partículas. As formas dissolvidas, incluindo íons hidratados livres e complexos inorgânicos, são geralmente considerados como as frações mais tóxicas, devido à sua alta mobilidade e biodisponibilidade. Coloides de hidróxidos de ferro, manganês, alumínio, argilo minerais e matéria orgânica, possuem alta capacidade de adsorção e, portanto, desempenham um papel vital na regulação da especiação, transporte, biodisponibilidade, toxicidade e destino ambiental de muitos vestigiais (NYSTRAND et al., 2016).

No entanto, metais associados a coloides não são solúveis e geralmente não estão acessíveis à biota, mas essa fração do metal é propensa à remobilização, ou seja, dissociação de superfícies minerais sem resposta a alterações nas condições físico-químicas como pH, força iônica e ligantes complexantes. Por outro lado, metais associados a partículas > 0,7 µm se adsorvem rapidamente e ficam enterrados nos sedimentos e geralmente não estão disponíveis para a biota (NYSTRAND et al., 2016).

A especiação de metais traço, ou seja, a distribuição de metais entre várias fases geoquímicas de sedimentos, é particularmente importante nos estuários uma vez que a especiação provavelmente será influenciada pelas constantes mudanças ambientais incluindo a salinidade, pH, e potencial redox de sedimentos (LAM HON-WAH et al., 1997).

Além disso, a presença de metais vestigiais na água do mar afeta consideravelmente seu ciclo biogeoquímico. Alguns metais como o níquel se comportam conservadoramente em condições estuarinas, além disso, diferentes estados de oxidação podem exibir um comportamento de adsorção e toxicidade diferentes. Por esses motivos, a determinação da especiação de metais é um pré-requisito para o entendimento do ciclo geoquímico de metais no sistema marinho (BOND; LUSCOMBE, 1986).

A distribuição de metais nos estuários é de grande importância quando se estimam efeitos ecotoxicológicos e gestão de ecossistemas biologicamente sensíveis a presença de metais no ambiente (NYSTRAND et al., 2016). Alguns estudos relatam a captação de metais por organismos aquáticos, especialmente em algas, indicando

que a atividade dos íons metálicos livres é controlada pela absorção de organismos no ambiente aquático (SIGG et al., 2006).

Bundy et al., (2020) em sua pesquisa retrata a importância da especiação de cobalto como metal traço, pois este é um bioativo que pode limitar ou co-limitar o crescimento do fitoplâncton em muitas regiões do oceano. O estudo contemplou as medidas de Co dissolvido e lábil do Oceano Ártico as quais foram realizadas durante a expedição U.S. GEOTRACES ao Ártico (GN01).

Estudos de Fu et al., (2013), retrataram a especiação de seis metais em dois rios chineses (Rio Wanquan e Wenchang) dentre estes metais especiados contemplam-se o níquel e cobalto na forma dissolvida e particulada.

Seyle e Boaventura (2003) investigaram em seus estudos a distribuição de quinze metais traço em águas superficiais dos Rios Solimões e Amazonas. Dentre os elementos investigados contemplam-se níquel e cobalto, a pesquisa concluiu que os metais especiados são inteiramente carregados pelo material particulado do rio, as implicações desses resultados possibilitaram calcular os fluxos do rio Amazonas para o Oceano Atlântico.

Nasnodkar e Nayak (2019) em seus estudos realizaram a especiação geoquímica de Fe, Ni, Co, Cu e Cr em sedimentos e no estuário de Vaghotan, estes metais foram investigados para entender a fonte, e a biodisponibilidade para a biota associada aos sedimentos presentes no estuário.

Estudos realizados por Zhao et al., (2013) também contemplaram a especiação química dos metais Cd, Cu, Mn e Pb, no estuário do Rio Yangtz. Os resultados obtidos foram relacionados sob o comportamento do perfil de salinidade e propriedades físico-químicas dos sedimentos.

Como pode-se observar, a literatura contempla muitos estudos e investigações que retratam a importância da especiação de metais em estuários do mundo inteiro, todos possuem a mesma finalidade de compreender o perfil dos metais de interesse em relação a salinidade, local de coleta das amostras, biodisponibilidade, e também o modo em que se encontram seja na forma particulada ou dissolvida.

## 2.2 Voltametria adsortiva de redissolução

Os métodos eletroquímicos desde sua introdução por volta de 1920 passaram a obter nos últimos anos um progresso pronunciado, e notáveis melhorias em fatores

como a sensibilidade, passando a fornecerem limites de detecção extremamente baixos. A voltametria adsortiva de redissolução (AdSV) é um dos métodos únicos que permitem atualmente a determinação em concentrações traço, por esse motivo é usada principalmente na especiação de metais (STOEPLER; OSTAPCZUK, 1913).

A AdSV é uma técnica desenvolvida que tem em vista justamente superar os limites impostos pela voltametria de redissolução anódica (ASV) e a voltametria de redissolução catódica (CSV). A AdSV possui uma etapa importante de pré-concentração através da adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Antes de iniciar a medida voltamétrica é adicionado à célula o agente complexante, que formará um complexo estável com o metal de interesse, o complexo formado será adsorvido junto a superfície do eletrodo de trabalho (ALEIXO, 2018).

A pré-concentração é uma das mais importantes etapas da AdSV, e pode ser alcançada pelos seguintes métodos: (a) eletrodeposição de átomos do metal em um eletrodo sólido inerte, (b) redução de íons metálicos em um eletrodo de mercúrio e dissolução dos átomos do metal no mercúrio, (c) precipitação de sais mercúricos pouco solúveis na superfície do mercúrio (d) precipitação de óxidos, hidróxidos ou outros sais insolúveis em metais nobres na superfícies de eletrodos metálicos, (e) reações químicas de compostos com o material do eletrodo, (f) adsorção de substâncias orgânicas eletroativas na superfície do mercúrio, (g) adsorção de complexos de íons metálicos com ligantes orgânicos; (h) adsorção sinérgica de complexos, (i) adsorção induzida por ânions e íons metálicos, (j) complexação de íons metálicos na superfície (k) reações de troca iônica em eletrodos modificados na superfície, e (l) extração por transferência de íons através da interface de dois eletrólitos imiscíveis em soluções (SCHOLZ, 2005).

A etapa de pré-concentração na AdSV confere a sensibilidade adequada ao método que pode chegar em níveis de concentração de  $\text{ng.L}^{-1}$  (JANSEN et al., 2005). A pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, pois metais pouco solúveis no mercúrio não poderiam ser determinados por esse método. Devido a essas características, a técnica também é aplicável a um número ilimitado de substâncias orgânicas, bastando que elas apenas tenham propriedades de superfície-ativa, para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho (ALEIXO, 2018).

O limite de detecção da AdSV depende do fator de proporcionalidade entre a atividade da substância acumulada e a concentração aparente do analito. Esse fator

é uma constante de acumulação química, porém a acumulação eletroquímica depende do potencial do eletrodo. O fator de proporcionalidade entre a remoção máxima da corrente e a concentração do analito raramente são exatamente conhecidas. Para a análise, basta estabelecer empiricamente a relação linear. A inclinação dessa relação pode variar de uma amostra para outra em razão das diferentes influências da matriz. Nesse caso, a concentração do analito é determinado pelo método de adição padrão (SCHOLZ, 2005).

A sensibilidade do método pode ser definida como a menor concentração detectável do analito, ou seja, a menor corrente de pico medida que pode ser confiável (SCHOLZ, 2005). Em geral, o limite de detecção da AdSV pode chegar a valores 100 vezes menores dos observados na ASV, com o uso do eletrodo de mercúrio obtém-se limites de detecção de até  $10^{-12}$  mol.L<sup>-1</sup>. As propriedades adsorptivas podem ser verificadas por voltametria cíclica, de pulso diferencial, onda quadrada, etc (ALEIXO, 2018).

Em razão disso, a AdSV tem seu uso adequado para a especiação de metais traço pois somente a fração eletroquimicamente lábil do metal é medida. A fração lábil é definida como a quantidade do metal que reage com o agente complexante que é adicionado na célula voltamétrica, a concentração total do metal dissolvido é afetada pela competição entre o complexante orgânico adicionado e os ligantes naturais presentes na amostra (VAN DEN BERG et al., 1991). Além disso, a AdSV pode ser usada para elementos que não formam ou possuem limitação na formação de amálgamas, sendo ideal nestes casos pois não se limita a elementos formadores de amálgama.

Na maioria dos complexos, o íon metálico é reduzido parcial ou completamente, mas também é possível a redução do ligante no complexo adsorvido. Em cima de redução parcial do íon metálico, o número de ligantes no complexo pode ser mudado, mas o novo complexo permanece adsorvido na superfície do eletrodo (SCHOLZ, 2005).

Após a medida da amostra, a concentração do analito é deliberadamente aumentada em razão da adição de certo volume de solução padrão. A resposta é medida novamente, e este procedimento é repetido três ou quatro vezes. A concentração desconhecida é determinada por extrapolação da linha de regressão para o eixo da concentração (SCHOLZ, 2005). A resposta máxima da corrente de pico depende linearmente na superfície, volume, ou concentração da substância

acumulada. O fator dessa proporcionalidade linear é a constante amperométrica da técnica voltamétrica.

A AdSV é aplicada especialmente na especiação de metais como cobalto e níquel em muitas matrizes como água do mar, água doce, águas estuárias, efluentes, etc (JANSEN et al., 2005).

### 2.3 Especiação de níquel e cobalto nas amostras de água

Os metais níquel e cobalto estão presentes em amostras ambientais, biológicas, e ambientes anaeróbicos. Os níveis de concentração encontrados são extremamente baixos, além disso, podem interagir com ligantes presentes na matriz afetando assim sua biodisponibilidade (STOEPPLER; OSTAPCZUK, 1913).

A distribuição e o comportamento biogeoquímico de metais dissolvidos nos estuários são funções complexas e dinâmicas nesses ambientes. Os metais dissolvidos são introduzidos nos estuários a partir de fontes externas como por exemplos: rios, efluentes, águas subterrâneas, chuvas, deposição atmosférica, remobilização de sedimentos bentônicos entre outros (TOVAR-SANCHEZ et al., 2004).

A eliminação de partículas e descarga hidráulica para o oceano são os mecanismos de remoção mais importantes que influenciam os níveis de metais nos estuários como níquel e cobalto. Identificando a magnitude desses diferentes processos é relevante compreender os mecanismos responsáveis pelos níveis desses metais presentes nos estuários (TOVAR-SANCHEZ et al., 2004).

A especiação de níquel e cobalto também está presente em biorreatores este é um estudo importante em ambientes anaeróbicos que relacionam os resultados de biodisponibilidade e atividade biológica desses elementos. O biorreator abriga uma grande quantidade de material orgânico dissolvido, constituído principalmente por produtos microbianos, em particular, é de grande interesse estabelecer se os organismos são capazes de excretar ativamente os ligantes metálicos para facilitar a biodisponibilidade desses metais, é bem conhecido que alguns organismos e algas sofrem com a limitação de cobalto (JANSEN et al., 2005).

O níquel é encontrado em águas superficiais principalmente na forma de íon  $Ni^{2+}$  em condições redutoras o níquel forma sulfetos insolúveis, em condições aeróbicas em pH menor que 9 o níquel tende a complexar com hidróxidos, sulfetos e ligantes orgânicos. Outro processo importante no destino do níquel é a adsorção em

finos sedimentos. Grande parte do metal está na forma particulada e sofre grande deposição em estuários, é considerado um metal essencial e indispensável para funções biológicas e funcionamento de muitas enzimas (NUNES, 2012).

O cobalto é um elemento essencial para o crescimento de fitoplâncton marinhos, sendo considerado um elemento traço importante em componentes biológicos e geoquímicos presentes no oceano. Além disso, dissolvido na água do mar pode ser fortemente complexado por ligantes orgânicos, este processo afeta o ciclo geoquímico (TOVAR-SANCHEZ et al., 2004).

O cobalto é introduzido nos estuários através da entrada atmosférica, remobilização de fontes bentônicas e ressuspensão de sedimentos e efluentes industriais durante o período de mistura de água de rio e água do mar (TAKATA et al., 2010).

Além disso, o transporte de cobalto nos rios e áreas estuarinas pode depender da partição deste metal entre as fases dissolvida, particulada e material particulado em suspensão. Este particionamento pode ser modificado por vários fatores como: concentração de metais, pH, salinidade, oxigênio dissolvido (TAKATA et al., 2010). Em ambientes marinhos a concentração de cobalto disponível tende a ser uma ordem de magnitude menor comparado a outros metais de transição (SAITO; MOFFETT, 2001).

Em águas naturais a remoção de cobalto dissolvido também acontece através da captação de cobalto no oceano através de bactérias oxidantes e fitoplânctons marinhos que fazem uso desse micronutriente essencial para a sobrevivência dessas espécies. As concentrações de cobalto dissolvidas são excessivamente baixas encontradas na água do mar, e as concentrações de cobalto total em mar aberto podem ser compreendidas através da sua complexação com ligantes presentes no ambiente marinho (SAITO; MOFFETT, 2001).

A eliminação de partículas através da captação biológica é importante nos processos de remoção, portanto, a influência desses metais em processos biogeoquímicos para o oceano está sendo reconhecido. Nas áreas estuarinas, as partículas podem levar a liberação adicional do metal à fase dissolvida devido à desorção de metais pelas mudanças de salinidade (TAKATA et al., 2010).

