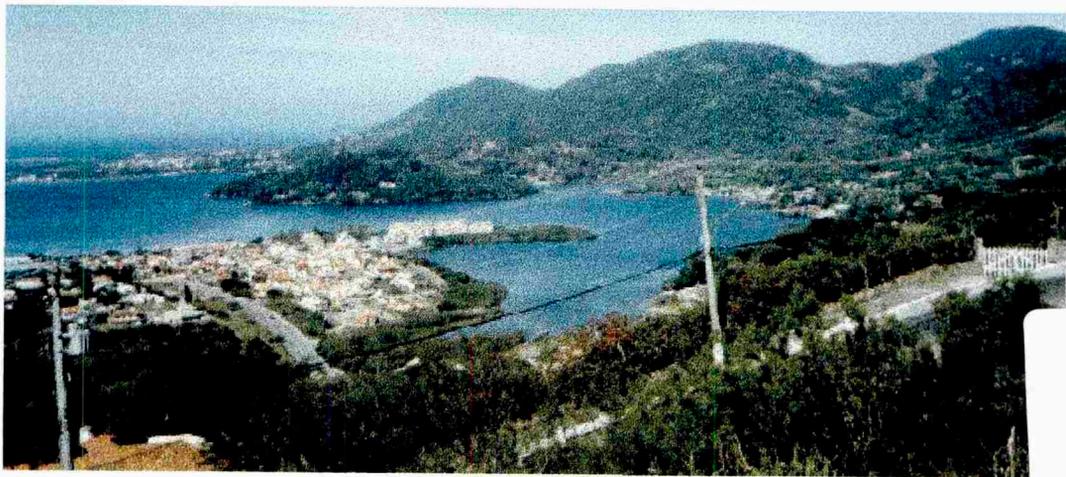




UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



RELATÓRIO DE ESTÁGIO
ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO COBRE E CONCENTRAÇÃO DE
NUTRIENTES NA LAGOA DA CONCEIÇÃO, FLORIANÓPOLIS, SC



03739599

Aluno: Anderson Bendo

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Eduardo Pinheiro
Prof. Eduardo Antônio Pinheiro
Coord. de Estágio - Depto. Química
Portaria n.º 046/CFM/99

Florianópolis, Dezembro de 1999

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus que foi quem me deu a vida.

Agradeço a meus pais pela confiança e por todo o apoio que me prestaram até aqui.

A minha orientadora, Lúcia Campos, que além de orientadora foi uma grande amiga que sempre me incentivou nos momentos mais difíceis indo além da sua função.

Agradeço em especial ao professor Dilson Zanette que teve fundamental importância na minha formação através de todas as oportunidades, confiança e incentivo a mim concedidos.

Aos meus colegas de laboratório por toda a amizade e pelo prazer da convivência ao longo deste período.

Ao professor Eduardo Soriano-Sierra e a todos do laboratório do Núcleo de Estudos do Mar que de muita boa vontade me disponibilizaram toda sua infraestrutura e em especial ao meu amigo José Carlos Simonassi que teve importante participação neste trabalho através das análises de clorofila-a e material particulado.

Ao Fábio que tornou possível as coletas pelo empréstimo da lancha.

A Universidade Federal de Santa Catarina pelo apoio financeiro.

A todos os meus ex professores do Departamento de Química que de certa forma acabaram contribuindo para a realização deste trabalho.

A todos estes e muitos outros que aqui não citei, o meu muito obrigado!!!!

ÍNDICE

RESUMO	iii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 MATERIAIS E MÉTODOS	4
3.1 Limpeza dos frascos de coleta	4
3.2 Purificação de reagentes.....	4
3.3 Local de coleta, filtragem e armazenamento das amostras	5
3.4 Determinação das espécies de cobre	8
3.5 Nutrientes.....	10
3.6 Clorofila-a.....	15
3.7 Material em suspensão	16
3.8 Salinidade	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Determinação da concentração da NH ₃ destilada, branco de reagentes e de campo, limite de detecção e material certificado.....	18
4.2 Especificação química do cobre	22
4.3 Nutrientes.....	26
4.4 Salinidade, pH, material particulado e clorofila-a	28
5 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES.....	30
6 REFERÊNCIAS.....	32

RESUMO

Nos dias 18 de dezembro de 1998 e dia 19 fevereiro de 1999 foram coletadas amostras de água de superfície em 6 pontos da Lagoa da Conceição (área 19,2 km²) e um no mar com o objetivo de caracterizar algumas das mais importantes formas do elemento cobre, além de identificar possíveis fontes de contaminação por esgotos através das análises de nitrato e fosfato. A estação Marina foi a que apresentou a maior concentração de cobre nas duas amostragens (23,4 nmol/L em dezembro e 8,1 nmol/L em fevereiro), podendo ser este oriundo das tintas utilizadas nos cascos dos barcos e dos esgotos domésticos. Em dezembro a estação Marina foi a que apresentou a menor concentração de clorofila-a (0,5 µg/L) e maior concentração de cobre lábil (11,2 nmol/L), já em fevereiro houve um decréscimo na concentração de cobre (5,2 nmol/L) e um aumento na concentração de clorofila-a (5,5 µg/L) indicando que o excesso de cobre presente no local poderia estar prejudicando o desenvolvimento da comunidade fitoplanctônica da região. Cerca de 50% do cobre dissolvido nas Lagoas da Conceição e do Peri encontra-se na forma de fortes complexos com a matéria orgânica, o que diminui sua toxicidade para a biota e ressalta a importância de se avaliar a especiação química para se avaliar a qualidade das águas. A Lagoa do Peri, mesmo tendo uma concentração de material particulado menor que a Lagoa da Conceição, apresentou a maior fração de cobre lixiviável (37%) que pode ser proveniente dos organismos clorofilados. As concentrações média de nitrato ($0,43 \pm 0,32$ nmol/L) e fosfato ($0,12 \pm 0,11$ nmol/L) encontradas são características de ambientes oligotróficos e meso-eutrófico, respectivamente. As concentrações de cobre encontradas na Lagoa da Conceição são bem inferiores ao máximo tolerável, na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 20 de 1986. As análises da água do mar certificada CRM-403 demonstraram que o método utilizado neste trabalho para a determinação de cobre tem boa exatidão e precisão. As faixas de concentrações para as diversas espécies de cobre em dezembro de 1998 foram: cobre lábil de 1,7 a 11,2 nmol/L,

cobre dissolvido total de 3,0 a 23,3 nmol/L, cobre dissolvido mais particulado lixiviável de 3,7 a 25,7 nmol/L. Já na amostragem de fevereiro de 1999 os valores foram: cobre lábil de 1,0 a 5,2 nmol/L, cobre dissolvido total de 2,6 a 8,1 nmol/L e cobre dissolvido mais particulado lixiviável de 4,4 a 7,4 nmol/L. Neste trabalho utilizou-se a voltametria de redissolução catódica para avaliar as concentrações de cobre nas amostras. Sua principal vantagem é que a fração lábil do metal pode ser avaliada sem nenhum tratamento prévio das amostras, minimizando assim riscos de contaminação.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve uma grande procura por técnicas que fossem capazes de fornecer informações não somente a respeito da concentração total, mas também das diversas formas que um determinado elemento se encontra no ambiente, pois sua toxicidade e biodisponibilidade são dependentes da sua forma química (Florence e Batley, 1980). A complexação do cobre pela matéria orgânica dissolvida, ou pelo material particulado em suspensão, pode tornar o cobre não biodisponível (Allen and Hansen, 1996), portanto, medidas da concentração total de um metal traço não fornece informações sobre sua biodisponibilidade. Dependendo da forma química do metal, um sistema aquático contendo uma alta concentração de metal total pode ser menos tóxica que um outro sistema, com uma concentração de metal relativamente mais baixa (Florence e Batley 1980).

A especiação química pode ser definida como a determinação das concentrações individuais das várias formas de um elemento que juntas fornecem a concentração daquele elemento na amostra (Florence e Batley 1980).

Conforme citado por Allen e Hansen (1996) estudos da toxicidade do cobre para peixes demonstram que a toxicidade não está relacionada com sua concentração total, mas sim com uma fração desta concentração, que corresponde ao cobre iônico. Vários estudos têm demonstrado que a resposta dos organismos está relacionada com o íon metálico livre (Allen e Hansen, 1996). Portanto, é muito importante avaliar a especiação química de um metal em um ambiente aquático para prevenção e interpretação da sua toxicidade.

Em águas naturais pouco impactadas a concentração de metais como Pb, Cu, Cd é muito baixa, na ordem de nmol/L, e para que as concentrações de cada metal possam ser sub-divididas em várias partes faz-se necessário o uso de equipamentos com alta sensibilidade, além de um alto rigor analítico (Florence e Batley 1980).

A voltametria de redissolução, por apresentar alta sensibilidade e especificidade é uma poderosa ferramenta analítica no estudo da especiação química. Na voltametria de redissolução anódica, é feita uma deposição catódica do elemento no eletrodo de trabalho, como por exemplo eletrodo de mercúrio, com a formação do amalgama. Em seguida o potencial é varrido em direção positiva e a corrente de oxidação do elemento depositado é medida. Já na voltametria de redissolução catódica adsorptiva, o elemento é primeiramente complexado com um agente complexante que adsorve na gota de mercúrio e em seguida o potencial é varrido em direção negativa, e a corrente de redução do elemento depositado é medida. A voltametria de redissolução catódica adsorptiva não é limitada a elementos que formam amálgama como na anódica, e por isto, em princípio qualquer elemento que forme um complexo que adsorve na gota de mercúrio pode ser determinado, se o elemento ou o ligante puder ser reduzido (van den Berg 1988). A principal vantagem da voltametria de redissolução catódica, além de possuir uma sensibilidade maior que a anódica, é que a fração lábil do metal pode ser avaliada sem nenhum tratamento prévio das amostras, minimizando assim riscos de contaminação.

Embora vários elementos sejam necessários para manter a vida, em oceanografia, o termo nutrientes tem sido tradicionalmente usado para designar os sais de nitrato, fosfato e silicato. Estes nutrientes são também chamados de biolimitantes, isto é, limitantes da vida. Estes são utilizados pelo fitoplâncton (que é formado principalmente por algas, com tamanhos variados de um micrometro a algumas centenas de micrometros) que flutuam nas águas superficiais dos oceanos e fotossintetiza carboidratos a partir do dióxido de carbono e água.

O aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, tem como consequência o aumento da produtividade primária que leva a uma aceleração do processo de eutrofização dos ecossistemas aquáticos. Como decorrência deste processo, o ecossistema aquático passa da condição de oligotrófico (do grego, mal-alimentado) para eutrófico (bem

alimentado) ou mesmo hipereutrófico. A eutrofização pode ser natural ou artificial. Quando natural é um processo lento e contínuo que resulta do aporte de nutrientes trazidos pelas chuvas e pelas águas superficiais que erodem e lavam a superfície terrestre. A eutrofização natural corresponde ao que poderia ser chamado de “envelhecimento natural” do lago. Quando ocorre artificialmente, ou seja, quando é induzida pelo homem, a eutrofização é denominada de artificial, cultural ou antrópica. Neste caso, os nutrientes podem ter diferentes origens, como: efluentes domésticos, efluentes industriais e ou atividades agrícolas. Este tipo de eutrofização é responsável pelo “envelhecimento precoce” de ecossistemas lacustres (Esteves, 1988).

Conforme citado por Odebrecht e Caruso (1987), a Lagoa da Conceição ($27^{\circ}34'S$; $48^{\circ}27'W$) é um sistema aberto, sendo que sua conexão com o mar adjacente se dá através de um canal estreito e raso, cuja a área na entrada da lagoa é de aproximadamente $40m^2$ (20m de largura por aproximadamente 2m de profundidade). As dimensões da Lagoa da Conceição são de 13,5km de comprimento no sentido Norte-Sul por 0,2 a 2,5km de largura, totalizando uma área de $19,2km^2$; a profundidade máxima é de aproximadamente 8,7m sendo sua média de 1,7m (Figura 3.3).

A Lagoa da Conceição tem uma importância ecológica e social bastante grande, além de ter um potencial turístico de grande importância econômica para o município de Florianópolis. Por ser um corpo d'água relativamente pequeno, a Lagoa de Conceição se torna bastante vulnerável à interferência antrópica. Daí a necessidade de se estudar a qualidade de suas águas.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são caracterizar algumas das mais importantes formas do elemento cobre nas águas da Conceição para avaliar seu potencial tóxico considerando as possíveis alterações físico-químicas do ambiente, além de identificar possíveis fontes de contaminação por esgotos através da análise de nutrientes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Limpeza dos frascos de coleta

As amostras de águas destinadas à especificação de cobre foram coletadas com frascos de polietileno de baixa densidade previamente limpos da seguinte maneira:

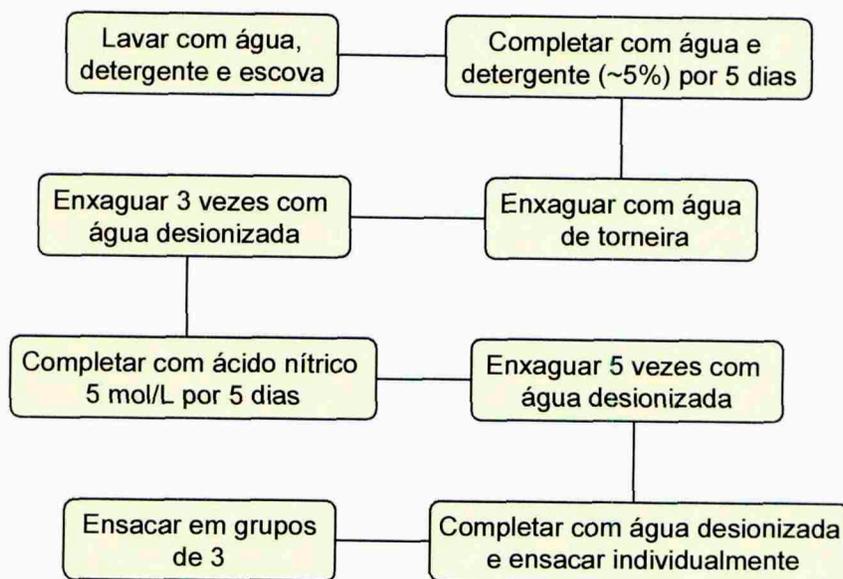


Figura 3.1: Procedimento utilizado na limpeza das garrafas destinadas à amostragem de águas para análise de metais.

Os frascos utilizados para coletar as amostras para medidas de pH, salinidade, nutrientes, clorofila-*a*, e material em suspensão, foram lavados com água e detergente, enxaguados com água de torneira e água destilada. Logo após, os frascos foram completados com água destilada e armazenados em grupo em sacos plásticos até o dia da coleta. Frascos destinados à amostragem de nutrientes foram submetidos ao mesmo tratamento, incluindo uma lavagem com HCl 10% entre as lavagens finais com água destilada.

3.2 Purificação de reagentes

Na análise de metais traços é necessário que os reagentes sejam de qualidade supra puro. Neste trabalho o HCl e o NH₄OH utilizados para a

acidificação e posterior neutralização das amostras, e preparo dos reagentes, foram purificados por destilação isotérmica a partir de reagentes PA da Quimex e Carlo Erba respectivamente conforme a Figura 3. 2.

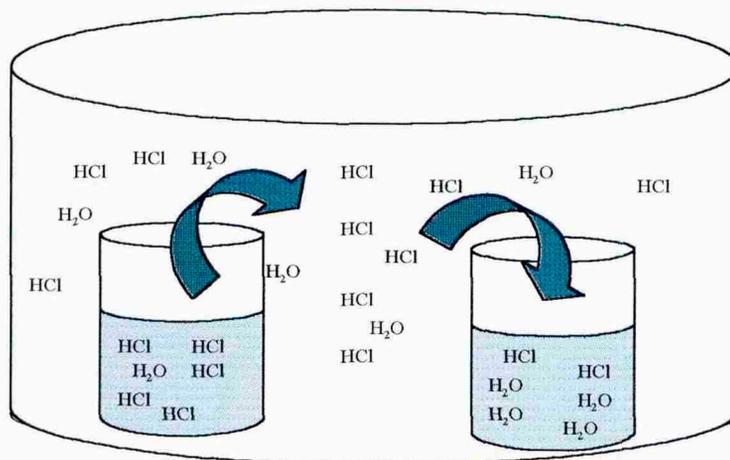


Figura 3.2: Sistema utilizado para a purificação de HCl e NH₃.

O processo consiste em colocar dentro de um recipiente de plástico fechado um béquer contendo o reagente concentrado de grau PA e outro contendo água Milli-Q. Primeiramente o ácido ou a base volatiliza, saturando a atmosfera do recipiente, e por difusão vai se dissolvendo na água, após aproximadamente uma semana espera-se que haja um equilíbrio na concentração do reagente nestes dois frascos. O processo de destilação pode ser acelerado substituindo a cada dois dias o reagente PA.

3.3 Local da coleta, filtragem e armazenamento das amostras

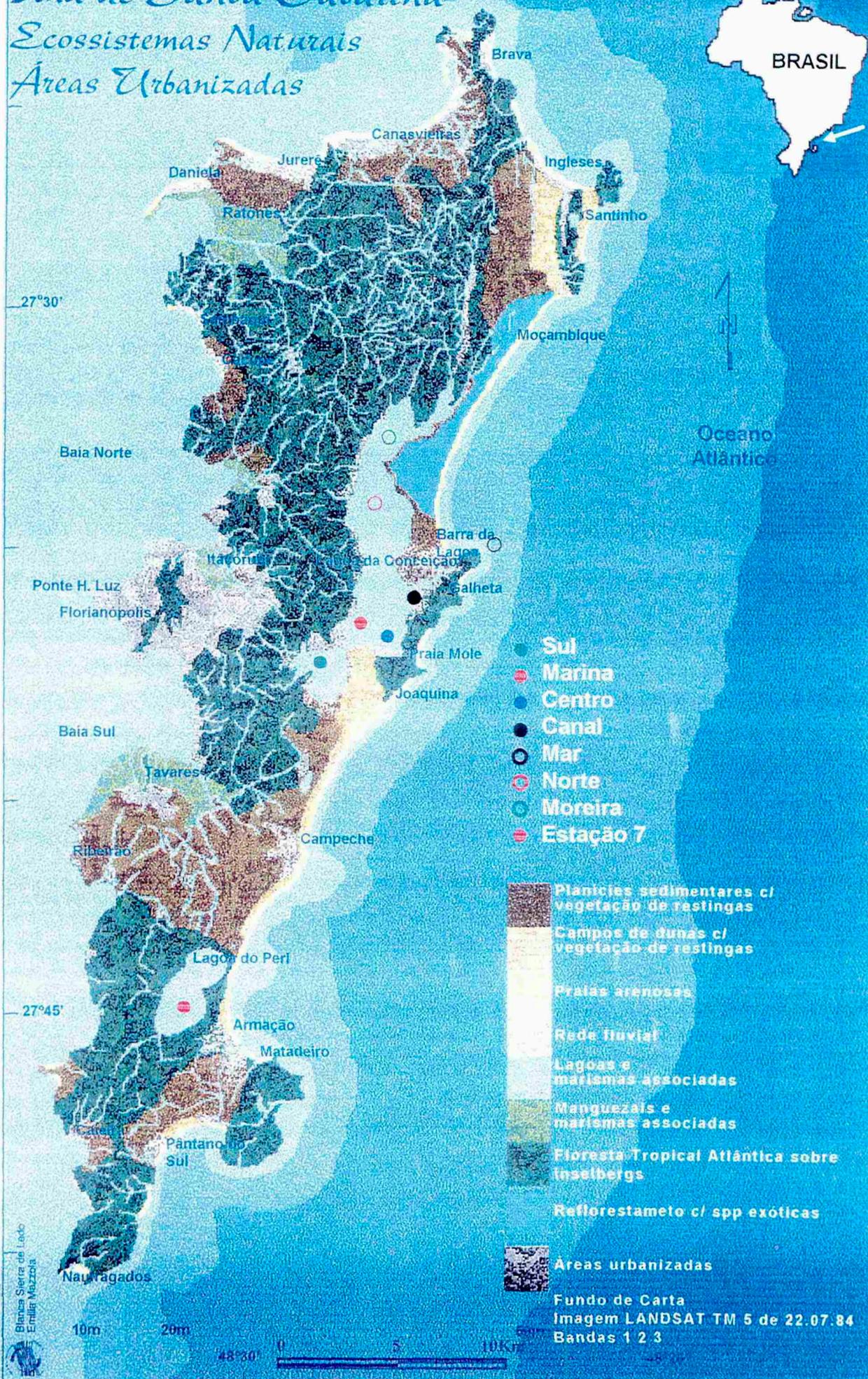
As coletas foram realizadas em 6 pontos da Lagoa de Conceição (área 19,2 km² Figura 3.3) e um no mar no dia 18 de dezembro de 1998 e dia 19 de fevereiro de 1999. No dia 23 de fevereiro de 1999 também foi feita uma coleta em um ponto na Lagoa do Peri.