2.4. Interações dos elementos com a matéria orgânica dissolvida (DOM) e estruturas coloidais.

Os estuários são áreas de particular interesse para o estudo de matéria orgânica, uma vez que constituem uma interface entre o ambiente marinho onde ocorrem mudanças abruptas. Neste sentido, os colóides presentes no ambiente aquático desempenham importantes papéis na regulação e destino dos metais presentes nestes ambientes (YAN et al., 2016).

No ambiente aquático, os colóides são considerados sólidos em suspensão com dimensão entre 1 nm até 1  $\mu$ m, sendo classificados como uma mistura heterogênea com partículas de diferentes tamanhos, formas, revestimentos e composição química (YAN et al., 2016).

Em águas os colóides são derivados de processos naturais como: erupções vulcânicas, atividade bacteriana, atividades antropogênicas como estações de tratamento de águas residuais, efluentes, ou sistemas de distribuição (YAN et al., 2016). Em ambientes ricos em matéria orgânica, a maioria dos produtos do intemperismo é transportada como espécies dissolvidas (elementos principais) e colóides (metais vestigiais). A matéria orgânica dissolvida mostra que uma fração significativa está dentro da faixa de tamanho coloidal (1–1000 nm) e que essa fração inclui componentes altamente reativos em relação aos processos de biodegradação e agregação (BATCHELLI et al., 2009).

Muitos estudos foram dedicados a caracterizar os colóides responsáveis pelo transporte de oligoelementos e o estado químico dessas espécies, os quais são baseados no fracionamento do tamanho dos poros dos filtros utilizados na filtração dessas amostras. A grande maioria dos transportadores de elementos são colóides orgânicos que podem ser associados com ferro e óxidos inorgânicos de ferro e manganês em argilas (POKROVSKY & SCHOTT, 2002).

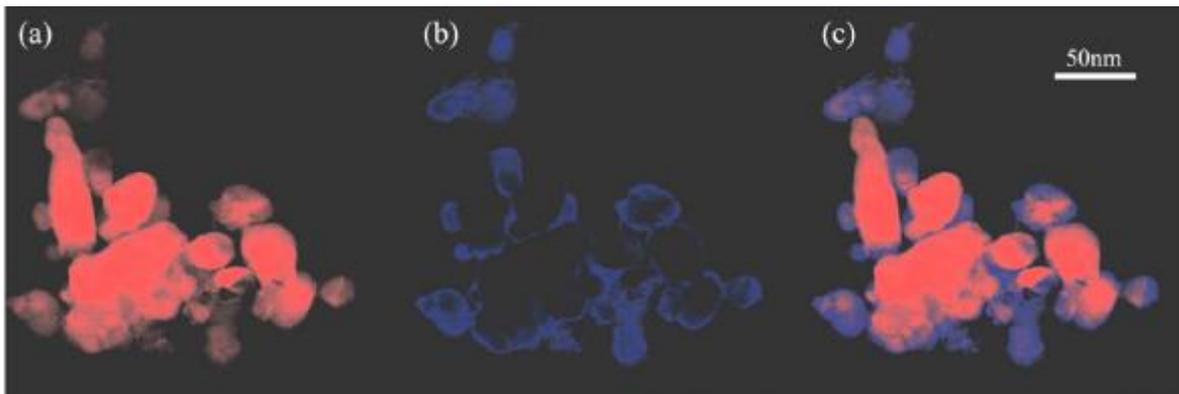
A filtração através da diminuição progressiva do tamanho dos poros oferece uma maneira de quantificar a composição do metal presente em colóides de alto e baixo peso molecular. Para esse fim, se usa a filtração empregando tamanhos de poros progressivamente decrescente e analisando os filtrados (permeados) para as concentrações de metais de interesse (LLINA et al., 2013). Esta é uma ferramenta para avaliar a especiação de elementos em águas naturais (DUPRÉ et al., 1999).

Os colóides servem como transportadores de metais no meio ambiente, e podem estar ligados a matéria orgânica, ou estarem presentes como espécie coloidal (XU et al., 2020). As partículas e colóides estão sujeitos a diferentes aspectos físicos e químicos dependentes do tamanho dos processos que determinam a extensão do

transporte (LOV et al., 2018). Muitos estudos evidenciam que os coloides ou nanopartículas podem atuar no transporte de metais adsorvidos através de seus meios porosos, pois possuem alta área de superfície específica, sendo sorventes eficazes para adsorção de metais. Sendo assim, a mobilidade dos metais é, portanto, afetada pela formação e liberação de coloides e fenômenos de adsorção metal-colóide (XIA et al., 2018).

A especiação intramolecular por espectroscopia é um recurso bastante utilizado para se obter a impressão digital dos coloides (LOV et al., 2018). A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) fornece as possibilidades para determinação da especiação de metais e do tipo de coloides com aos quais estão associados, assim, possibilita compreender a origem e o destino dos coloides dos metais (XIA et al., 2018).

Figura 1 - Imagem por Microscopia Eletrônica representando os coloides de cobre e cádmio.



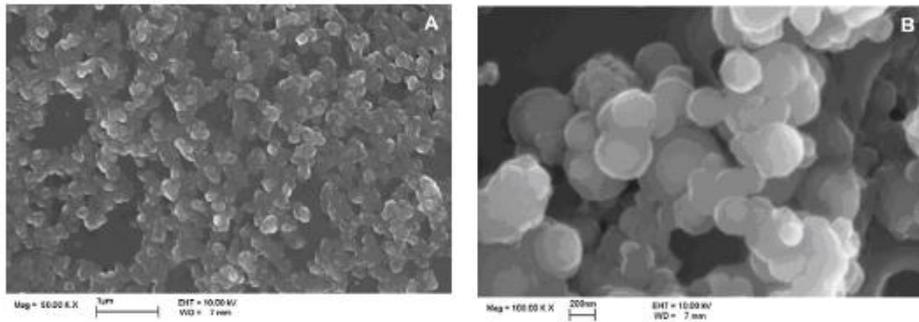
Fonte: XIA et al., 2018.

A figura 1 representa as imagens por Microscopia Eletrônica de Transmissão por Filtração de Energia (EFTEM) está é uma técnica bastante utilizada em Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) na qual somente os elétrons de energias cinéticas particulares são usados para formar a imagem ou padrão de difração.

Na figura a letra a) representa os coloides de cobre (Cu) dispersos, na letra b) representa os coloides de cádmio (Cd), a letra c) representa a imagem composta pelos coloides dos elementos Cu e Cd. As regiões contendo Cu são codificados na cor vermelha, enquanto que as contendo Cd são codificados na cor azul. A morfologia dos coloides contendo os metais (Cu e Cd) foram monitorados por 25 dias para obtenção da imagem (XIA et al., 2018).

A figura 2 também representa as imagens por TEM em coloides isolados de águas subterrâneas. A letra (A) da figura representa a visão geral do filtro com poros de 50 nm e a letra (B) a imagem é captada com maior ampliação usando o mesmo filtro.

Figura 2- Imagem por Microscopia Eletrônica de coloides de água subterrâneas.



Fonte: KALMYKOV et al., 2007.

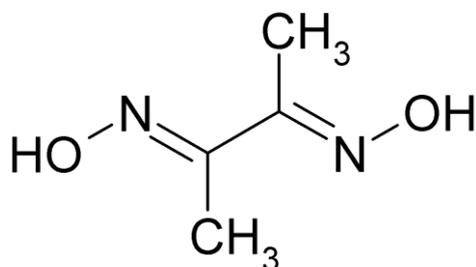
Assim, pode-se observar através das imagens de microscopia que os coloides são partículas submicrônicas com alta superfície livre para razão de massa e podem efetivamente sorver cátions da água. Também podem ser caracterizados pela alta força iônica podendo assim serem precipitados em rochas, contudo, eles são estáveis em soluções diluídas (KALMYKOV et al., 2007).

## 2.5 Uso da dimetilglioxima como complexante

A dimetilglioxima (DMG) é um complexante caracterizado pela presença de grupos oxima  $C=N-OH$  (figura 3) que propicia um aumento significativo do sinal quando complexada a metais como níquel e cobalto. Este aprimoramento de sinal faz com que o limite de detecção e o tempo de análise alcance concentrações picomolares observadas em amostras de ambientes marinhos (SAITO; MOFFETT, 2001).

A dimetilglioxima é um ligante orgânico específico para metais como níquel e cobalto. Possui constante de estabilidade elevada para estes metais, e relativamente baixa para a maioria dos outros. Portanto, com a constante de estabilidade alta ( $\log K > 17$ ) esse ligante pode efetivamente competir com a maioria dos ligantes de ocorrências naturais presentes em águas, para assim fornecer a concentração total dissolvida de níquel e cobalto resultante na amostra (BOND; LUSCOMBE, 1986).

Figura 3- Estrutura química da dimetilglioxima.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido à alta estabilidade dos complexos, os ligantes não precisam ser adicionados em grande excesso. Em princípio, os ligantes são eletroquimicamente inativos, mas ligantes eletroativos também podem ser usados se suas reações com os elétrodos não interferirem com as reações de remoção de íons metálicos. Alguns dos ligantes mais utilizados na determinação de metais estão listados na tabela 1 abaixo, destacando o ligante DMG na determinação de níquel e cobalto (SCHOLZ, 2005).

Tabela 1- Alguns ligantes usados para a determinação de elementos por voltametria adsortiva de redissolução (AdSV).

| Ligantes                                      | Elementos   |
|---|---|
| Catecol                                       | Cu, Fe, Ge, Ga, Sb, Sn, U, V  |
| Cupferron                                     | Sm, Tb, Tl  |
| <b>Dimetilglioxima</b>                        | <b>Co, Ni, Pd</b>   |
| 2,5-Dimercapto-1,3,4- tiadiazol               | Al, As, Cd, Ni, Se, Zn  |
| o-Cresolphthalexon                            | Ce, La, Pr  |
| 4-(2-piridilazo) resorcinol                   | Bi, Tl, U   |
| 2- (5-Bromo-2-piridilazo) -5-dietilaminofenol | Bi, Cu, Fe, Nb, Tl, V   |
| 8-hidroquinolina                              | Cd, Cu, Mo, Pb, U, In   |
| Violeta solocromática RS                      | Al, Ba, Ca, Cs, Dy, Fe, Ga, Ho, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Tl, V, Y, Yb, Zr |
| Tiocianato                                    | Cu, Nb, Tc  |
| Timolfthalexon                                | Ba, Ca, Mg, Sr  |

Fonte: SCHOLZ, 2005.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais e reagentes

##### 3.1.1 Instrumentação

Voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos em Va Stand 663 (Metrohm) com interface 663 (Metrohm) acoplada ao Autolab (Metrohm) que contém um multímetro eletrodo de mercúrio (MME). Uma barra de carbono vítreo foi utilizada como eletrodo auxiliar e todos os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl (3 mol/L<sup>-1</sup>). As medidas voltamétricas foram realizadas em células voltamétricas de quartzo 5-50 mL.

As células voltamétricas de medida foram mantidas em solução de descontaminação de HNO<sub>3</sub> 2% (v/v) e, imediatamente antes do uso lavada com água ultrapura em excesso. Esta água foi purificada através de um sistema mili-Q (Milipore, Bedford, EUA).

##### 3.1.2 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados são de grau ultrapuro, ou padrão analítico (Sigma-Aldrich, Merck, Specsol, Neon). A solução intermediária de cobalto 10 mg.L<sup>-1</sup> foi preparada através da diluição de 100 µL da solução estoque de cobalto 1000 mg.L<sup>-1</sup> (Specsol), em um balão volumétrico de 10 mL, acidificando a solução com 10 µL de HCl (Sigma-Aldrich, suprapur, 30%), completando o volume com água ultrapura. A partir da solução intermediária foi preparada a solução de trabalho de cobalto 0,1 mg.L<sup>-1</sup>, em um balão volumétrico de 25 mL foi adicionado 250 µL da solução intermediária de cobalto 10 mg.L<sup>-1</sup>, acidificando a solução com 25 µL de HCl (Sigma-Aldrich, suprapur, 30%) e completando o restante do volume com água ultrapura.

A solução intermediária de níquel 10 mg.L<sup>-1</sup> foi preparada através da diluição de 100 µL da solução estoque de níquel 1000 mg.L<sup>-1</sup> (Specsol), em um balão volumétrico de 10 mL, acidificando a solução com 10 µL de HCl (Sigma-Aldrich, suprapur, 30%), completando o volume com água ultrapura. A partir da solução intermediária foi preparada a solução de trabalho de níquel 1,00 mg.L<sup>-1</sup> em um balão volumétrico de 25 mL foi adicionado 2,5 mL da solução intermediária de níquel 10

mg.L<sup>-1</sup>, acidificando a solução com 25 µL de HCl (Sigma-Aldrich, suprapur, 30%) e completando o restante do volume com água ultrapura.

A solução tampão de amônio (pH 9,5) foi preparada pela mistura de 150 mL de água ultrapura, com 10 mL de hidróxido de amônia (25%/ Sigma- Aldrich), adicionado 6,69 g de cloreto de amônia (99,8%/ Merck) e completando o volume com 250 mL de água ultrapura.