Figura 3.3: (próxima página) Ilha de Santa Catarina e pontos de amostragem nas Lagoa da Conceição e do Peri.

Ilha de Santa Catarina

Ecossistemas Naturais

Áreas Urbanizadas



27°30'

27°45'

Bianca Sierra de Lado
Emílio Mazzola

10m 20m

48°30' 0 5 10

- Sul
- Marina
- Centro
- Canal
- Mar
- Norte
- Moreira
- Estação 7

- Planícies sedimentares c/ vegetação de restingas
- Campos de dunas c/ vegetação de restingas
- Praias arenosas
- Rede fluvial
- Lagoas e marismas associadas
- Manguezais e marismas associadas
- Floresta Tropical Atlântica sobre inselbergs
- Reflorestamento c/ spp exóticas
- Áreas urbanizadas

Fundo de Carta
Imagem LANDSAT TM 5 de 22.07.84
Bandas 1 2 3

Oceano Atlântico

Baía Norte

Ponte H. Luz
Florianópolis

Baía Sul

Tavares

Ribeirão

Lagoa do Peri

Armação
Matadeiro

Pântano do Sul

Naufragados

Brava

Canasvieiras

Daniela

Jurerê

Ratões

Ingleses

Santinho

Mocambique

Barra da Lagoa
Lagoa da Conceição

Galheta

Praia Mole

Joaquina

Campeche

As amostras foram filtradas, conforme a Figura 3.4, em um sistema de filtração de polietileno (Satorius) usando pressão de N_2 para minimizar a contaminação. Os filtros utilizados foram de acetato de celulose de poro $0,45 \mu m$ (Millipore). Os filtros foram previamente lavados com 100 mL de HCl 10% seguidos de duas alíquotas de 25 mL de água Milli-Q. Antes da filtração da amostra, os primeiros 20 mL filtrados foram desprezados.

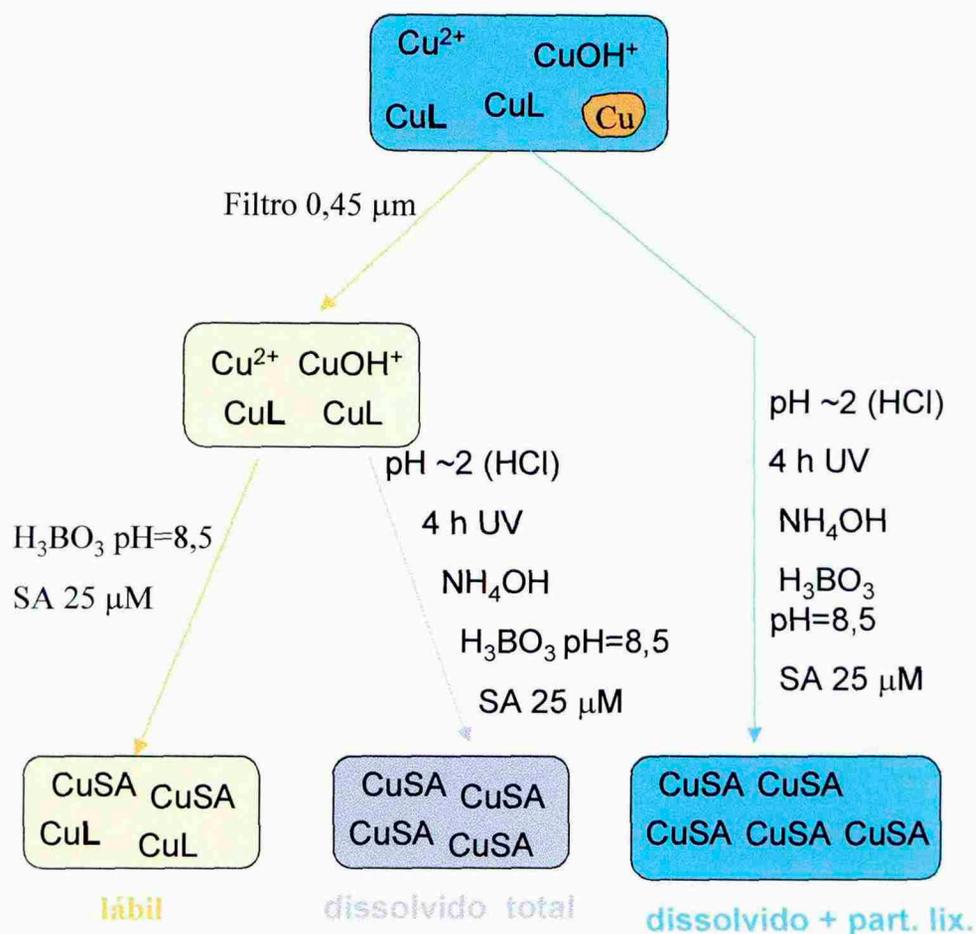


Figura 3.4: Procedimento utilizado para a filtração das amostras e separação das frações lábil, dissolvido total e dissolvido mais particulado lixiviável.

As amostras destinadas às medidas de pH e salinidade foram armazenadas a uma temperatura de $4 \text{ }^\circ C$ e avaliadas dentro de 48 horas. As análises de clorofila-a foram realizadas imediatamente após ao retorno do campo

para o laboratório. O material para análise de nutrientes foi congelado até o dia da análise.

3.4 Determinação das espécies de cobre.

Utilizou-se um Potenciostato-Galvanostato 263A EG&G juntamente com um sistema de eletrodos 303A ambos da PAR. O eletrodo de trabalho utilizado foi o de gota pendente de mercúrio, como referência foi empregado um Ag-AgCl (NaCl 3M saturado com AgCl) e contra eletrodo um fio de platina. Todo o sistema eletroquímico foi gerenciado pelo *Software M263A Research Electrochemistry* acoplado a um microcomputador GATEWAY 2000 486 DX266.

Neste trabalho utilizou-se a voltametria de redissolução catódica para avaliar as concentrações de cobre nas amostras (Campos e van den Berg, 1994). Em linhas gerais, o metal é primeiramente complexado com um ligante. Neste trabalho foram utilizados salicilaldoxima (SA, Sigma) e oxina (BDH) Figura 3.5. Logo em seguida aplica-se um potencial mais positivo que o potencial de meia onda do complexo Cu-SA ou Cu-oxima, favorecendo a formação de um filme ao redor da gota de mercúrio. Após alguns minutos o potencial é varrido no sentido negativo, aplicando pulso diferencial, provocando a redução do cobre adsorvido. A corrente resultante é graficada contra o potencial.

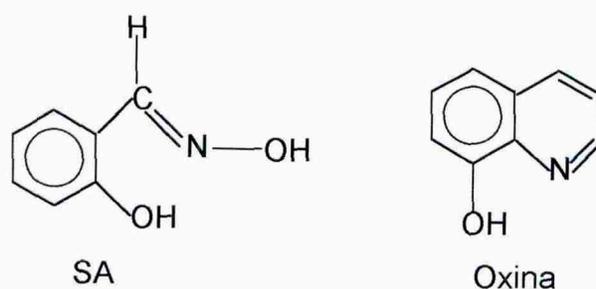


Figura 3.5: Fórmula dos ligantes salicilaldoxima e oxina utilizados para complexar o cobre.

Determinação do cobre lábil

A fração lábil foi determinada após transferir para a célula voltamétrica uma alíquota de 10 mL da amostra, 100 μL de tampão borato (H_3BO_3 Aristar 1 mol/L e NH_4OH 0,5 mol/L; pH = 8,5) e 100 μL de SA 2,5 mmol/L. Após 10 minutos de purga com nitrogênio o potencial foi ajustado em -280 mV e fez-se a deposição durante 30, 60, 120 ou 180 segundos, sob agitação, dependendo da sensibilidade necessária. Após este período de deposição do filme na gota de mercúrio a solução permaneceu em repouso por 15 segundos e em seguida o potencial foi varrido no sentido negativo a uma velocidade de 20 mV/s com pulsos de 50 mV (Campos e van den Berg, 1994). Antes de cada varredura duas gotas eram descartadas do eletrodo. As concentrações de cobre nas amostras foram avaliadas pelo método da adição de padrão conforme a Figura 3.6.

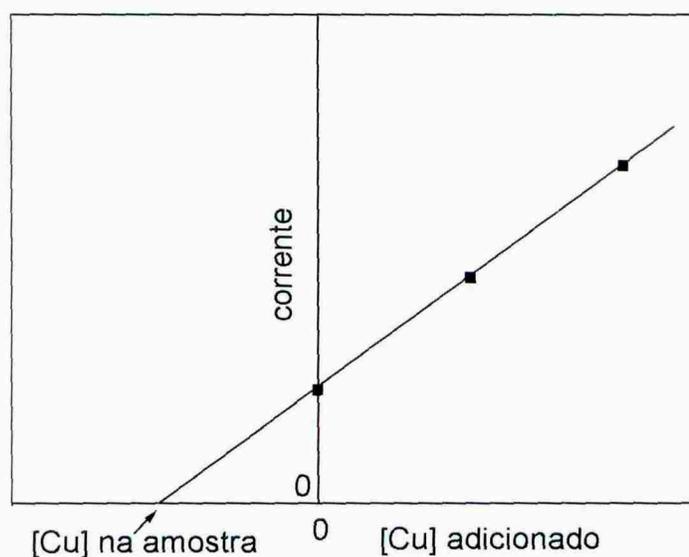


Figura 3.6: Exemplo de uma curva analítica obtida pelo método da adição de padrão.