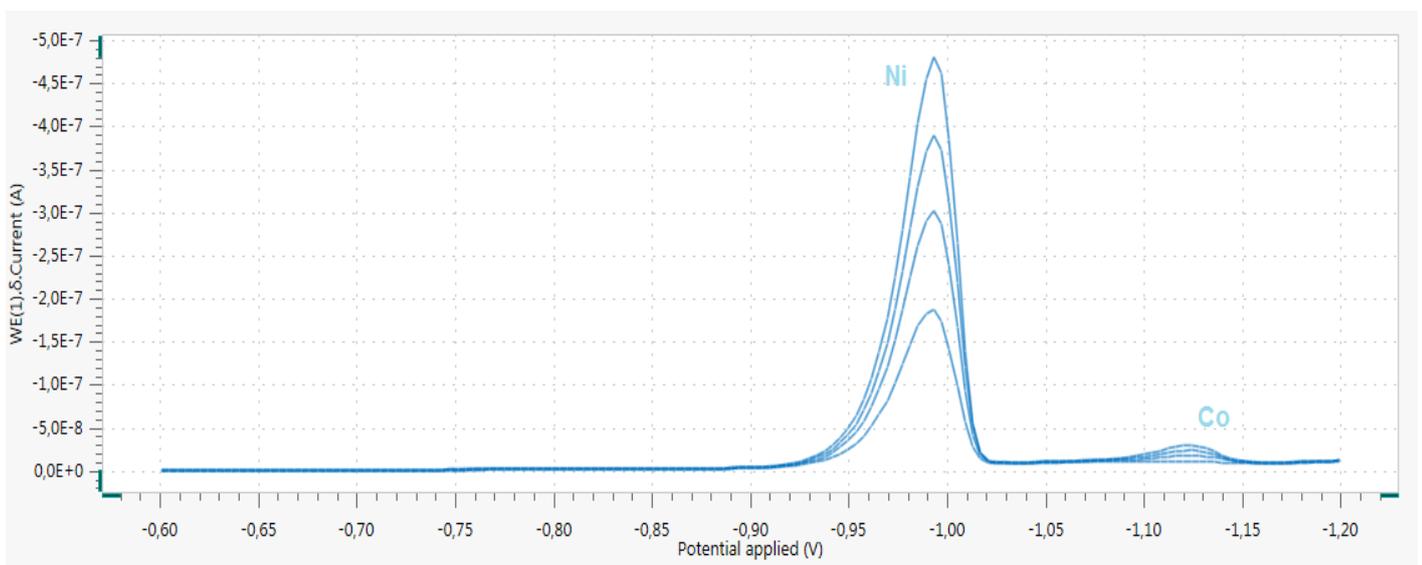
A solução de dimetilglioxima (DMG) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foi preparada pela adição de 0,12 g de dimetilglioxima (Sigma-Aldrich, PA) em 10 mL de etanol (95%, Neon).

### 3.1.3 Determinação de níquel e cobalto

A determinação simultânea de Ni (II) e Co (II) na presença do complexante DMG segue os seguintes parâmetros experimentais otimizados para a determinação de Ni e Co nas amostras de águas estuarinas: pH 9,2, concentração de dimetilglioxima 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, potencial de deposição do Ni e Co de -1,10 V.

A figura 4 mostra o voltamograma de pulso diferencial obtido pelas quantidades crescentes de Ni (II) e Co (II), respectivamente com a curva de calibração na sequência das figuras 5 e 6.

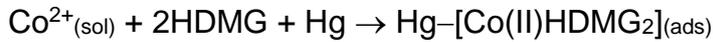
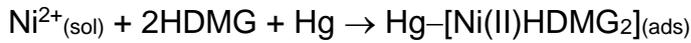
Figura 4- Voltamograma de determinação simultânea de Ni e Co.



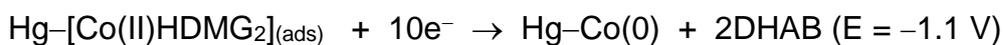
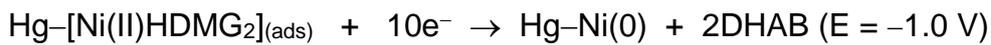
Fonte: Elaborada pelo autor.

A determinação de Ni e Co no eletrodo de mercúrio envolve a formação de um complexo de alta estabilidade no eletrólito suporte, o qual se adsorve na superfície do

eletrodo na etapa de pré-concentração eletroquímica no potencial de  $-0.85\text{V}$  ( $\times \text{Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol/L}^{-1}$ ):

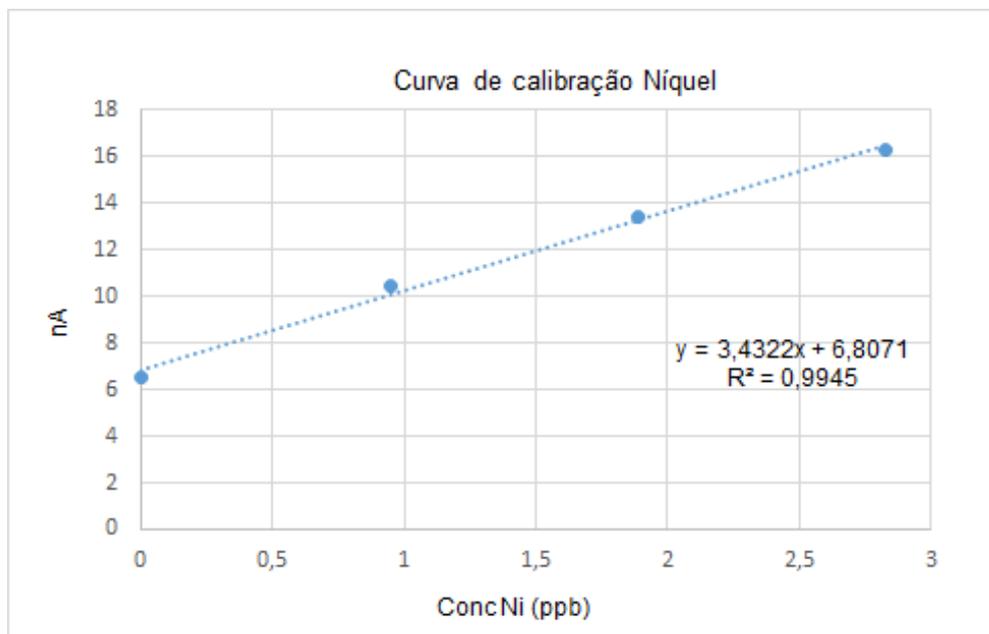


Os complexos formados adsorvidos no eletrodo se reduzem na etapa de varredura catódica dos potenciais:



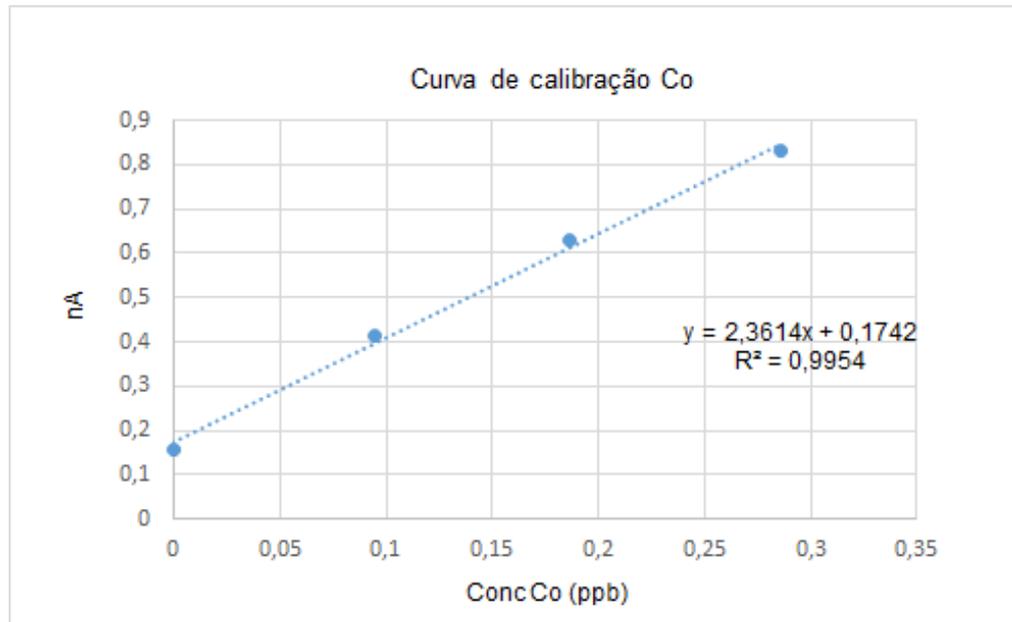
A etapa de redissolução envolve a redução dos metais no eletrodo de mercúrio e formação do DHAB (2,3-bishidroxilamino butano), o produto da redução da dimetilglioxima (HDMG). O envolvimento de 10 elétrons da etapa de redução explica a grande sensibilidade da medida de Ni (II) e Co (II) por este método, uma vez que a redução do próprio complexante provoca uma grande amplificação do sinal voltamétrico obtido.

Figura 5- Curva de calibração para Ni pelo método da adição do padrão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6- Curva de calibração para Co pelo método da adição do padrão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode-se observar nas curvas de calibração de Ni e Co que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é muito próximo de 1. Um valor de  $R^2$  acima de 0,995 a 0,999 corresponde a um bom ajuste para o propósito que é considerado adequado para a curva de calibração na faixa de trabalho selecionada (HARRIS, 2013).

### 3.2 Parâmetros de validação do método

Foram avaliados os parâmetros de linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do método.

O parâmetro de linearidade foi realizado através das curvas de calibração obtida pela análise dos padrões de Ni (II) e Co (II) por AdSV. A calibração foi realizada por adição de padrão interno a qual se adiciona na amostra uma quantidade conhecida do padrão de referência.

A curva de calibração envolveu a preparação de um conjunto de soluções padrões preparados criteriosamente para calibração que consiste na relação entre a quantidade medida e uma referência conhecida ou valor padrão, sendo empregada para estabelecer relações entre o sinal analítico e as concentrações em uma curva de calibração (SKOOG et al., 2005).

O parâmetro de precisão avaliado é considerado como o fator que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas na mesma amostra. A precisão foi avaliada em nível de repetitividade e precisão intermediária (BRITO et al., 2003).

Ao nível de repetitividade, o resultado refere-se a medições sucessivas, efetuadas sob as mesmas condições de medição, mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local, e repetições em um curto intervalo de tempo. A precisão intermediária refere-se ao efeito das variações dentro do laboratório como as medidas realizadas em diferentes dias (BRITO et al., 2003).

O parâmetro de exatidão é definido como sendo a concordância entre o resultado de uma medida e o valor verdadeiro do mensurando (INMETRO, 2003). Foi estimado através da aplicação da metodologia proposta em uma substância de pureza conhecida como por exemplo um padrão certificado (RIBEIRO et al., 2008) de amostra de água (NIST 1640-A), através de ensaios de recuperação mostrados na tabela abaixo.

Tabela 2- Medida da amostra certificada NIST 1640-A com ensaios de recuperação para Ni e Co.

| AMOSTRA NIST 1640-A | Ni (ppb) | Co (ppb) | Recuperação Ni | Recuperação Co |
|---------------------|----------|----------|----------------|----------------|
| Medida              | 24,63    | 24,81    | 97,16%         | 122,57%        |
| Duplicata           | 33,32    | 15,32    | 131,44%        | 75,69%         |
| Triplicata          | 34,94    | 26,41    | 137,83%        | 130,48%        |
| Média:              | 30,96    | 22,18    | 122,14%        | 109,58%        |

Fonte: Elaborada pelo autor

Os ensaios de recuperação foram realizados com o interesse de calcular o fator de recuperação (R). Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise são geralmente estão entre a faixa de 80 a 130% (RIBEIRO et al., 2008).

O fator de recuperação das análises (medida, duplicata e triplicata) foram calculados de acordo com os valores obtidos através do laudo da amostra certificada. O laudo da amostra NIST 1640-A apresenta os valores de 25,32 µg/L de Ni (II) e 20,24 µg/L de Co (II). Como pode-se observar na tabela os ensaios de recuperação para Ni e Co foram considerados bons, e ficaram dentro da faixa aceitável de recuperação.

O LD e LQ foram calculados para o níquel e cobalto a partir de dez medidas do branco. O LD representa a menor concentração de analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. É conceituado como a menor concentração de analito na amostra que

produz um sinal que pode ser distinguido do sinal do branco dentro de certo critério estatístico (NUNES, 2010). Por sua vez o LQ é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (BRITO et al., 2003).

Há três formas de estimar os limites de detecção e de quantificação, e a escolha de uma delas deve levar em consideração a técnica analítica utilizada e o grau de confiabilidade estatística necessária (RIBEIRO et al., 2008). Ou seja, o LD é determinado como a média das concentrações do branco mais 10 vezes o desvio padrão do mesmo, como expresso pela equação:

$$LD = X + 3 \times \sigma$$

Por sua vez o LQ é definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (BRITO et al., 2003). O LQ é expresso na média das concentrações do branco mais 10 vezes o desvio padrão, baseado nas dez medidas das concentrações do branco, representada pela equação:

$$LQ = X + 10 \times \sigma$$

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) LD foram calculados para o níquel e cobalto foram de  $0,57 \mu\text{g/L}^{-1}$  para Ni e  $0,14 \text{vg/L}^{-1}$  para Co. A tabela abaixo apresenta cada medida e a média das dez medidas do branco bem como desvio padrão (s).