Cada valor de corrente de pico foi obtida de uma média de pelo menos três varreduras. Foram feitas pelo menos duas adições de padrão sendo que a corrente de pico inicial deve ser no mínimo dobrada.

Determinação de cobre dissolvido total e lixiviável do material particulado

A avaliação do cobre dissolvido total e do cobre lixiviável do material particulado foi feita da mesma maneira que para a determinação do cobre lábil, após submeter as amostras a intensa radiação ultravioleta durante 4 horas para a degradação da matéria orgânica. As amostras foram neutralizadas com NH_3 previamente purificada antes da adição dos reagentes e análise.

Um outro procedimento de deposição pode ser realizado para aumentar a sensibilidade quando a concentração de cobre for muito baixa e, ou a de matéria orgânica for elevada. Aplica-se um potencial de $-1,0 \text{ V}$ durante 60s sob agitação, ocorrendo portanto a formação do amálgama de cobre. Após este período, a agitação é interrompida e o potencial é mantido em -280 mV durante 20s. Nesta etapa o cobre que estava na forma de amálgama é re-oxidado e imediatamente complexado com SA e adsorvido na gota de mercúrio. Em seguida o potencial é varrido em sentido negativo aplicando varredura por pulso diferencial (Campos e van den Berg, 1994).

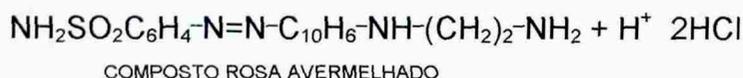
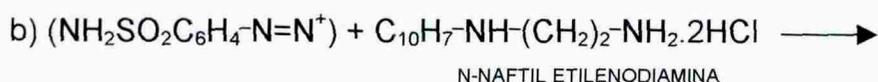
3.5 Nutrientes

Nitrito

O método utilizado para a determinação de nitrito fundamenta-se na reação de Griess e foi aplicado à água do mar por Bendschneider e Robinson (1952) e descrito por Baumgarten e colaboradores (1996). O método consiste na formação de um sal de diazônio utilizando o nitrito presente na amostra e posterior diazotação com N-(1-naftil) etilenodiamina formando um composto que possui um máximo de absorção em 543 nm.

Reações:





Em uma proveta adicionou-se 10 mL da amostra a ser analisada seguido de 200 μL de sulfanilamida (Reagem) 58,1 mmol/L em HCl 10%. Após 5 minutos acrescentou-se 200 μL N-(1-naftil) etilenodiamina 3,9 mmol/L para a formação do composto rosa-avermelhado. Após 10 minutos mediu-se a absorvância da amostra em uma cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico utilizando um espectrofotômetro Micronal B280. A concentração de nitrito foi encontrada através de um curva analítica previamente construída com padrões de 0 até 3 $\mu\text{mol/L}$ como mostra o exemplo na Figura 3.7. Os padrões de nitrito foram preparados diariamente a partir de uma solução estoque de NaNO_2 5 mmol/L.

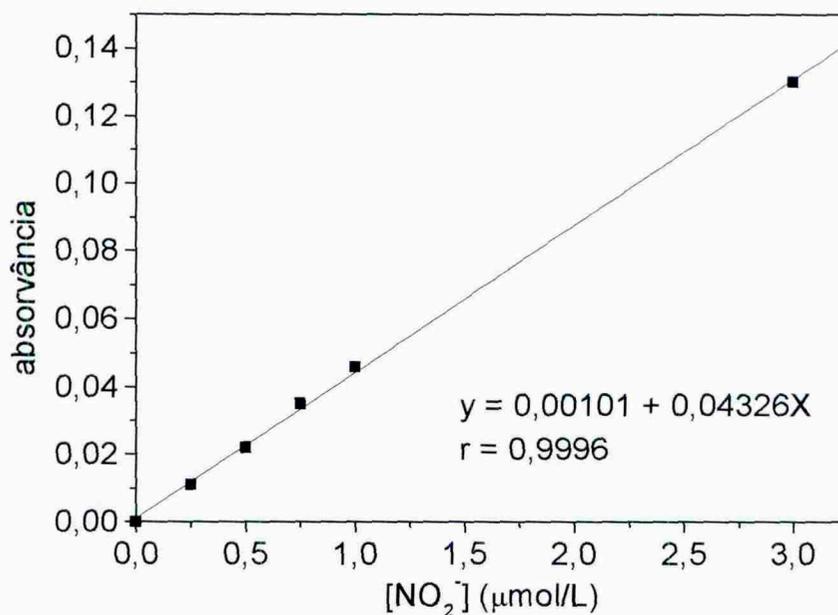


Figura 3.7: Curva analítica obtida para a quantificação de nitrito.

Nitrato

Utilizou-se o método descrito por Baumengarten e colaboradores (1996) que utilizou uma adaptação do método de Wood e colaboradores de 1967, com a modificação do uso de NH_4Cl em vez do EDTA.

O método fundamenta-se na dosagem dos íons nitrito obtidos por redução quantitativa (maior de 90%) dos íons nitrato presentes na amostra. Logo, mede-se a soma das concentrações dos íons nitrito e nitrato. O complexo colorido deve ser medido no comprimento de onda de 543 nm. Calcula-se a concentração de nitrato, subtraindo-se o nitrito original da amostra da concentração de nitrito total dosado.

A redução do nitrato a nitrito é efetuada pela passagem da amostra por uma coluna redutora preenchida por grãos de cádmio tratados com solução cúprica (cádmio envelopado com cobre).

Reação de redução em meio neutro ou alcalino:



A Figura seguinte apresenta a coluna redutora utilizada.

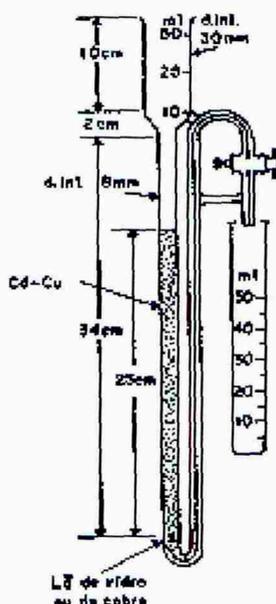


Figura 3.8: Coluna de cádmio envelopado com cobre utilizada para reduzir nitrato para nitrito.

Verificou-se a eficiência da coluna, a cada bateria de amostras, pela passagem de uma solução de nitrato $3 \mu\text{mol/L}$ ou $7,5 \mu\text{mol/L}$ e posterior dosagem de nitrito como segue.

a) em 10 mL uma solução padrão de NO_2^- $3 \mu\text{mol/L}$ adicionar 200 μL de sulfanilamida seguidos de 200 μL N-(1-naftil) etilenodiamina e medir a absorvância em 543 nm. Este valor será considerado como 100%.

b) passar pela coluna redutora uma solução de NO_3^- $3 \mu\text{mol/L}$ ou $7,5 \mu\text{mol/L}$, como está descrito abaixo, e medir a absorvância em 543 nm. Este valor será considerado como X %.

Valor medido no item a = 0,136 100%

Valor medido no item b = 0,130 X%

$$X = \text{eficiência} = 95,59\%$$

Isto significa que aproximadamente 95,59% do NO_3^- que passar pela coluna será reduzido a nitrito.

Alíquotas de 80 mL foram retiradas de cada amostra (ou solução padrão) e tamponadas em pH 9 com NH_4Cl $0,023 \text{ mol/L}$. Passou-se primeiramente 20 mL da solução pela coluna e desprezou-se. Em seguida, mais 40 mL que também foram desprezados para evitar contaminação da amostra com resíduos da amostra anterior. Somente os últimos 20 mL é que foram coletados para a dosagem de nitrito como descrito anteriormente.

A dosagem de nitrato na amostra foi obtida da seguinte maneira:

a) após a passagem da amostra pela coluna redutora e medida a absorvância, calculou-se a absorvância corrigida da seguinte maneira:

Abs. da amostra = 0,019 95,59%

X 100%

Abs. corrigida = X = 0,020

b) dosou-se a quantidade de nitrito utilizando a curva calibração construída com os padrões de nitrito (exemplo na figura 3.7).

$$\text{Abs. corrigida} = 0,020$$

$$\text{Concentração de nitrito} = 0,439 \mu\text{mol/L}$$

c) subtraiu-se a concentração de nitrito presente na amostra que neste caso não foi detectada.

$$\text{Concentração de nitrito} = 0,439 - 0 = 0,439 \mu\text{mol/L}$$

d) subtraiu-se o valor do branco

$$\text{Concentração de nitrito} = 0,439 - 0,240 = 0,199 \mu\text{mol/L}$$

e) corrigiu-se a diluição provocada pela adição de 1mL de tampão na amostra antes de passar pela coluna.

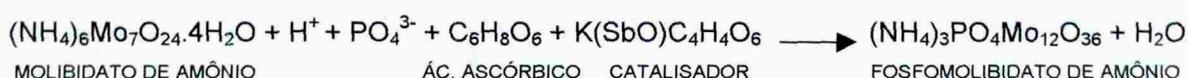
$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$M_1 \cdot 80 \text{ mL} = 0,199 \mu\text{mol/L} \cdot 81 \text{ mL}$$

$M_1 = 0,202 \mu\text{mol/L}$ = concentração de nitrito presente na amostra que corresponde a concentração de nitrato.

Fosfato

Utilizou-se o método adaptado de Murphy e Riley de 1962, descrito por Baumgarten e colaboradores (1996). Esse método dosa o fósforo sob as suas formas de íons ortofosfatos, os quais reage com o molibdato de amônio em meio ácido formando o complexo fosfomolibdato que é reduzido pelo ácido ascórbico, resultando num composto azul, cuja absorção máxima é em 885 nm. Essa reação é catalisada pelo tartarato de antimônio e potássio. Os polifosfatos e fósforo orgânico não são dosados por este método.



Preparou-se uma solução aquosa contendo 10 mL de molibdato de amônio (Merck) 24 mmol/L, 10 mL de ácido ascórbico (Vetec) 307 mmol/L, 25 mL de ácido sulfúrico 2,5 mol/L e 5 mL de solução de antimônio tartarato de potássio 4 mmol/L. Essa mistura deve ter uma cor amarela depois de pronta, se ficar azul ou amarelo muito claro, alguns dos reagentes não está em perfeita condição. A conservação desta mistura é por seis horas e deve ser preparada antes de cada série de análises.

Adicionou-se 10 mL da amostra em uma proveta seguidos de 1 mL da mistura de reagentes, esperou-se 10 minutos e fez-se a leitura da absorvância em 885 nm. A concentração foi calculada através de uma curva analítica previamente construída com padrões de 0 a 1 $\mu\text{mol/L}$.

3.6 Clorofila-a

500 mL de cada amostra foram filtrados em um filtro de acetato de celulose de poro 0,8 μm , utilizando *kits* para filtração Millipore acoplado a um sistema de vácuo. Após a filtração, o filtro foi colocado em um tubo de centrifuga contendo 10 mL de acetona 90% para extrair a clorofila. Os tubos foram armazenados em geladeira e no escuro por aproximadamente 20 horas e depois centrifugados por 10 a 15 minutos a 3000 rpm. A absorvância foi imediatamente medida em 750 nm para verificar a turbidez da amostra e em seguida a absorvância foi medida em 663, 645 e 630 nm.

A equação seguinte foi utilizada para calcular a concentração de clorofila-a de acordo com a UNESCO, 1966.

$$\text{Clor.a } (\mu\text{g/L}) = \frac{11,64(A_{663} - 2,16A_{645} + 0,10A_{630}) \times v}{V \times l}$$

Onde v = volume da acetona utilizado na extração

V = volume da amostra filtrada

l = caminho óptico em cm

A_{663} = absorvância na comprimento de onda 663

As análises de clorofila-a foram realizadas por José Carlos Simonassi, técnico do laboratório de águas do Núcleo de Estudos do Mar, CCB, UFSC. Esses resultados são utilizados aqui por serem importantes para interpretação do ambiente lagunar da Lagoa da Conceição.

3.7 Material em suspensão

Filtrou-se 500 mL da amostra com *kits* para filtração Millipore acoplado a um sistema de vácuo utilizando-se filtros de fibra de vidro SCHLEICHER & SCHULL GF 52/C de 0,8 μm de porosidade. Antes da filtração os filtros foram calcinados a 480 °C por uma hora e, após resfriados até a temperatura ambiente em dessecador, pesou-se os mesmos em uma balança SARTORIUS 3424 com 5 dígitos decimais até peso constante. Após esta pesagem filtrou-se as amostras e secou-se os filtros em estufa a 60 °C durante 24 horas. Após este período pesou-se os filtros novamente e por diferença calculou-se o material em suspensão.

As análises de material em suspensão também foram realizadas por José Carlos Simonassi.

3.8 Salinidade

Determinou-se a salinidade utilizando a “escala de salinidade prática” definida no “Joint Program” em 1978. Esta escala de salinidade utiliza a relação salinidade-condutividade e tem sido adotada mundialmente nas avaliações de salinidade (Millero 1996).

Primeiramente define-se o valor R_T que é a razão entre a condutividade da amostra e o padrão de água do mar de salinidade 35,00.

$$R_T = K_{\text{amostra}} / K_{\text{KCl}}$$

Uma água do mar padrão de salinidade 35,000 tem, por definição, a razão de condutividade 1,0 a 15 °C com uma solução de KCl contendo uma massa de 32,4356 g de KCl em uma massa de 1 kg de solução. Portanto, no lugar da água

do mar padrão, pode-se usar uma solução de KCl 32,4356 g por kg de solução.

Após definido o valor R_T , substitui-se nas equações

$$S = a_0 + a_1 R_T^{1/2} + a_2 R_T + a_3 R_T^{3/2} + a_4 R_T^2 + a_5 R_T^{5/2} + \Delta S$$

Onde ΔS é utilizado para a correção da temperatura.

$$\Delta S = [(t - 15) / (1 + k(t - 15))] b_0 + b_1 R_T^{1/2} + b_2 R_T + b_3 R_T^{3/2} + b_4 R_T^2 + b_5 R_T^{5/2}$$

$$a_0 = 0,0080$$

$$b_0 = 0,0005$$

$$a_1 = -0,1692$$

$$b_1 = -0,0056$$

$$a_2 = 25,3851$$

$$b_2 = -0,0066$$

$$k = 0,0162$$

$$a_3 = 14,0941$$

$$b_3 = -0,0375$$

$$a_4 = -7,0261$$

$$b_4 = 0,0636$$

t = temperatura

$$a_5 = 2,7081$$

$$b_5 = -0,0144$$

$$\sum a_i = 35,000$$

$$\sum b_i = 0,0000$$

As salinidades determinadas pelos polinômios acima são chamadas SALINIDADES PRÁTICAS. Como esta é baseada na razão da condutividade (R), não tem dimensão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação da concentração da NH_3 destilada, branco de reagentes e de campo, limite de detecção e material certificado

Determinação da concentração do HCl e NH_3 destilados.

A Figura 4.1 mostra a curva potenciométrica obtida na titulação de NH_3 após destilação isotérmica. A concentração obtida através da derivada segunda foi de 8,8 mol/L, indicando que o processo de destilação utilizado é eficiente. O HCl destilado também foi titulado de forma semelhante e a concentração obtida foi de 7,0 mol/L.

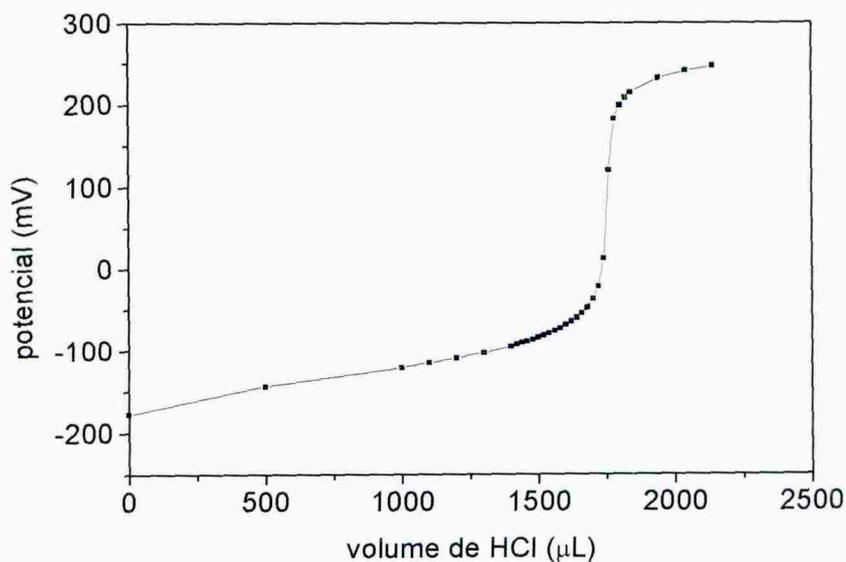


Figura 4.1: Curva potenciométrica obtida na titulação de NH_4OH destilado com HCl 0,0999 mol/L.

Branco de reagentes

A concentração de cobre nos reagentes foi avaliada em diversas ocasiões durante o desenvolvimento do projeto e os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentrações de cobre nos brancos de reagentes contendo água Milli-Q, 0,01mol/L de tampão borato e 20 $\mu\text{mol/L}$ de oxina ou 25 $\mu\text{mol/L}$ de SA.

ALÍQUOTA	LIGANTE	[Cu] nmol/L
1	OXINA	0,50
2		0,70
3		0,96
4		0,65
5		0,90
6		0,19
Média		$0,65 \pm 0,28$
7	SA	0,80
8		0,60
9		0,50
10		0,26
11		0,60
Média	$0,55 \pm 0,20$	

A concentração de cobre nos brancos utilizando tanto o ligante oxina como o SA foi bastante satisfatória. Afim de testar a eficiência da purificação dos reagentes HCl e NH_3 foi analisado um branco de reagentes em água Milli-Q contendo 20 $\mu\text{mol/L}$ de oxina, 0,01 mol/L de tampão borato, 0,016 mol/L de HCl e 0,016 mol/L de NH_3 destilados pelo processo anteriormente citado.

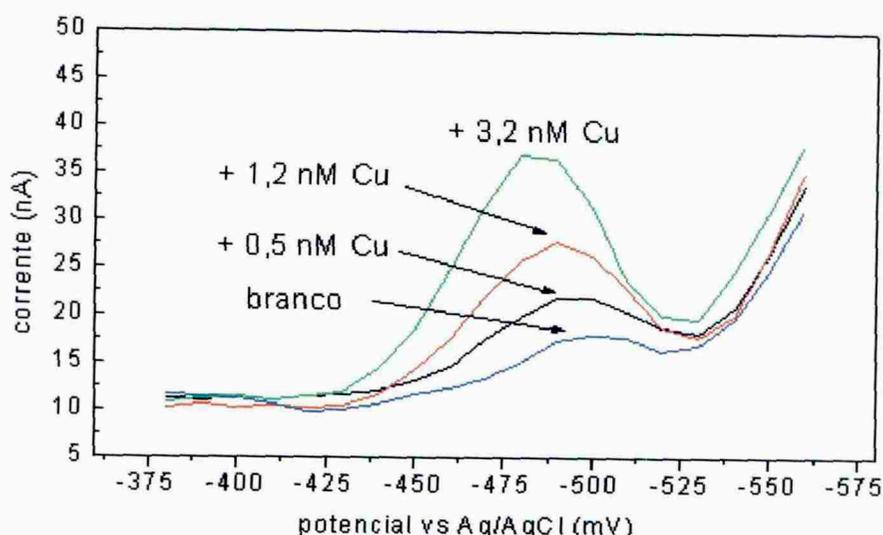


Figura 4.2 Voltamogramas do branco de reagentes (água Milli-Q + $20 \mu\text{mol/L}$ de oxina + $0,01 \text{ mol/L}$ de tampão borato e $0,016 \text{ mol/L}$ de HCl e de NH_4OH) e adições sucessivas de padrão de cobre.