Tabela 3- Medidas do branco para Ni e Co com médio e desvio padrão.

| Número de medidas do branco | Ni ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) | Co ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1                           | 0,29                        | 0,08                        |
| 2                           | 0,35                        | 0,06                        |
| 3                           | 0,30                        | 0,04                        |
| 4                           | 0,46                        | 0,13                        |
| 5                           | 0,31                        | 0,06                        |
| 6                           | 0,30                        | 0,09                        |
| 7                           | 0,26                        | 0,04                        |
| 8                           | 0,22                        | 0,08                        |
| 9                           | 0,45                        | 0,04                        |
| 10                          | 0,45                        | 0,02                        |
| Média                       | 0,33                        | 0,05                        |
| Desvio Padrão               | 0,15                        | 0,03                        |

Fonte: Elaborada pelo autor

### 3.3 Amostras de águas

As amostras de águas foram coletadas durante a expedição científica GEOTRACES M147 a bordo do navio de pesquisas Meteor (Alemanha). As amostras foram coletadas em um amostrador denominado de *Fish*. Este coletor amostra águas superficiais com profundidade de 2 metros ao longo da região amostrada e suas estações.

Abaixo a tabela 4 representa os transectos (pontos em que as amostras foram coletadas) de acordo com a latitude, longitude e salinidade de acordo com o número atribuído para cada estação.

Tabela 4- Estações de amostragem agrupadas de acordo com a localização/transecto.

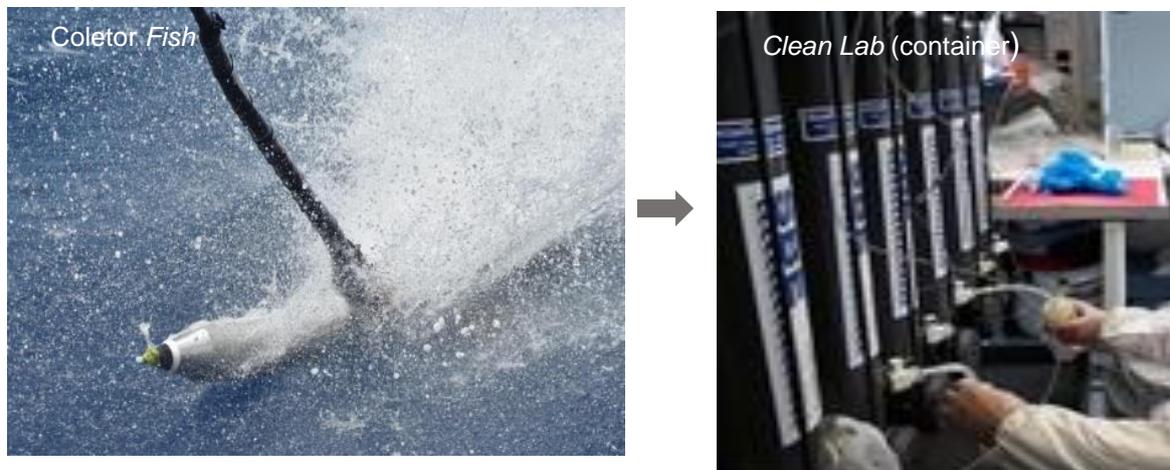
| Transect ID     | Latitude | Longitude | Fish Station | Salinity |
|-----------------|----------|-----------|--------------|----------|
| Amazon Transect | 1,575803 | -49,0451  | 12           | 8,172    |
| Amazon Transect | 1,501757 | -49,2125  | 13           | 8,041    |
| Amazon Transect | 1,30162  | -49,4061  | 14           | 0,331    |
| Amazon Transect | 0,951692 | -49,6475  | 15           | 0,091    |
| Amazon Transect | 1,45079  | -49,3222  | 16           | 1.412    |
| Amazon Transect | 1,450948 | -49,3185  | 17           | 2,074    |
| Amazon Transect | 1,4382   | -49,2843  | 18           | 3,935    |
| Amazon Transect | 1,438913 | -49,2904  | 19           | 5,744    |
| Amazon Transect | 1,43793  | -49,3026  | 20           | 8,278    |
| Amazon Transect | 1,460232 | -49,2583  | 21           | 10,699   |
| Amazon Transect | 2,302242 | -48,5866  | 22           | 16,021   |
| Amazon Transect | 2,55413  | -48,454   | 24           | 29,068   |
| Amazon Transect | 1,731918 | -47,9747  | 65           | 20,67    |
| Amazon Transect | 1,651823 | -48,0427  | 66           | 15,481   |
| Amazon Transect | 1,566142 | -48,0968  | 67           | 11,96    |
| Amazon Transect | 1,266252 | -48,2793  | 69           | 5,232    |
| Amazon Transect | 1,16936  | -48,3338  | 70           | 6,119    |
| Amazon Transect | 2,05872  | -48,8397  | 72           | 3,829    |
| Amazon Transect | 2,287563 | -48,9746  | 73           | 2,884    |
| Amazon Transect | 3,05817  | -49,0211  | 95           | 26,366   |
| Amazon Transect | 2,075982 | -48,2846  | 99           | 25,295   |

|                 |          |          |     |        |
|-----------------|----------|----------|-----|--------|
| Amazon Transect | 1,390988 | -48,6538 | 104 | 5,424  |
| Amazon Transect | 0,871047 | -48,4721 | 105 | 12,406 |
| Mangrove Belt   | -0,59386 | -46,7878 | 27  | 30,425 |
| Mangrove Belt   | -0,59382 | -46,9049 | 28  | 28,096 |
| Mangrove Belt   | -0,54139 | -46,7776 | 29  | 30,959 |
| Mangrove Belt   | -0,53782 | -46,8956 | 30  | 29,137 |
| Mangrove Belt   | -0,48175 | -46,7621 | 31  | 31,757 |
| Mangrove Belt   | -0,63872 | -46,7763 | 36  | 29,225 |
| Mangrove Belt   | -0,48233 | -46,9014 | 37  | 30,769 |
| Mangrove Belt   | -0,34853 | -46,7729 | 38  | 32,225 |
| Mangrove Belt   | -0,34666 | -46,8988 | 39  | 32,355 |
| Mangrove Belt   | -0,08479 | -46,7742 | 40  | 33,484 |
| Mangrove Belt   | -0,09629 | -46,9091 | 41  | 33,238 |
| Mangrove Belt   | 0,137212 | -46,7244 | 50  | 34,618 |
| Mangrove Belt   | 0,259577 | -46,6359 | 51  | 35,178 |
| Mangrove Belt   | 0,579225 | -46,5588 | 52  | 35,477 |
| Mangrove Belt   | 0,901278 | -46,4893 | 53  | 35,448 |
| Mangrove Belt   | 1,238487 | -46,4036 | 54  | 35,771 |
| Para Transect   | -0,65003 | -48,3799 | 2   | 0,3    |
| Para Transect   | -0,50081 | -48,2783 | 3   | 2,481  |
| Para Transect   | -0,43171 | -48,2185 | 4   | 5,346  |
| Para Transect   | -0,4024  | -48,1863 | 5   | 7,359  |
| Para Transect   | -0,37833 | -48,1525 | 6   | 10,339 |
| Para Transect   | -0,1854  | -47,9237 | 7   | 12,913 |
| Para Transect   | 0,113595 | -47,699  | 8   | 17,495 |
| Para Transect   | 0,321278 | -47,5406 | 9   | 23,469 |
| Para Transect   | 0,028773 | -48,1938 | 59  | 3,967  |
| Para Transect   | 0,584143 | -47,9983 | 60  | 6,506  |
| Para Transect   | 0,976758 | -47,7216 | 100 | 25,031 |
| Para Transect   | 1,368795 | -47,3907 | 101 | 35,129 |
| Para Transect   | 0,540317 | -48,0227 | 102 | 13,045 |
| Para Transect   | 0,400158 | -48,308  | 106 | 15,276 |
| Para Transect   | 0,22882  | -48,0299 | 107 | 3,322  |

As amostras são bombeadas diretamente para um laboratório com salas limpas (*Clean Lab*), onde são fracionadas e embaladas em recipientes plásticos. Cada amostra coletada é subdividida em 2 grupos: filtradas (em membranas de 0,2  $\mu\text{m}$ ) e não-filtradas. Logo após a coleta, as amostras foram acidificadas com 200  $\mu\text{L}$  de HCl concentrado (30%) ultrapuro. Um total de 106 amostras foram coletadas à bordo para os estudos de especiação aqui descritos.

Para os estudos de interação de Ni e Co com partículas e colóides, 4 amostras (Fish 015, 025, 036 e 098) foram submetidas a um processo de ultrafiltração empregando membranas com porosidades diferentes para a separação de compostos orgânicos e inorgânicos com tamanhos diferentes (colóides e totalmente solúveis): 0,015  $\mu\text{m}$ ; 10 kDa e 1 kDa. A membrana de 0,015  $\mu\text{m}$  remove a fração coloidal das amostras. As membranas de 10 kDa e 1 kDa removem compostos com tamanhos maiores que 10 kDa e 1 kDa da solução, caracterizando por fim uma amostra onde os íons metálicos se encontram totalmente solúveis (*true solution*).

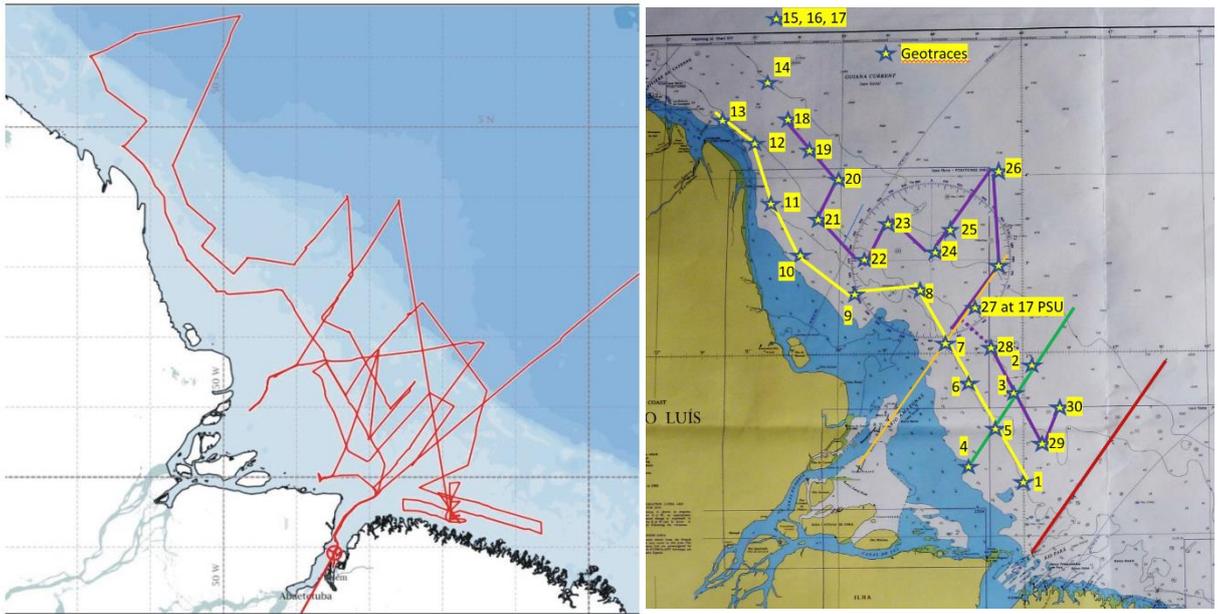
Figura 7- Coletor de amostras *Fish* e laboratório com sala limpa (*Clean Lab*).



Fonte: Adaptado de KOSCHINSKY et al, 2018.

A figura 8 abaixo demonstra o mapa da região amostrada na costa norte brasileira e os respectivos transectos realizados durante a expedição M147 com as estações de amostragem.

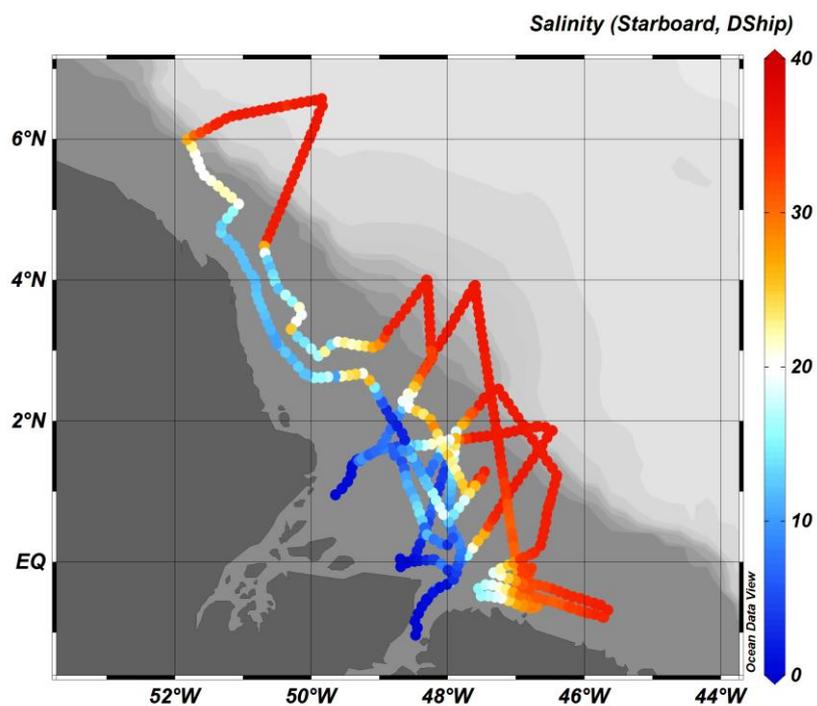
Figura 8 - Mapa da região de estudos na região do Amazonas e Oceano Atlântico incluindo as estações de amostragem.



Fonte: KOSCHINSKY et al, 2018.