A concentração de cobre encontrada foi de $0,60 \text{ nmol/L}$ e não é significativamente distinta das concentrações médias obtidas para os brancos sem adição de ácido e base. Este valor vem confirmar a eficiência do processo de destilação utilizado. Vale lembrar que neste valor encontrado esta incluída a concentração de cobre contida na água Milli-Q que será substituída pelas amostras. Portanto a quantidade de cobre proveniente dos reagentes e do procedimento analítico pode ser ainda menor não havendo necessidade de correção dos valores de cobre analisados nas amostras.

Branco de campo

Com o objetivo de verificar se houve algum tipo de contaminação durante a amostragem e/ou transporte das amostras, realizou-se um procedimento chamado branco de campo. Este consistiu em transportar para o campo uma garrafa contendo água Milli-Q e num determinado instante, entre as coletas, a garrafa foi manuseada e a água transferida para uma outra garrafa, simulando assim uma coleta. Chegando no laboratório, a concentração de cobre foi avaliada utilizando

25 $\mu\text{mol/L}$ de SA e 0,01 mol/L de tampão borato fornecendo o valor de 0,55 mo/L, indicando que o procedimento de coleta foi livre de contaminação.

Limite de detecção (LD)

Para o cálculo do limite de detecção foi utilizado água Milli-Q contendo 0,01 mol/L de tampão borato e 20 $\mu\text{mol/L}$. Este foi calculado como sendo 3 vezes desvio padrão de uma média de 10 varreduras ($i = 5,91 \pm 0,42 \text{ nA}$) e dividindo pela sensibilidade ($6,95 \text{ nA/nmolL}^{-1}$) que foi obtida após adições de padrão.

$$\text{LD} = (3 \times \text{sd}) / s$$

O valor encontrado foi de 0,18 nmol/L para um tempo de deposição de 120 segundos. Este valor já é considerado suficientemente baixo, porém, se aumentarmos o tempo de deposição de modo a aumentarmos a sensibilidade este pode baixar ainda mais. A concentração de cobre encontrada, após as adições de padrão, no branco utilizado para o cálculo do limite de detecção foi de 0,9 nmol/L.

Material certificado

Foram analisadas 3 alíquotas de água do mar certificada CRM 403 que contem uma concentração de cobre certificada igual a $4,00 \pm 0,38 \text{ nmol/L}$. Os valores encontrados foram: 3,30, 5,00 e 4,20 (Figura 4.3), com um valor médio de $4,17 \pm 0,85 \text{ nmol/L}$ ($\text{RSD} = 20,4\%$ e $n = 3$), demonstrando que o método utilizado tem boa exatidão e precisão e que durante o procedimento analítico a contaminação esteve sob controle.

A concentração de cobre no material certificado foi avaliada após 4 horas de intensa irradiação da amostra com luz ultravioleta. Aplicou-se um potencial de deposição de -1 V , potencial inicial de -150 mV e um tempo de deposição de 2 minutos.

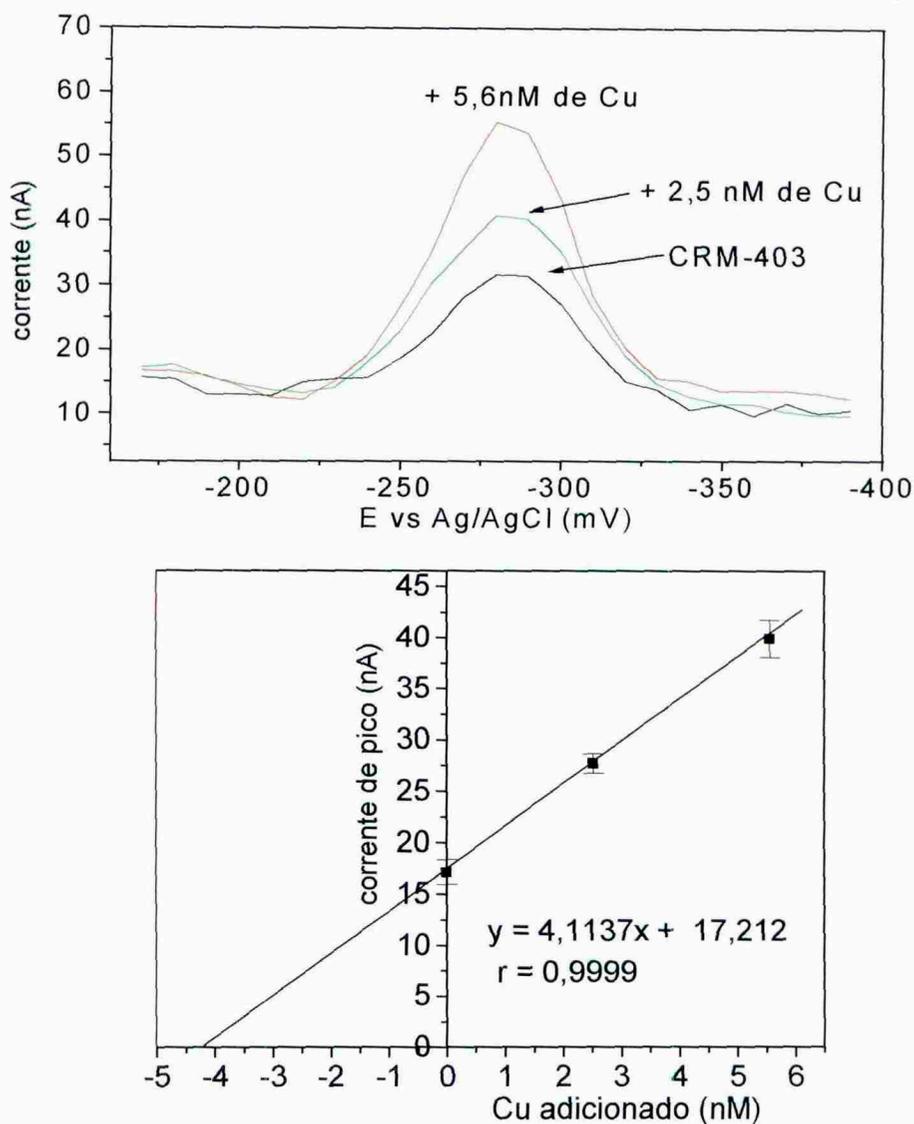


Figura 4.3: Voltamogramas e gráfico mostrando o cálculo da concentração de cobre na água do mar certificada CRM 403 contendo 25 $\mu\text{mol/L}$ de SA, 0,026 mol/L de NH_4OH (30 μL em 10 mL) e 0,01 mol/L de tampão borato.

4.2 Especificação química do cobre

As faixas de concentrações para as diversas espécies de cobre em dezembro de 1998 foram: cobre lábil de 1,7 a 11,2 nmol/L, cobre dissolvido total

de 3,0 a 23,3 nmol/L e cobre dissolvido mais particulado lixiviável de 3,7 a 25,7 nmol/L.

A concentração média de cobre dissolvido total no interior da lagoa foi de $6,8 \pm 2,3$ nmol/L, excluindo a região da Marina que foi de 23,4 (Figura 4.4).

Como as análises foram realizadas tipicamente em duplicata, o desvio padrão de cada amostra não poderia ser calculado com base estatística. Desta forma, optou-se por representar um desvio padrão de 15% para todas as amostras (estações) baseado nos valores do desvio padrão obtidos nas análises em duplicatas ou triplicata.

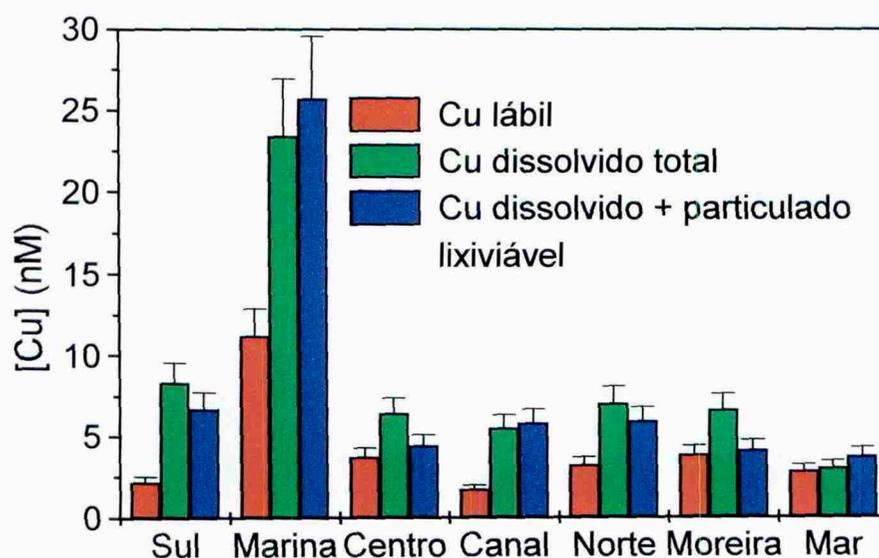


Figura 4.4: Especificação química do cobre realizada na Lagoa da Conceição no dia 18 de dezembro de 1998. O desvio padrão mostrado se refere a 15%.

A alta concentração de cobre presente na região da Marina pode ser oriunda das tintas anti-incrustante que podem conter cobre e são utilizadas para pintar os cascos dos barcos. Outra possível fonte de cobre seria o esgoto doméstico.

Com relação a especificação do cobre na coleta de fevereiro de 1999, Figura 4.5, as faixas de concentrações para as diversas espécies de cobre foram: cobre

lábil de 1,0 a 5,2 nmol/L, cobre dissolvido total de 2,6 a 8,1 nmol/L e cobre dissolvido mais particulado lixiviável de 4,4 a 7,4 nmol/L. A concentração média de cobre dissolvido total no interior da lagoa foi de $6,6 \pm 2,5$ nmol/L

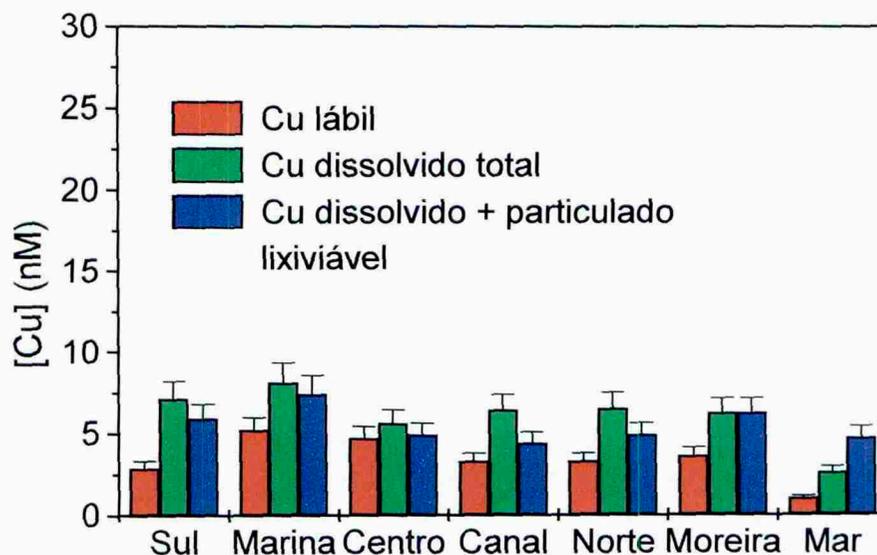


Figura 4.5: Especificação química do cobre realizada na Lagoa da Conceição no dia 19 de fevereiro de 1999.

O teste *t* (95% de confiança) realizado, indica que as médias das concentrações de cobre dissolvido total no interior da lagoa, encontradas nas duas coletas não são significativamente diferentes.

A Figura 4.6 mostra que a porcentagem de cobre complexado com a matéria orgânica pode chegar até a 70% da concentração total, diminuindo assim significativamente a toxicidade deste, e reforçando a importância de se avaliar a especificação.

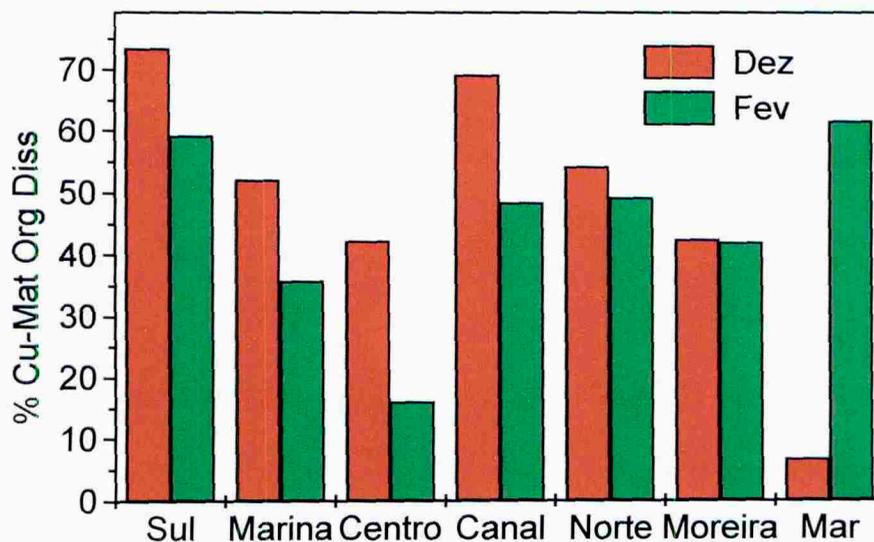


Figura 4.6: Porcentagem de cobre complexado com a matéria orgânica dissolvida nas amostragens realizadas nos meses de dezembro e fevereiro.

Não foi possível observar uma diferença significativa (teste t 95% de confiança) entre as concentrações de metal dissolvido total e metal dissolvido total + lixiviável nas amostragens realizadas na Lagoa da Conceição. Porém, em uma coleta realizada na Lagoa do Peri esta diferença pode ser observada, sendo que 37% do cobre na amostra se encontra na forma particulada.

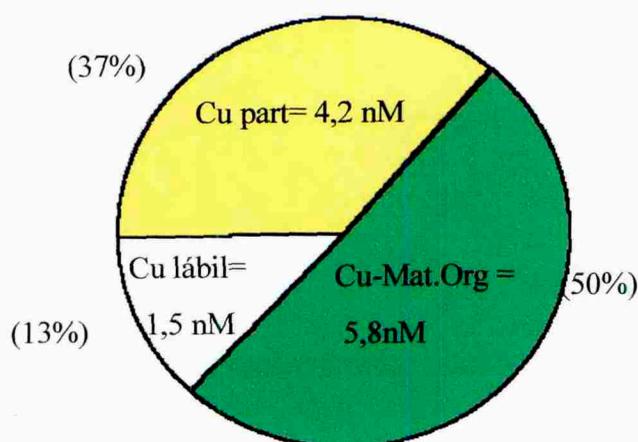


Figura 4.7: Especiação química do cobre realizada na Lagoa do Peri.

As concentrações de cobre na região da Lagoa da Conceição se aproximam dos valores encontrados em águas costeiras de outras partes do mundo, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Comparação dos resultados para cobre dissolvido total com a literatura.

Local	Cu dissolvido Total (nM)	Referência
Golfo de Papua (Papua Nova Guiné)	7,9 – 9,4	Apte, e Day, 1998
Sul Inglaterra Águas costeiras	4,5 – 7,0	Muller, 1996
Espanha Águas costeiras	6,6 (concentração típica)	van Geen <i>et al.</i> 1993
Lagoa da Conceição	5,5 – 8,3 (23,3 Marina)	este estudo

4.3 Nutrientes

Na tabela 4.3 e Figura 4.8 são apresentados os valores de nutrientes obtidos na Lagoa da Conceição nas amostragens de dezembro e fevereiro. Na maioria das estações os valores de nitrito estavam abaixo do limite de detecção e por isso não são apresentados na figura.

Com relação as concentrações de nitrato, os maiores valores foram encontrados na região centro-sul, principalmente na amostragem de dezembro. A região centro-sul é a que mais apresenta influência antrópica, portanto, a maior concentração de nitrato nesta região pode estar relacionada com esgotos clandestinos que são lançados na lagoa.

Na amostragem de fevereiro houve uma grande redução na concentração de nitrato com relação a dezembro, com exceção da região da Marina, onde a concentração de nitrato aumentou, demonstrando uma forte influência antrópica na

região.

A figura 4.8 mostra que as oscilações na concentração de fosfato não acompanham as de nitrato entre uma estação e outra. Isto indica que ou as fontes de contaminação são distintas, ou a razão nitrato/fosfato varia.

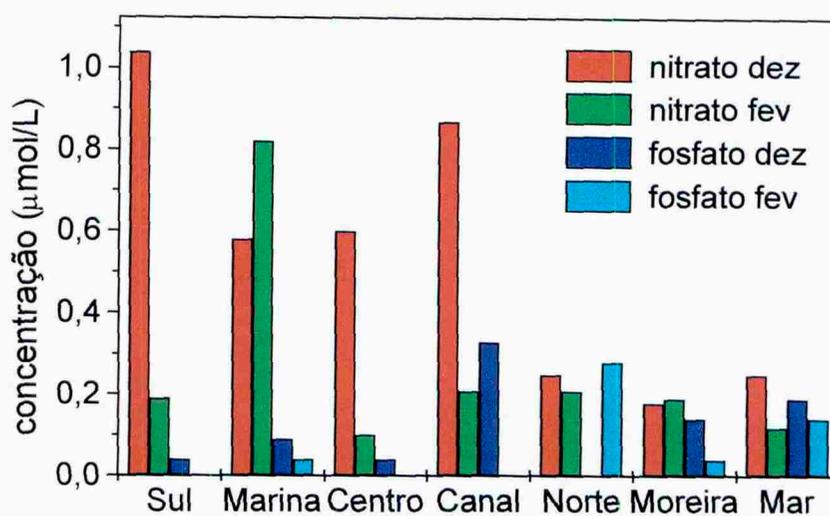


Figura 4.8: Variação nas concentrações de nutrientes encontradas na Lagoa da Conceição nas amostragens de dezembro e fevereiro

Na região centro-sul, com exceção da Marina, houve um decréscimo na concentração de nitrato e de fosfato do mês de dezembro para fevereiro, indicando que ambos possuem a mesma origem.

Tabela 4.3: Concentrações ($\mu\text{mol/L}$) de nutrientes encontradas na Lagoa da Conceição nas amostragens de dezembro e fevereiro, e as médias da porção interna da lagoa, onde as concentrações de nutrientes puderam ser avaliadas (nd = não detectado).

Data	Nutr.	Sul	Marina	Centro	Canal	Norte	Moreira	Mar	Média
dezembro 1998	NO_2^-	nd	0,07	nd	0,07	nd	nd	nd	0,07
	NO_3^-	1,04	0,58	0,60	0,87	0,25	0,18	0,25	$0,59 \pm 0,34$
	PO_4^{3-}	0,04	0,09	0,04	0,33	nd	0,14	0,19	$0,13 \pm 0,12$
fevereiro 1999	NO_2^-	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	0,02
	NO_3^-	0,19	0,82	0,10	0,21	0,21	0,19	0,12	$0,29 \pm 0,26$
	PO_4^{3-}	nd	0,04	nd	nd	0,28	0,04	0,14	$0,12 \pm 0,14$

4.4 Salinidade, pH, material particulado e clorofila-a

A ampla faixa dos valores de salinidade encontrados nas duas amostragens (14,2 – 35,6) demonstra a heterogeneidade do ambiente estudado (Figura 4.9). Os valores de pH foram menores na coleta de dezembro, provavelmente devido ao fato da amostragem ter sido realizada alguns dias após uma chuva que ocorreu na região.