Abaixo a figura 9 demonstra a região do estuário do Amazonas, Pará e Oceano Atlântico de acordo com os gradientes de salinidade na região amostrada.

Figura 9 – Gradientes de salinidade da região de estudos no estuário do Amazonas, Pará e Oceano Atlântico de acordo com os transectos realizados durante as amostragens.



Fonte: KOSCHINSKY et al, 2018

### 3.4 Análise voltamétrica

10 mL da amostra de água são pipetados para a célula voltamétrica. Em seguida, pipeta-se na solução 500  $\mu\text{L}$  de tampão amônio pH 9,5 e 100  $\mu\text{L}$  de dimetilglioxima. Em seguida, aplica-se o método voltamétrico para determinação de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  com três adições-padrão de 10  $\mu\text{L}$  cada a partir da solução de trabalho de Ni 1  $\text{mg L}^{-1}$  e Co 0,1  $\text{mg L}^{-1}$ . A tabela 4 mostra os parâmetros experimentais utilizados no método nas amostras de água filtradas.

Tabela 5- Parâmetros experimentais do método voltamétrico por AdSV aplicado.

| Analito                                | Ni  | Co  |
|--|---|---|
| Volume da amostra                      | 10 mL   | 10 mL   |
| Eletrólito suporte                     | 500 $\mu\text{L}$ tampão pH 9,5 +<br>100 $\mu\text{L}$ de DMG | 500 $\mu\text{L}$ tampão pH 9,5 +<br>100 $\mu\text{L}$ de DMG |
| pH da solução                          | 9,2 $\pm$ 2   | 9,2 $\pm$ 2   |
| Padrão de trabalho                     | 10 mg/L   | 0,1 mg/L  |
| Adição de padrão                       | 10 $\mu\text{L}$  | 10 $\mu\text{L}$  |
| Tempo de purga com $\text{N}_2$        | 300 s   | 300 s   |
| Potencial do pico                      | - 0,94 V  | - 1,08 V  |
| Velocidade da varredura                | 0,01 V/s  | 0,01 V/s  |
| Amplitude do pulso                     | 0,05 V  | 0,05 V  |
| Potencial de deposição                 | - 0,60 V  | - 0,60 V  |
| Tempo de deposição                     | 90 s  | 90 s  |
| Velocidade de agitação durante a purga | 2000 rpm  | 2000 rpm  |

Fonte: Elaborada pelo autor. DMG: dimetilglioxima

### 3.5 Tratamento das amostras de água com radiação UV

10 mL das amostras filtradas foram pipetados em tubos de quartzo para irradiação ultravioleta (UV) em bloco digestor UV (705-Metrohm) com lâmpada de mercúrio de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 400 W. Em cada uma dessas alíquotas de 10 mL foram adicionados 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v) e iniciou-se a irradiação UV a  $88 \pm 2^\circ \text{C}$ . A partir da estabilização da temperatura, a irradiação foi feita por 4 h, sendo que a cada hora se renova a adição de 30  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após a etapa de irradiação, esperou-se a temperatura das amostras alcançarem a temperatura de  $22 \pm 2^\circ \text{C}$ , para que assim possam ser analisadas por voltametria.

Observa-se no início do processo de digestão UV o aspecto mais turvo das amostras, sendo possível visivelmente identificar as partículas no recipiente. Ao passar das 4 horas de irradiação, não observa-se visivelmente material particulado, evidenciando assim a destruição da DOM.

As amostras apresentam diferentes aspectos entre si, em razão da coleta ser realizada em diferentes pontos de amostragem ao longo da Pluma Amazônica. A diferença na aparência das amostras também tem influência das diferentes concentrações de salinidade dos pontos de coleta.

A figura 10 mostra as amostras nos recipientes plásticos que foram condicionadas na geladeira, pode-se observar através da figura os diferentes aspectos de coloração entre as amostras.

Figura 10- Amostras condicionadas em recipientes plástico, coletadas em diferentes locais de Pluma Amazônica.



Fonte: Elaborada pelo autor

Observa-se que a amostra Fish 020/ UNF apresenta aspecto bastante turvo e com muitas partículas depositadas no fundo do recipiente, essa amostra foi coletada em uma região de baixa salinidade, ou seja, muito próxima ao abocar do rio. A amostra Fish 97/UNF não aparenta aspecto turvo, e quase não se observa a presença de partículas suspensas ao fundo do recipiente, essa amostra foi coletada em uma região com salinidade elevada próximo ao oceano.

As amostras Fish 015/FIL e Fish 100/FIL apresentam o mesmo aspecto dentro do recipiente mesmo sendo coletadas em regiões de salinidade baixa e alta respectivamente, devido a ambas terem sido filtradas em membranas 0,2  $\mu\text{m}$ .

Abaixo na figura 11 representa-se o bloco digestor utilizado no tratamento das amostras.

Figura 11- Bloco digestor para irradiação UV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

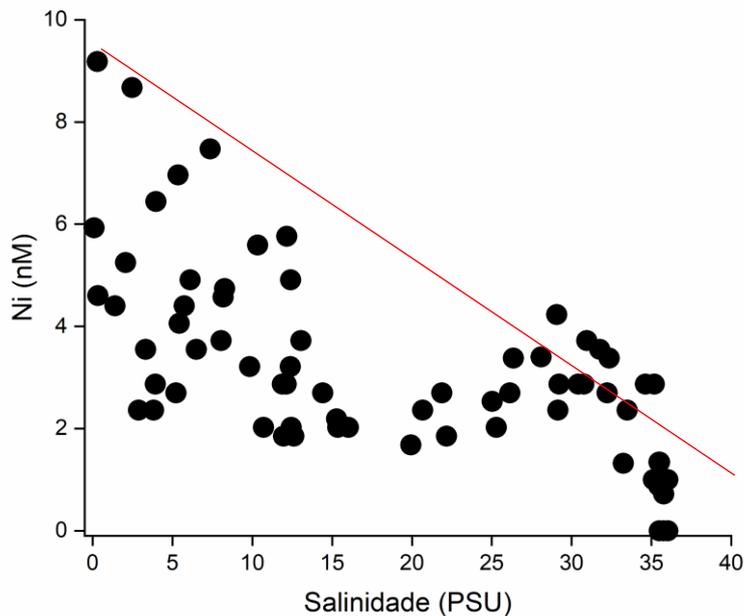
### 4.1 Especificação de níquel dissolvido em função do gradiente de salinidade

Pode-se observar na figura 12 abaixo que o níquel não apresenta comportamento conservativo durante a mistura da água do rio com o mar, indicando uma forte interação com as partículas. Observa-se, portanto, que o aumento da salinidade implica na diminuição significativa da concentração de níquel.

Pode-se observar dois intervalos distintos para o decréscimo da concentração de Ni: o processo de 0 a 25 PSU é de remoção neste caso podemos ter os processos de floculação, precipitação ou adsorção no material particulado em suspensão. No intervalo de 25 e 30 PSU a um aumento da concentração de Ni que pode ser explicado pela descarga subterrânea com a remobilização de níquel. A região de manguezais da costa do estado do Pará, também pode ter influência no aumento de concentração. Sabe-se que na região dos manguezais os complexos de metais traço com os sedimentos do mangue atuam como amortecedores naturais entre a terra e o mar. Os sedimentos do mangue servem como sumidouros naturais e desempenham um importante papel no controle, distribuição, biodisponibilidade, e transporte de metais traços (CHAKRABORTY et al., 2014). Neste sentido, o estudo de Chakraborty e colaboradores (2014) foi a primeira tentativa em estabelecer uma ligação entre a especificação de metais e sua biodisponibilidade em um ecossistema de mangue, o qual teve como objetivo comprovar a hipótese de que complexos metálicos lábeis em sedimentos de mangue contribuem para o fluxo de metais biodisponíveis e aumentam sua bioacumulação nas raízes do mangue.

A figura 12 demonstra a concentração de níquel dissolvido ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) em função do gradiente de salinidade. Os resultados mostrados na figura se referem à determinação de Ni dissolvido realizada diretamente na célula voltamétrica logo após a amostragem a bordo do navio.

Figura 12- Concentração de níquel dissolvido ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) em função do gradiente de salinidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

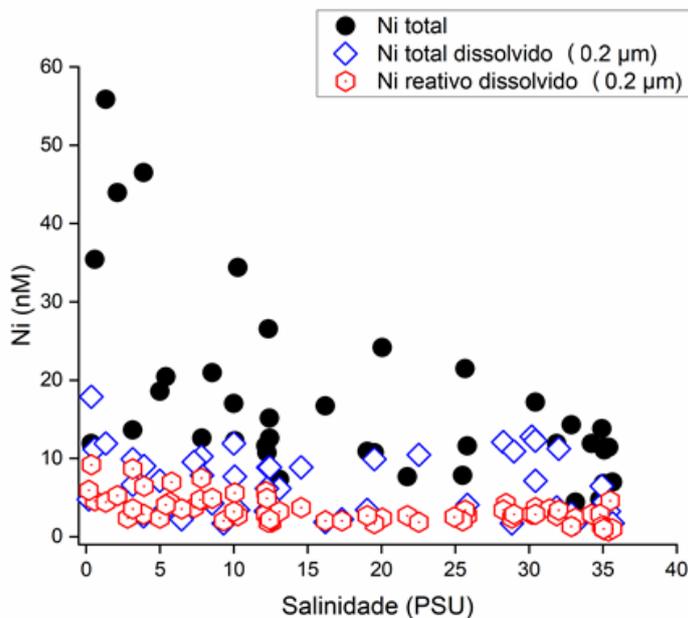
Ou seja, mede-se aqui o Ni eletroquimicamente ativo (biodisponível) capaz de se ligar ao complexante DMG na presença ainda da matéria orgânica dissolvida. Essa medida mostra o perfil de distribuição do Ni (II) como não-conservativo, o que é esperado para um elemento reativo com partículas. Comportamento semelhante é observado para elementos como Cu, Co e Be (SUHRHOFF et al., 2019).

O comportamento observado para a distribuição de Ni total medido após a irradiação das amostras com radiação UV por 4h mostra um comportamento semelhante. No entanto, as concentrações medidas não reproduzem os mesmos valores observados para o Ni reativo (eletroquimicamente ativo). Este fato pode ser explicado pela provável contaminação da amostra durante o processo de digestão com os reagentes ( $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), o que leva a obtenção de valores de brancos maiores que os obtidos no laboratório de bordo.

## 4.2 Especificação de níquel total, dissolvido e reativo em função do gradiente de salinidade

A figura 13 abaixo mostra a distribuição de Ni total, dissolvido e reativo no em função do gradiente de salinidade. Os círculos em cor preta representam as amostras medidas no laboratório da UFSM após a expedição científica, após as amostras terem sido submetidas ao processo de digestão UV. O paralelogramo em cor azul representa o níquel total dissolvido/filtrado em membrana 0,2  $\mu\text{m}$ , e o hexágono de cor vermelha representa o níquel dissolvido reativo/filtrado em membrana 0,2  $\mu\text{m}$ .

Figura 13- Estudo comparativo da distribuição de Ni total, dissolvido e reativo em função do gradiente de salinidade.



Fonte: Elaborada pelo autor

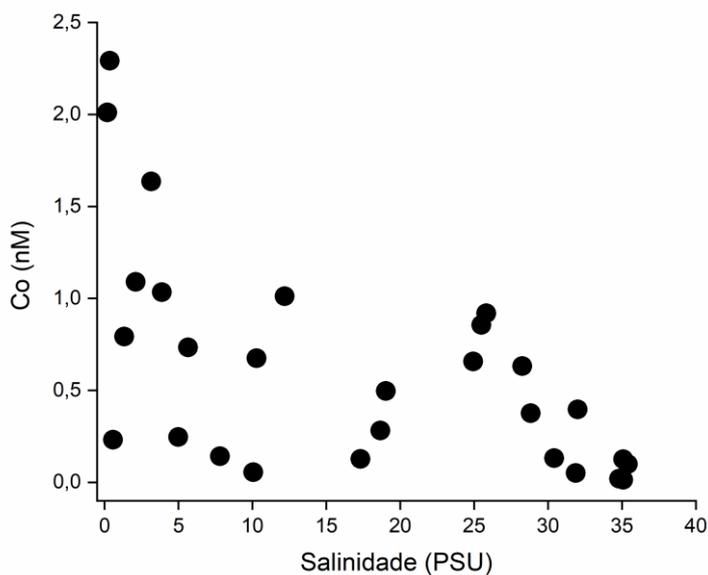
Os perfis de distribuição sobrepostos mostram que a tendência de diminuição do Ni ao longo do gradiente se mantém, mas com uma dispersão maior dos resultados em relação ao Ni total (círculos em preto). Ainda assim, o gráfico da figura 12 mostra que a ordem de grandeza para os valores medidos para Ni após a irradiação UV das amostras e a destruição total da DOM é o mesmo em relação aos valores obtidos para Ni reativo. Ou seja, Ni medido na presença de DOM sem pré-tratamento da amostra representa o Ni total dissolvido das amostras, muito provavelmente pela alta constante de estabilidade do complexo Ni-DMG. Este complexo é capaz de remover o Ni ligado

aos compostos orgânicos da DOM e reagir com a DMG e posteriormente com o eletrodo de mercúrio na AdSV.

#### 4.3 Especificação de cobalto dissolvido em função do gradiente de salinidade

Com relação à especificação de Co (II) nas amostras estudadas, observa-se um comportamento semelhante ao do Ni (II) ao longo do gradiente de salinidade como pode ser observado abaixo na figura 14.

Figura 14- Concentração de cobalto dissolvido em razão do gradiente de salinidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No entanto, as determinações de Co (II) foram possíveis apenas para Co total dissolvido, após o processo de digestão UV em laboratório. A medida de Co reativo diretamente na célula voltamétrica na presença do complexante DMG não apresentou sinais voltamétricos, muito provavelmente pela interferência da matéria orgânica dissolvida ou ainda pela formação de complexo entre Co (II) e a DOM de grande estabilidade. Além disso, os níveis de concentração para Co são significativamente menores do que para Ni (II). No entanto, a destruição da matéria orgânica dissolvida possibilitou a determinação de Co em boa parte das amostras estudadas, como mostra o gráfico de distribuição da figura 14. Observa-se o comportamento de Co (II) ao longo do gradiente de salinidade como não-conservativo, com um aumento da concentração de Co em torno da salinidade 25-30 PSU.

Como já mencionado, a determinação de Co reativo sem tratamento das amostras não apresentou sinais voltamétricos, apenas observou-se sinais voltamétricos para as espécies reativas de Ni a -0,95 V após a adição de DMG.

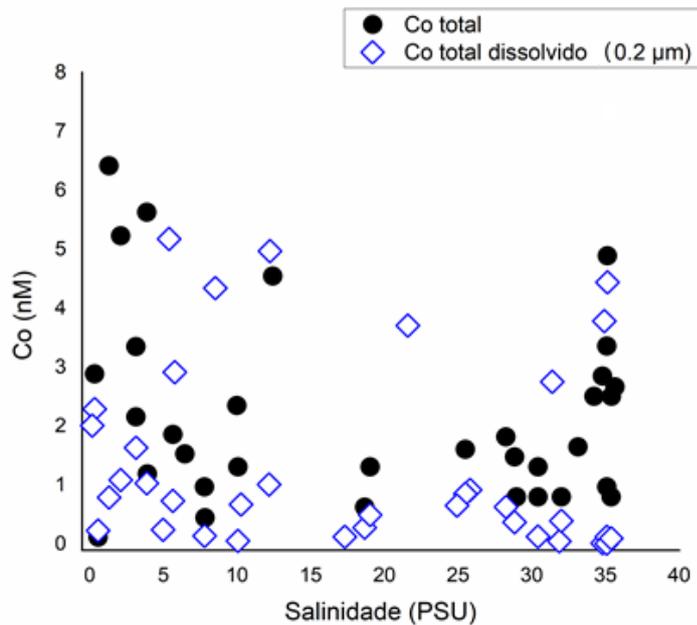
De acordo com os autores Dyrssen et al., 1959, Van den Berg e Nimmo, 1987; Martell e Smith, 1989, entre outros, os complexos com DMG têm constantes de estabilidade condicional com log K determinados por métodos independentes, de acordo com a literatura essa faixa chega de 17,20 a 18,84 para Ni (DMG) 2 e 11,50 -12,85 para Co (DMG) 2. Sendo assim, o log K calculado e relatado para Ni (DMG) 2 e Co (DMG) 2, pode-se esperar que a DMG remova o Ni de todos os complexos orgânicos com log K <17 presentes nas águas estuarinas.

A ausência de sinais voltamétricos para Co (DMG) 2 nas mesmas amostras pode ser atribuída à presença de complexos orgânicos relativamente fortes de Co com log K >13. Essas observações são apoiadas por um estudo dos pesquisadores Saito e Moffett (2001), os quais sugerem que Co (II) pode ser fortemente complexado com ligantes orgânicos naturais na água do mar (log K ~ 14-18). A ausência de sinal voltamétrico para Co (DMG) 2 nas amostras analisadas a bordo também pode ser parcialmente atribuída à adsorção competitiva de DOM dissolvido na superfície de Hg, que inibe a determinação de íons Co (II) dissolvidos em concentrações muito baixas a níveis de ( $\mu\text{mol. L}^{-1}$ ).

#### **4.4 Especificação de cobalto total e dissolvido em função do gradiente de salinidade**

A figura abaixo mostra comparativamente a distribuição do Co (II) dissolvido em relação ao Co total medido nas amostras não-filtradas.

Figura 15- Estudo comparativo da distribuição de Co total e Co total dissolvido em função do gradiente de salinidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se pode observar na figura 15 o Co total está representado pelos círculos em cor preta, e o paralelogramo em cor azul representa o Co total dissolvido filtrado em membrana 0,2 μm. Pode-se observar que ambos os pontos têm um comportamento muito semelhante ao longo do gradiente de salinidade, com a diminuição da concentração e com o aumento da salinidade em dois diferentes intervalos. Além disso, o comportamento não-conservativo pode ser observado para Ni e Co, sendo que a influência da região de manguezais (~25-30 de salinidade) fica evidenciada. Estudos comparativos para a análise de Ni e Co nas mesmas amostras empregando metodologia por ICP-MS foram realizados pelo grupo de pesquisa da *Jacobs University Bremen* (Alemanha).

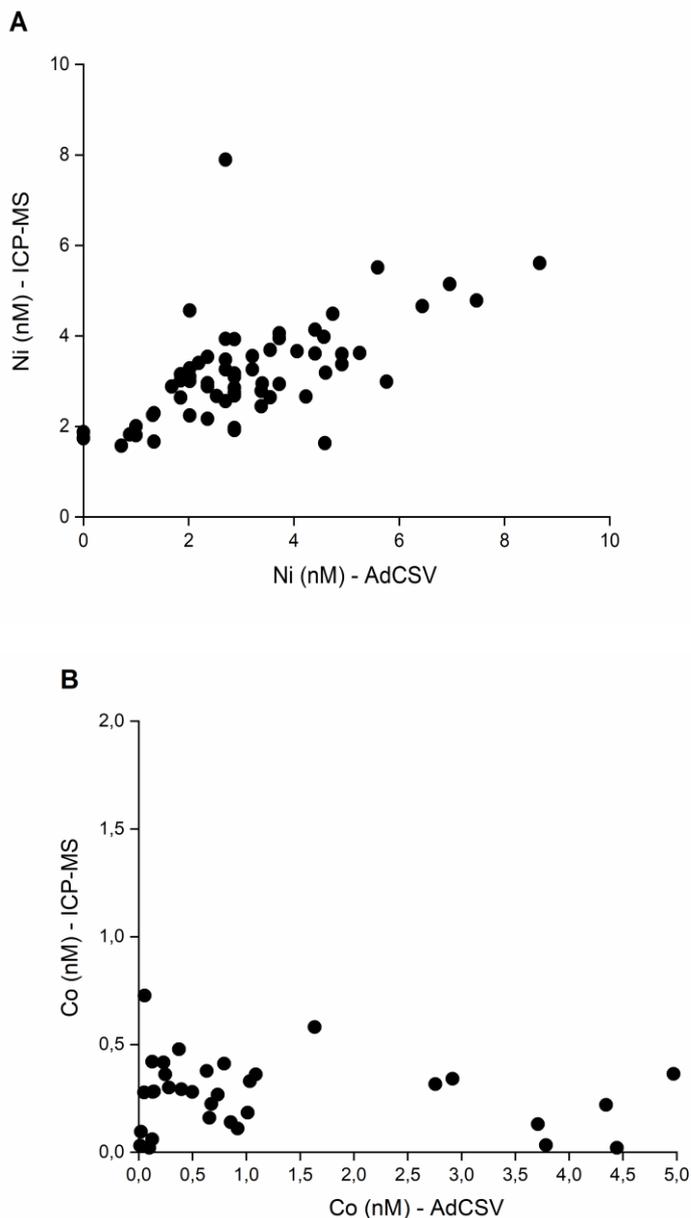
A boa correlação entre os métodos pode ser vista no gráfico a seguir, onde uma relação quase linear foi obtida para os resultados de ambos os métodos. Para Co, não existe uma boa correlação entre os resultados obtidos por voltametria e ICP-MS, apesar da ordem de grandeza para as concentrações medidas ser praticamente a mesma (de 0 a 3 nmol.L<sup>-1</sup>).

A partir do estudo comparativo observa-se também que os resultados obtidos para Ni e Co em função do gradiente de salinidade mostram o comportamento não-conservativo para Ni e Co de forma mais detalhada, com os 2 intervalos de decaimento nitidamente observáveis. O mesmo comportamento não pode ser observado pela distribuição medida por ICP-MS, muito provavelmente pelas perdas

de analito na etapa de pré-concentração em fase sólida necessária para a eliminação do meio salino antes da medida. Esse fato demonstra a grande vantagem da análise voltamétrica em medidas com alto teor salino sem a necessidade de pré-tratamento das amostras para eliminação do meio salino.

A figura 16 abaixo mostra a distribuição de Ni e Co pelas medidas de ICP-MS comparativamente com as medidas de voltametria.

Figura 16- Estudo comparativo para Ni (A) e Co (B) medidos por ICP-MS e AdCSV.

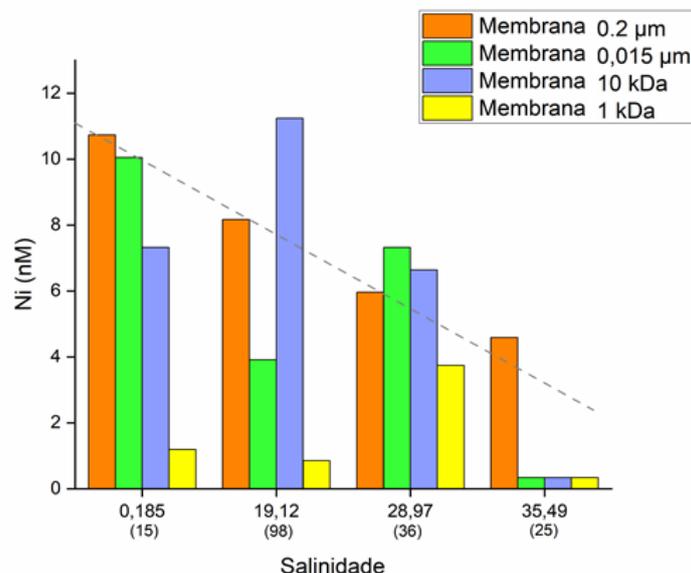


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.5 Distribuição de níquel reativo na pluma do Amazonas em relação ao tamanho das partículas.

As quatro amostras estudadas comparativamente em relação aos diferentes tamanhos de partículas separadas em membranas de diferentes tamanhos são mostradas na figura 17. Como pode-se observar, existe uma clara tendência de diminuição do Ni reativo quando a fração coloidal e compostos orgânicos/inorgânicos de menor peso molecular complexados com a DOM são removidos nas membranas. Das amostras analisadas apenas duas mostraram resultados fora da tendência esperada: FISH 36 (0.2  $\mu\text{m}$ ) e FISH 98 (10 kDa), muito provavelmente devido à contaminação das amostras durante o processo de filtração aplicado e/ou armazenamento nos recipientes. Mesmo assim, a tendência de diminuição pode ser observada, mostrando que Ni se encontra parcialmente ligado a estruturas coloidais (0.015–0.2  $\mu\text{m}$ ) e compostos orgânicos/inorgânicos de menor tamanho (<1 e <10 kDa). A figura 18 abaixo mostra a distribuição do Ni em função do fracionamento por tamanho de compostos/partículas e do gradiente de salinidade. Aqui, observa-se que a maior parte do Ni (II) nas regiões de baixa salinidade (dominadas pela água do rio) parece estar mais presente na fração solúvel e pouco na fração coloidal. Por outro lado, nas regiões de alta salinidade (dominadas pela água do mar) o Ni (II) parece estar mais ligado à fração coloidal, sendo a fração realmente dissolvida insignificante.

Figura 17- Concentração de níquel dissolvido ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) após diferentes processos de filtração em função do gradiente de salinidade.



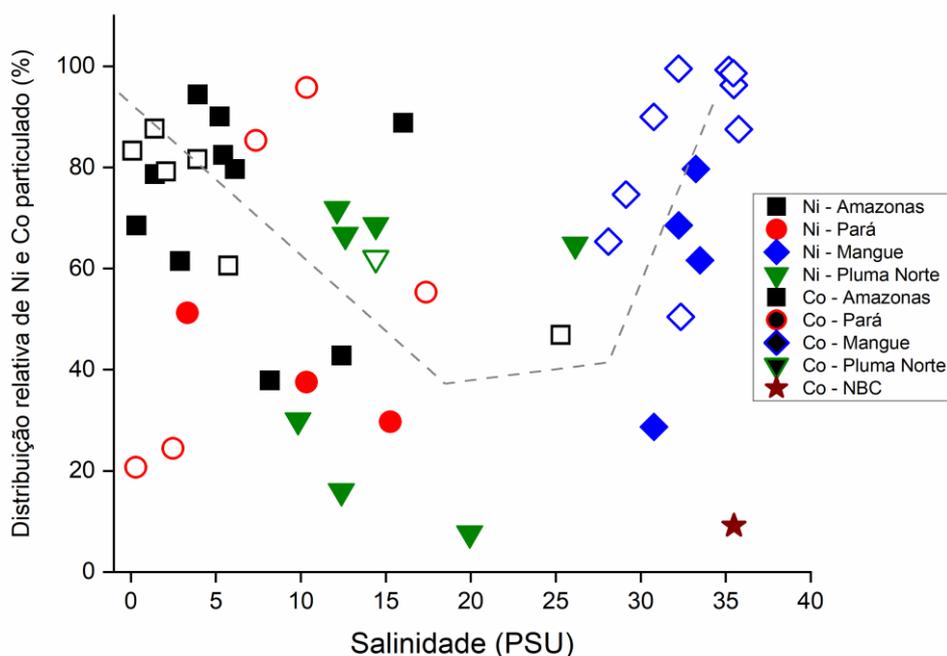
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.6 Distribuição de níquel e cobalto particulado na pluma do Amazonas

Pode-se observar na figura 18 que a distribuição do níquel e cobalto particulado na Pluma do Amazonas apresenta um comportamento muito semelhante ao níquel e cobalto dissolvidos, pode-se observar novamente o comportamento não conservativo durante a mistura da água do rio com o mar, evidenciando que há uma forte interação com as partículas presentes no estuário.