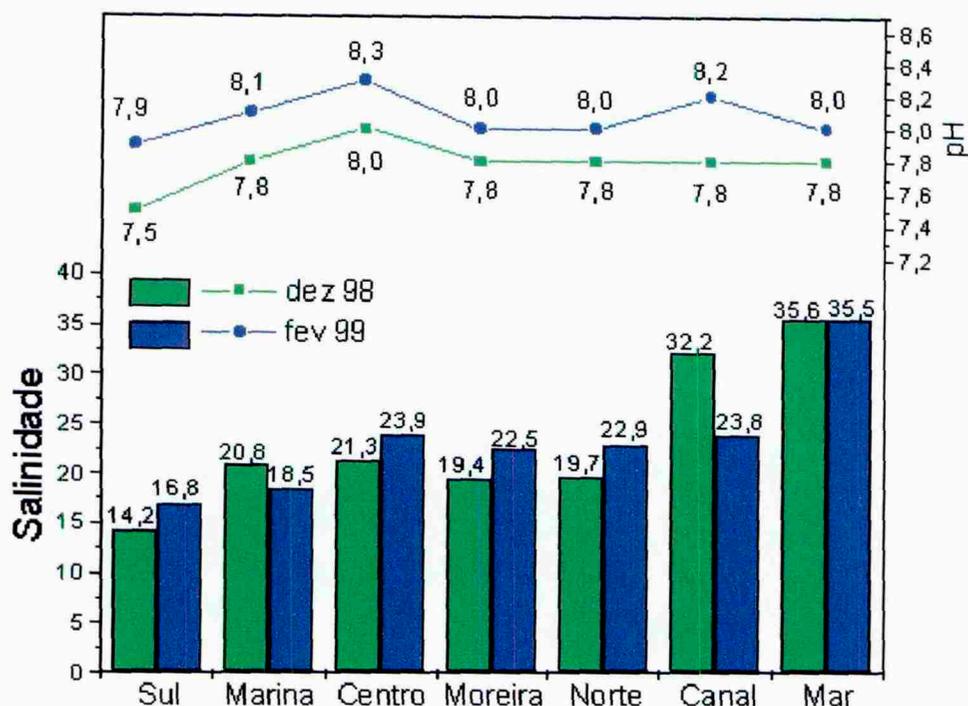


Figura 4.9: Valores de salinidade e pH na Lagoa da Conceição nas amostragens de dezembro e fevereiro.

A concentração de clorofila-*a* (Figura 4.10) variou de 0,2 a 5,8 $\mu\text{g/L}$, demonstrando o caráter oligotrófico do sistema (Esteves, 1988).

A estação Mar apresentou uma concentração de clorofila-*a* relativamente elevada na amostragem de dezembro, pois nesta época a costa Catarinense estava sofrendo influência das correntes das Malvinas cujas águas são ricas em nutrientes e fitoplâncton.

As concentrações de material particulado na estação Canal foi significativamente mais elevada no mês de dezembro. Esta é localizada numa região de bastante turbulência, que pode provocar a ressuspensão do sedimento, além de ser uma região relativamente povoada.

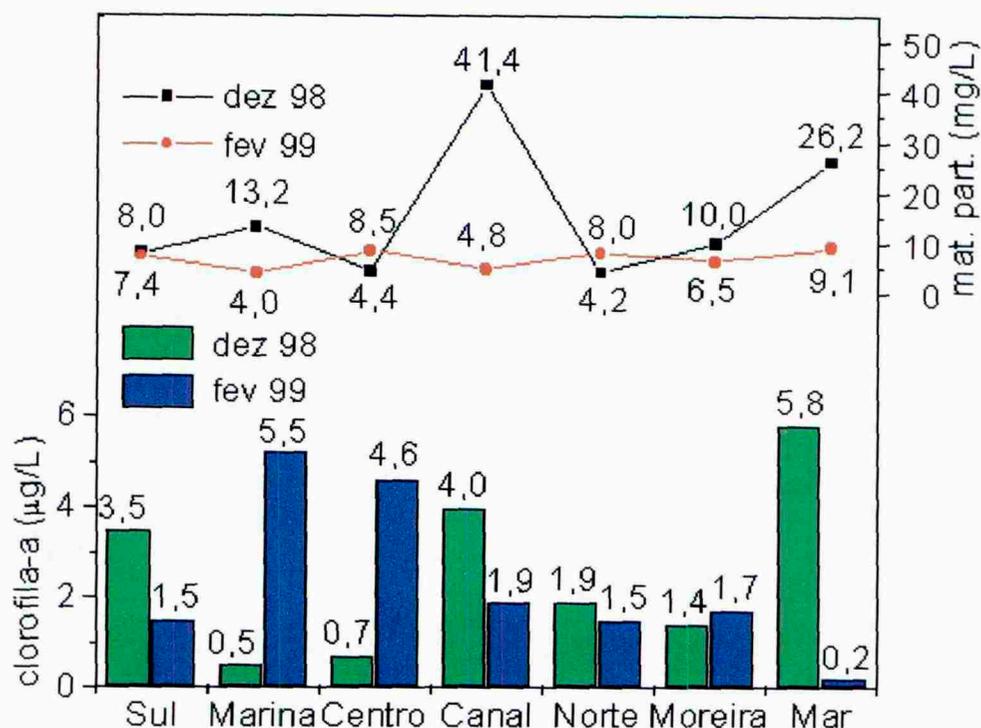


Figura 4.10: Valores de clorofila-a e material particulado na Lagoa da Conceição nas amostragens de dezembro e fevereiro.

5 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

A estação Marina foi a que apresentou a maior concentração de cobre nas duas amostragens, podendo ser este oriundo das tintas utilizadas nos cascos dos barcos e dos esgotos domésticos. Sabe-se que em fevereiro o fluxo de barcos na Marina tende a diminuir reforçando a hipótese de que o fluxo destas embarcações na região pode estar influenciando na concentração do metal.

Na coleta de dezembro a estação Marina foi justamente a que apresentou a menor concentração de clorofila-a e maior concentração de cobre lábil, indicando que o excesso de cobre presente no local poderia estar prejudicando o desenvolvimento da comunidade fitoplanctônica da região. O decréscimo na concentração de cobre na região da Marina na amostragem de fevereiro e o aumento na concentração de clorofila-a é mais um indicativo de que o metal cobre pode estar regulando o desenvolvimento de organismos nesta região. A

concentração de nutrientes presente na estação Marina em fevereiro , foi um pouco maior que na coleta anterior, indicando que o cobre pode ter outra fonte além dos efluentes domésticos.

As concentrações de cobre encontradas na Lagoa da Conceição se aproximam dos valores encontrados em águas costeiras de outras partes do mundo, sendo que a Lagoa de Conceição, por apresentar uma concentração de cobre maior que a estação Mar, atua como um exportador de cobre.

Cerca de 50% do cobre dissolvido nas Lagoas da Conceição e do Peri encontra-se na forma de fortes complexos com a matéria orgânica, o que diminui sua toxicidade para a biota. Este resultado ressalta a importância de se avaliar a especiação química para se avaliar a qualidade das águas.

Várias amostras da Lagoa da Conceição apresentaram uma concentração de material particulado maior que da Lagoa do Peri (4,6 mg/L) e mesmo assim a fração lixiviável do cobre foi maior nesta última. A amostra da Lagoa do Peri apresentou uma concentração de clorofila-a (22 µg/L) maior que a Lagoa da Conceição (0,2 a 5,8 µg/L), portanto a diferença na concentração de cobre lixiviável pode ser proveniente dos organismos clorofilados.

As concentrações média de nitrato encontradas são características de ambientes oligotróficos, isto é, apresentam valores menores que 16,1 µmol/L (Eteves 1988). Já com relação às quantidades médias encontradas para fosfato a Lagoa da Conceição apresentou característica de ambiente meso-eutrófico (Esteves 1988). Estudos mais detalhados já realizados nesta lagoa, antes da abertura do canal, também apresentaram valores que permitem classificar a mesma como oligotrófica quanto as concentrações de nitrato ($1,1 \pm 0,3$ µmol/L) e meso-eutrófica com relação ao fosfato ($0,44 \pm 0,29$ µmol/L ; Sierra *et al.*, 1987).

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 20 de 1986 não cita os valores máximos de nitrato e fosfato permitidos para águas salobras. Já as concentrações de cobre encontradas na Lagoa da Conceição são bem inferiores à citada nesta resolução (787 nmol/L).

As análises da água do mar certificada CRM-403 demonstraram que o método utilizado neste trabalho para a determinação de cobre tem boa exatidão e precisão. As análises do branco de reagentes e branco de campo demonstram que a contaminação esteve controlada, e portanto, aceita-se que os dados aqui apresentados refletem a realidade atual da Lagoa de Conceição.

6 REFERÊNCIAS

- Allen, H.E. e Hansen, D.J. (1996). The Importance of Trace Metal Speciation to Water Quality Criteria. *Water Environment Research*, 68 (1) : 42-43.
- Apte, S.C. e Day, G.M. (1998). Dissolved Metal Concentrations in the Torres Strait and Gulf of Papua. *Mar. Poll. Bull.*, 36 (4) : 298-304.
- Baumgarten, M.G.Z.; Rocha, J.M.B. e Niencheski, L.F.H. (1996). *Manual de Análises em Oceanografia Química*, Ed. FURG. R.G.
- Campos, M.L.A.M. e van den Berg, C.M.G. (1994). Determination of Copper Complexation in Sea Water by Cathodic Stripping Voltammetry and Ligand Competition with Salicylaldoxime. *Analytica Chimica Acta*, 284: 481-496.
- Esteves, F.A. (1988) *Fundamentos de Limnologia*. Ed Interciência LTDA. 2ª edição, R.J.
- Florence, T.M. e Batley, G.E. (1980). Chemical Speciation in Natural Waters. *CCR Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 9 (3) : 219-296.
- Millero, F.J. (1996). *Chemical Oceanograph*, Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Muller, F.L.L. (1996). Interactions of Copper, Lead and Cadmium With the Dissolved, Colloidal and Particulate Components of Estuarine and Coastal Waters. *Mar. Chem.*, 52 : 245-268.
- Odebrecht, C. e Caruso Jr., F. (1987) *Hidrografia e Matéria Particulada em Suspensão na Lagoa de Conceição, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil*. *Atlântica*, 9 (1) : 83-86.
- Sierra, M.M.S.; Sierra, E.J.S. e Salim, J.R.S. (1999). *Distribuição Espacial e Temporal dos Principais Nutrientes e Parâmetros Hidrológicos da Lagoa da Conceição, SC, Brazil*. Em: B. Sierra de Ledo e E.J. Soriano-Sierra (EQS). O

Ecossistema da Lagoa da Conceição, cap. 4 : 89-100.

van den Berg (1988). Eletroanalytical Chemistry of Sea-Water. Em: Chemical Oceanography. Academic Press, London, cap. 51 : 213-214.

van Geen A.; Boyle E.A. e Moore W,S. (1991). Trace Metal and Enrichments in Waters of the Gulf of Cadiz, Spain. Geochimica Cosmochimica Acta, 55 : 2173-2191.