Observa-se, portanto, que o aumento da salinidade implica da diminuição significativa da concentração de níquel e cobalto. Além disso, pode-se observar-se novamente que os dois intervalos distintos para o decréscimo da concentração de Ni: entre 0 e 15 de salinidade ocorre um forte decréscimo. Um aumento da concentração de Ni volta a ocorrer em torno da salinidade 25-35, o que pode ser explicado pela forte influência da região de manguezais da costa do estado do Pará. A linha tracejada no gráfico mostra a tendência de aumento no Ni e Co particulados nas amostras coletadas na região de forte influência dos manguezais da costa norte.

Figura 18- Distribuição de níquel e Co particulado (%) na pluma do Amazonas em função do gradiente de salinidade.

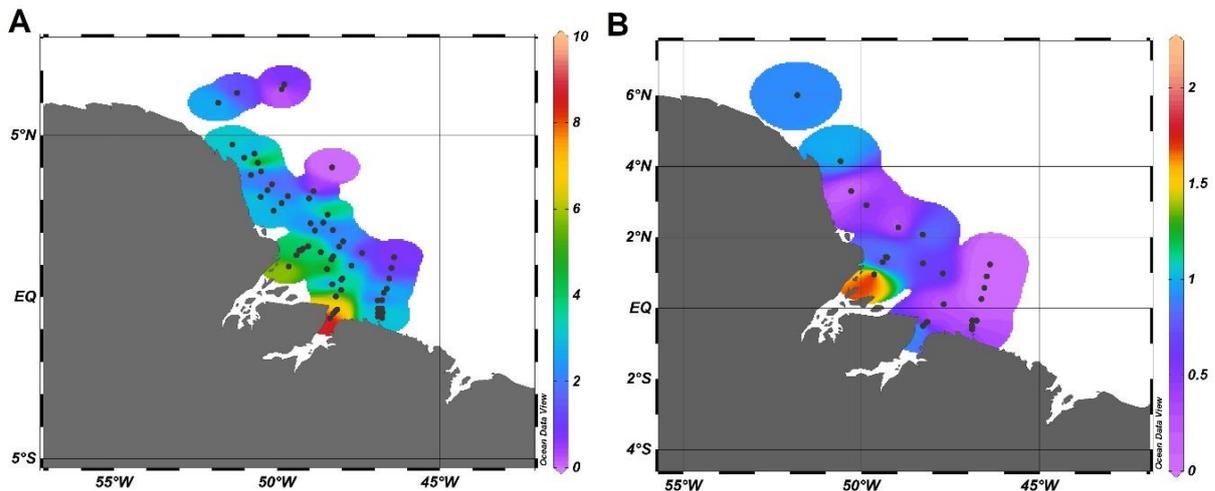


]Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.7 Distribuição espacial das espécies de níquel e cobalto na pluma do Amazonas

Observa-se na figura 19 abaixo demonstra a distribuição espacial das espécies de Ni e Co dissolvido ( $0,2 \mu\text{m}$ ).

Figura 19- Distribuição espacial das espécies de **(A)** Ni e **(B)** Co dissolvidos.



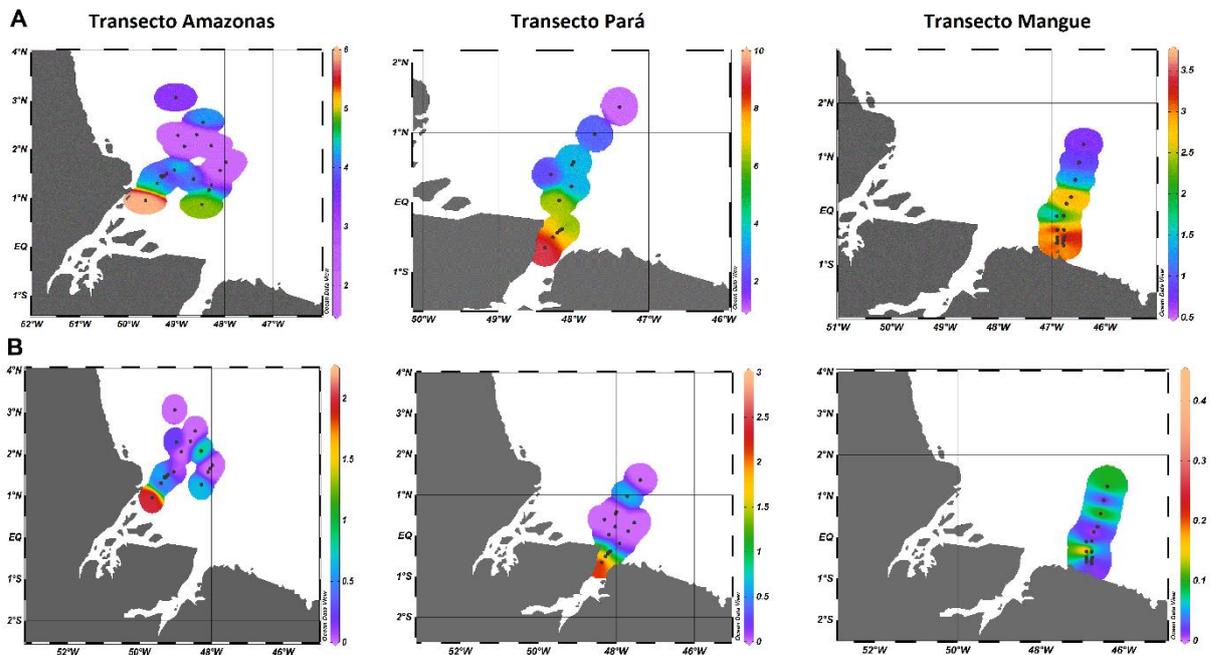
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura, a letra (A) representa a distribuição de Ni ao longo da Pluma Amazônica. Aqui, observa-se que a região do abocar dos Rios Amazonas e Pará são representados pelo degrade de cores quentes, que se inicia na cor verde-amarelo ( $\sim 6 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) e seguem até o vermelho intenso ( $\sim 9 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) representando nessas localizações a maior concentração da espécie de Ni. Afastando-se da região dos rios, e deslocando-se em direção ao Oceano Atlântico, observa-se o decréscimo na concentração de Ni ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) representado pelo degrade de cores frias que se inicia no azul ( $\sim 4 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) e segue até a cor roxa intensa ( $\sim 1 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) demonstrando nesses pontos a diminuição significativa da concentração da espécie de Ni.

O mesmo perfil de distribuição geográfica acontece para o Co. Observa-se aqui um aumento da concentração de Co ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) no abocar do Rio Amazonas, visto pela intensa cor vermelha ( $\sim 2 \text{ nmol.L}^{-1}$ ). Afastando-se da região do Rio Amazonas, e deslocando-se em direção ao desaguar no oceano, observa-se que há concentração de Co ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) sofre um decréscimo significativo, observado pelo degrade das cores que segue até a cor roxa ( $\sim 0 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) indicando a diminuição da concentração da espécie de cobalto.

A figura 20 abaixo demonstra a distribuição espacial de Ni e Co dissolvido ( $<0,2 \mu\text{m}$ ) nos transectos de maior influência em relação ao transporte destes elementos para o Oceano Atlântico.

Figura 20- Distribuição de **(A)** Ni e **(B)** Co dissolvido ( $0,2 \mu\text{m}$ ) nos transectos de maior influência na região estudada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A figura 20 A demonstra a distribuição do Transecto Amazonas. Aqui, observa-se que na região do abocar do Rio Amazonas, concentra-se a maior quantidade de Ni dissolvido ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) observada pela cor vermelha ( $\sim 6 \text{ nmol.L}^{-1}$ ), no desaguar do Rio Amazonas em direção ao Oceano Atlântico o degrade de cores desloca-se em direção aos tons de azul, a qual a concentração de Ni passa a ser mínima ( $\sim 2 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) o que pode ser explicado pelo aumento da salinidade na região geográfica que se aproxima do oceano. O comportamento da concentração de Ni dissolvido sofre um decréscimo, indicando seu perfil não conservativo ao longo da Pluma Amazônica. Por este comportamento entende-se que o Ni interage com partículas e coloides mais fortemente com o aumento significativo da salinidade.

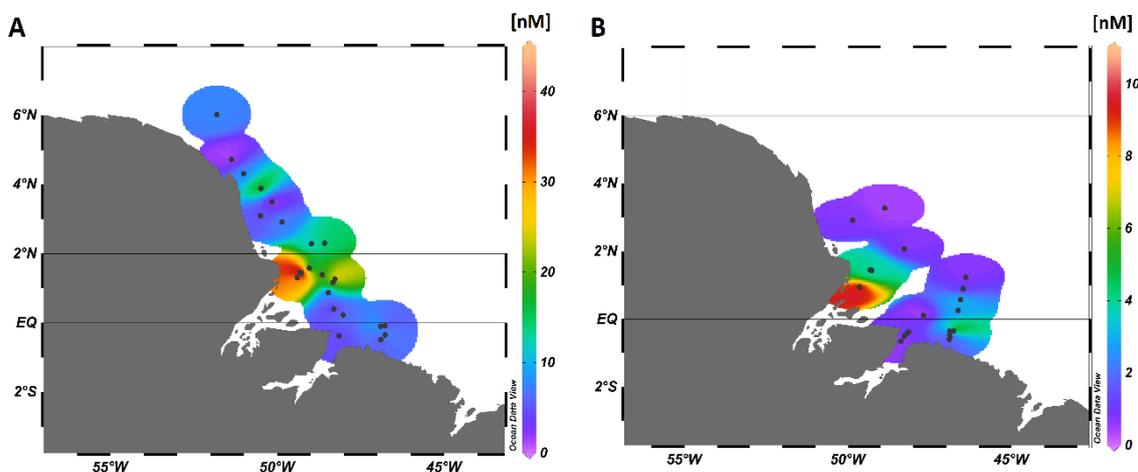
Na figura 20 A observa-se também para o Transecto Pará que a parte mais concentrada de Ni está localizada no desaguar do Rio Para, a qual pode-se observar pela cor vermelha ( $\sim 10 \text{ nmol.L}^{-1}$ ), na medida que a água do rio se encontra com o oceano, a uma diminuição significativa na concentração de Ni ( $\sim 2 \text{ nmol.L}^{-1}$ ), a qual

pode ser observada pelo degrade de cores, que segue em direção as cores frias (tons azulados). O mesmo comportamento é observado para o Transecto Mangue na figura 20 A, em que a alta concentração de Ni ( $\sim 3 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) na região de Mangue é evidenciada pela cor vermelha, em razão dessa região ser um ambiente altamente rico em nutrientes que decorrem da abundância de matéria orgânica em decomposição.

Na figura 20 B para a espécie de Co para os Transectos Amazonas e Para também se observa a maior concentração de Co ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) no desaguar dos rios respectivos de cada transecto, demonstrada pela cor vermelha ( $\sim 2 \text{ nmol.L}^{-1}$ ), o mesmo acontece para Co quando a água do rio se encontra com o oceano, há uma diminuição na concentração observada pela cor roxa ( $\sim 0 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) em regiões de alta concentração de salinidade.

A figura 21 abaixo apresenta a distribuição de Ni e Co particulado ( $0,2 \mu\text{m}$ ) na pluma do Amazona.

Figura 21- Distribuição de **(A)** Ni e **(B)** Co particulado ( $0,2 \mu\text{m}$ ) na pluma do Amazonas



Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se na figura 21 a distribuição espacial das espécies de Ni e Co particulado ( $0,2 \mu\text{m}$ ) na pluma do Amazonas. Na figura, a letra (A) representa a distribuição de Ni particulado ao longo da Pluma Amazônica, observa-se que a região em tons vermelhos (cores quentes) indica maiores concentrações de Ni ( $\sim 40 \text{ nmol.L}^{-1}$ ) que podem ser observadas no abocar dos rios Amazonas. Afastando-se da região dos rios, e deslocando-se em direção ao Oceano Atlântico, observa-se o decréscimo

na concentração de Ni ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) particulado no desaguar do oceano demonstrado pela coloração em tonalidade azul (tons frios).

O mesmo perfil de distribuição geográfica acontece para o Co particulado. Observa-se um aumento da concentração de Co no abocar do Rio Amazonas, observado pela intensa coloração vermelhada ( $\sim 10 \text{ nmol.L}^{-1}$ ). Afastando-se da região do Rio Amazonas, e deslocando-se em direção ao desaguar no oceano, observa-se que há concentração de Co sofre um decréscimo, observado pelo degrade na tonalidade das cores que se deslocam em direção aos tons azulados.

A distribuição espacial na pluma do Amazonas demonstra o comportamento não conservativo das espécies Ni e Co particulado, ao qual sofre um decréscimo na concentração ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) de suas espécies a medida que o perfil de salinidade aumenta, pode-se observar na figura que a maior parte da concentração de material particulado se encontra no abocar do rio Amazonas, demonstrando que o Rio tem uma grande influência de material particulado devido a sua alta concentração de nutrientes.

## 5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir através do estudo da especiação de Ni e Co no estuário do Amazonas, que acontecem reações complexas na mistura das águas dos rios Amazonas e Pará com o oceano, essas reações regulam a entrada, remoção e transporte das espécies envolvidas.

Através dos métodos comparativos de AdCSV realizados na UFSM e ICP-MS, realizados na Jacobs University Bremen (Alemanha), tem-se a especiação confiável de Ni e Co comprovada pela semelhante faixa de concentração entre a comparação dos métodos executados.

Observa-se que a formação de complexos de Ni com o reagente complexante DMG possui uma elevada constante de estabilidade ( $\log K > 17$ ) permitindo assim a determinação de Ni ligado há complexos orgânicos lábeis com a DOM. Dessa forma, as medidas de AdCSV realizadas a bordo permitiram a determinação de Ni na forma das espécies dissolvidas "reativas" e "lábeis" ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ), desse modo, constata-se que o Ni dissolvido está presente no ambiente estuarino principalmente na forma de complexos orgânicos fracos.

Para as espécies de Co dissolvidas “reativas” observa-se que não há a formação de complexos de Co com a DMG, isso pode ser explicado devido a formação de complexos orgânicos fortes com o Co na fase dissolvida os quais são mais estáveis que os complexos de Co com a DMG, permitindo assim, evidenciar que o Co forma complexos fortes durante o transporte no ambiente estuarino.

Observa-se também que na zona de mistura dos rios e oceano, acontecem os processos de remoção e adição das espécies de Ni e Co. Os processos de remoção, ou seja, diminuição da concentração ( $\text{nmol.L}^{-1}$ ) foram observados para as espécies de Ni e Co. A diminuição das espécies de Ni e Co ao longo da zona de mistura pode estar ligada à absorção biológica nas regiões de salinidade média (~13-20), o fenômeno de adição também foi observado na zona de mistura de alta salinidade (>23).

Durante o estudo observou-se também a adição das espécies dissolvidas (<0,2  $\mu\text{m}$ ) e particuladas (>0,2  $\mu\text{m}$ ) de Ni e Co, as quais foram observadas em amostras de alta salinidade (~30–35), ao longo do Transecto Mangue. Este aumento das concentrações das espécies de Ni e Co podem ser explicados pela ocorrência da mistura das águas subterrâneas do cinturão dos manguezais na zona estuarina. Além disso, um processo de dessorção de material particulado da região de mangue também pode estar relacionado à entrada das espécies no oceano.

Sendo assim, pode-se concluir que as espécies de Ni e Co entram na zona estuarina predominantemente associadas a partículas (70 a 90%), principalmente relacionadas à região do rio Amazonas. Além disso, as espécies particuladas de Ni e Co aumentaram em regiões de alta salinidade (~30 PSU) relacionadas principalmente a região dos manguezais. As espécies coloidais (0,015 – 0,2  $\mu\text{m}$ ) de Ni também foram observadas na zona de mistura. No entanto, a maior parte do Ni dissolvido é transportado na zona de mistura estuarina como espécies solúveis (<0,015  $\mu\text{m}$ ).

## 6. REFERÊNCIAS

- ABU ZUHRI, A.Z.; VOELTER, W. Applications of adsorptive stripping voltammetry for the traces analysis metals, pharmaceuticals and biomolecules. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v.360, p.1, 1998.
- ACHTERBERG, E.P.; VAN DEN BERG, C.M. In-line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using automated voltammetric system. **Anal. Chim. Acta**, v.291, p.213, 1994.
- ALEIXO, L.M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Chemkeys**. Campinas, São Paulo, Brasil. 2018.
- ASP, N.E.; GOMES, V.J.C.; SCHETTINI, C.A.F.; SOUZA-FILHO, P.W.M.; SIEGLE, E.; OGSTON, A.S.; NITTRouer, C.A.; SILVA, J.N.S.; NASCIMENTO Jr., W.R.; SOUZA, S.R.; PEREIRA, L.C.C.; QUEIROZ, M.C. Sediment dynamics of a tropical tide-dominated estuary: Turbidity maximum, mangroves and the role of the Amazon River sediment load. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, p. 10–24, 2018.
- BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. **Validação de métodos analíticos: Estratégia e discussão**. Curitiba, v.13, p.129-146, jan/dez. 2003.
- BUNDY, R.M.; TAGLIABUE, A.; HAWCO, N.J.; MORTON, P. L.; TWINING, B.S.; HATTA, M.; NOBLE, A.; CAPE, M.R.; JOHN, S.G.; CULLEN, J.T.; SAITO, M.A. Elevated sources of cobalt in the Arctic Ocean. **Biogeosciences Discuss**, disponível em: <https://bg.copernicus.org/preprints/bg-2020-84/>. Acesso: 09/08/20.
- CARVALHO, L.M.; DO NASCIMENTO, P.C.; BOHRER, D. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Quim. Nova**, v.27, p.261, 2004.
- CHAKRABORTY, P.; GOPALAPILLAI, Y.; MURIMBOH, J.; FASFOUS, I.I.; CHAKRABARTI, C.L. Kinetic speciation of nickel in mining and municipal effluents. **Anal Bioanal Chem**, p. 1803–1813, 2006
- CHAKRABORTY, P. Speciation of Co, Ni and Cu in the coastal and estuarine sediments: Some fundamental characteristics. **Journal of Geochemical Exploration**, p. 13–23, 2012
- CHAKRABORTY, P.; ZHAO, J.; CHAKRABARTI, C.L. Copper and nickel speciation in mine effluents by combination of two independent techniques. **Analytica Chimica Acta**, p. 70–76, 2009.
- FU, J.; TANG, X.L.; ZHANG, J.; BALZER, W. Estuarine modification of dissolved and particular tetrace metals in major rivers of East-Hainan, China. **Marine Chemistry**, v.57, 2013, p. 59-72.
- HATJE, V.; PAYNE, T.E.; HILL, D.M.; MCorist, G.; BIRCH, G.F.; SZYMczak, R. Kinetics of Trace Element Uptake and Release by Particles in Estuarine Waters: Effects of pH, Salinity, and Particle Loading. **Environment international**, v. 29, p.619-29, 2003.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª ed. RJ: LTC, 2013.

HERZLA, V.M.C.; MILLWARD, G.E.; WOLLASTB, R.; ACHTERBERGA, E.P. Species of dissolved Cu and Ni and their adsorption kinetics in turbid riverwater Estuarine. **Coastal and Shelf Science**, v. 56, p. 43-52, 2003.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

JANSEN, S.; STEFFEN, F.; THREELS, W.F.; LEEUWEN, H.P.V. Speciation of Co (II) and Ni (II) in Anaerobic Bioreactors Measured by Competitive Ligand Exchange-Adsorptive Stripping Voltammetry. **Environ. Sci. Technol**, v.39, p. 9493-9499, 2005.

KALMYKOV, S, T,; KRIVENTSOV, V.V.;TETERIN, Y.A.; NOVIKOV, A.P.; Plutonium and neptunium speciation bound to hydrous ferric oxide colloids. **Comptes Rendus Chimie**, v.10, 2007, p. 1060-1066.

KOSCHINSKY, A et al. **Interactions of trace metals, DOM, and particles in the Amazon estuary and associated plume as key processes for trace metal and DOM fluxes into the Atlantic, Cruise No. M147, April 19 - May 21, 2018, Las Palmas (Gran Canaria) - Belém (Brazil)**. 2018. Disponível em: [https://www.tib.eu/en/search/id/awi%3Adoi~10.2312%252Fcr\\_m147/](https://www.tib.eu/en/search/id/awi%3Adoi~10.2312%252Fcr_m147/). Acesso em: 15 jul. 2020.

LAM HON-WAH, M.; TJIA YUK-WAI, A.; CHAN CHUN-CHIU; CHAN, WOON-PONG; LEE WAI-SHEUNG. Speciation Study of Chromium, Copper and Nickel in Coastal Estuarine Sediments Polluted by Domestic and Industrial Effluents. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, p. 949-959, 1997.

LUSCOMBE, D.L.; BOND, A.M. The influence of ultra-violet irradiation on the determination of nickel and cobalt in natural waters by adsorption voltammetry. **J. Electroanal. Chem.**, v. 214, p. 21-29, 1986.

MONTEIRO, S. M.; EL-ROBRINI, M.; ALVES, I. C. C. Seasonal dynamics of nutrients in an Amazon estuary. **Mercator**, v. 14, n. 1, p. 151-162, 2015.

NASNODKAR, M.R.; NAYAK, G.N. Geochemical speciation of selected metals to understand source, bioavailability and toxicity in mudflat core sediments of a tropical (Vaghotan) estuary, India. **Regional Studies in Marine Science**, v. 31, 2019.

NUNES, L. L. Avaliação dos níveis de metais pesados no sedimento e material em suspensão do rio Itajaí-Açú e áreas adjacentes durante processo de aprofundamento do canal do porto de Itajaí-SC. 2012. 54 f. Monografia (Oceanógrafo). Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí.

OSTAPCZUK, P.; STOEPLER, M. Nickel and Cobalt. **Metals in the environment**, p.405-450, 1992

PRESTES, Y.O.; SILVA, A.C.; JEANDELB, C. Amazon water lenses and the influence of the North Brazil Current on the continental shelf. **Continental Shelf Research**, v. 160, p.36-48, 2018.

RIBEIRO, F. A. de L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C., SILVA, L. R. D.; e SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química nova**, 2008.

- SAITO, M.A.; MOFFET, J.W. Complexation of cobalt by natural organic ligands in the Sargasso Sea as determined by a new high-sensitivity electrochemical cobalt speciation method suitable for open ocean work. **Marine Chemistry**, v.75, p. 49–68, 2001.
- SCHNEIDER, A.B. Voltametria adsortiva na determinação de traços e ultra-traços de Zr (IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV), Nb(V), e Ta (V) em águas naturais. 2014. 148 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
- SCHOLZ, F. *Electroanalytical methods guide to experiments and applications*. 2002.
- SEYLER, P.T.; BOAVENTURA, G.R. Distribution and partition of trace metals in the Amazon basin. **Hydrol. Process**. V. 17, p. 1345–1361 (2003)
- SUHRHOFF, T.J.; RICKLI, J.; CROCKET, K.; BURA-NAKIC, E.; VANCE, D. Behavior of beryllium in the weathering environment and its delivery to the ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, p.48-68, 2019.
- TAKATA, H.; AONO, T.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Processes controlling cobalt distribution in two temperate estuaries, Sagami Bay and Wakasa Bay, Japan. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 89, p. 294-305, 2010
- TOVAR-SANCHEZ, A.; SANÚDO-WILHELMY, S. A.; FLEGAL, A.R. Temporal and spatial variations in the biogeochemical cycling of cobalt in two urban estuaries: Hudson River Estuary and San Francisco Bay. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 60, p. 717-728, 2004.
- TURNER, A.; MARTINO, M. Modelling the equilibrium speciation of nickel in the Tweed Estuary, UK: Voltammetric determinations and simulations using WHAM. **Marinho Chemistry**, v. 102, p. 198-207, 2006.
- VAN DEN BERG, C.M.G. **Chemical Oceanography**, Academic Press, London, England, p.198, 1988.
- VAN DEN BERG, C.M.G.; KHAN, S.H.; DALY, P.L.; RILEY, J.P.; TURNER, D.R. An Electrochemical Study of Ni, Sb, Se, Sn, U and V in the Estuary of the Tamar. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 33, p. 309-322, 1991.
- VAN HOP, N.; DIEU, H.T.Q.; PHONG, N.H. Metal speciation in sediment and bioaccumulation in *Meretrix lyrata* in the Tien Estuary in Vietnam. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2017.
- VINZON, S.; GALLO, M.; SILVA, M.S.; FERNANDES, R.D.; SILVA, I. Uma Caracterização do Estuário do rio Amazonas, de Óbidos à Plataforma Continental. **Associação brasileira de estudos do quaternário**, disponível em: [http://abequa.org.br/trabalhos/2007\\_suzana\\_quatcost.pdf](http://abequa.org.br/trabalhos/2007_suzana_quatcost.pdf). Acesso: 21/11/19.
- XIA, B.; QIUB, H.; KNORR, K.H.; BLODAU, C.; QIUA, R. Occurrence and fate of colloids and colloid-associated metals in a mining impacted agricultural soil upon prolonged flooding. **Journal of Hazardous Materials** 348 (2018) 56–66.
- XU, H.; XIA, B.; HE, E.; QIU, R.; PEIJNENBURG, W.J.G.M.; QIU, H. ZHAO, L.; XU, X.; CAO, X. Dynamic release and transformation of metallic copper colloids in flooded paddy soil: Role of soil reducible sulfate and temperature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, 2020.

ZHAO, S.; FENG, C.; WANG, D.; LIU, Y.; KEY, Z.S. Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: Relative role of sediments properties and metal speciation. **Cremosphere**, v. 91. 2013, p. 977-984

WU, TING-GUO; WONG, J.L.; Nickel speciation via voltammetric quantification of nickel metal, oxides and salts. **Analytica Chmnrca Acr.**

KALMYKOV, S, T; KRIVENTSOV, V.V.; TETERIN, Y.A.; NOVIKOV, A.P.; Plutonium and neptunium speciation bound to hydrous ferric oxide colloids. **Comptes Rendus Chimie**, v.10, 2007, p. 1060-1066.