

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA OCEÂNICA**

**DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE METAIS EM
AMBIENTES DO SISTEMA PATOS-MIRIM**

IDEL CRISTIANA BIGLIARDI MILANI

Dissertação apresentada à Comissão de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Oceânica da Fundação Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Oceânica.

Orientador: Luis Felipe Hax Niencheski, Dr.
Oceanografia

Co-orientador: Márcio Raimundo Milani, Dr.
Química

Rio Grande, novembro de 2004.

DETERMINAÇÃO POLAROGRÁFICA DE METAIS EM AMBIENTES DO SISTEMA PATOS-MIRIM

IDEL CRISTIANA BIGLIARDI MILANI

Esta dissertação foi julgada

MESTRE EM ENGENHARIA OCEÂNICA

tendo sido em sua forma final pela Comissão de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Oceânica.

Prof. Dr. Volnei Andersson
Coordenador da Comissão de Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski
Orientador – FURG

Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani
Co-orientador - FURG

Prof. Dr. Volnei Andersson
FURG

Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho
FURG

(Esta página é elaborada pela Secretaria da Comissão de Curso)

Ao meu esposo Márcio,

minha filha Luísa e

a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador e amigo Luis Felipe Niencheski, pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal, amizade e apoio em todos os momentos, tornando possível a realização deste trabalho, marcando assim minha vida profissional e pessoal.

Aos professores Volnei Andersson e Pedro José Sanches Filho pela participação na banca de avaliação desta dissertação e pelas valiosas sugestões fornecidas.

À toda equipe de professores da disciplina de estatística do departamento de matemática, que contribuíram muito para a realização deste trabalho.

Ao professor e amigo Tabajara Lucas de Almeida por todo apoio no desenvolvimento do trabalho e tratamento estatístico dos dados e principalmente por todo carinho, atenção, respeito, amizade com que o fez.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de demanda social que me foi concedida.

Ao grande grupo do Laboratório de Hidroquímica, que neste período se tornaram meus grandes amigos e que estarão sempre em meu coração: Ubiratan, Simoni, Liziara, Clarissa, Carlos, João Pedro, Rogério, Carolina, Sabrina, Ana Cláudia, Vanderlen, Lúcia, Júnior, Bianca, Grazielle, Luciano, Luis, Márcio, Hebert, Mônica, Graça e muitos outros.

Aos meus pais Clair e Sidinei por todo amor e carinho em todos os momentos de minha vida. Somente por vocês estou concluindo mais uma etapa de minha caminhada.

Aos meus irmãos e cunhados que muitas vezes deixei de dar atenção para poder agora estar concluindo esta etapa. Em especial para minha irmã Saninha por toda amizade, empenho e apoio incondicional em qualquer momento. Me ajudaste a entender o significado das palavras amizade, persistência e carinho.

Ao meu grande companheiro, esposo e amigo de todas as horas. Nada na vida valeria a pena sem a tua presença ao meu lado. Te amo acima de qualquer coisa e te agradeço por todo apoio desde o início, por todas as noites mal dormidas, pelo conhecimento que me passaste ao longo dos trabalhos, por todos os “colos” que me deste quando eu mais precisei e principalmente pela paciência infinita que tiveste sempre. Tua presença viabilizou esta dissertação e momentos de grande felicidade e realização.

À minha filha Luísa que esteve junto a mim nestes últimos oito meses e que em breve estará em meus braços e de meu grande amor. Saiba que já és muito amada e sempre será.

RESUMO

A permanente troca de massas d'água entre o sistema Patos-Mirim, faz com que a região estuarina apresente alta variabilidade de salinidade e que, em um mesmo dia, as condições do estuário sejam alteradas de homogêneo a estratificado e vice-versa, sendo um ambiente riquíssimo a ser estudado. Historicamente, o teor de metais pesados tem sido usado como parâmetro para definir o nível de contaminação de ambientes aquáticos, sendo necessário monitorar continuamente suas fontes, transporte e destino. O objetivo deste trabalho é desenvolver e validar uma metodologia polarográfica para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto dissolvidos em água superficial, aplicando-a para avaliar a qualidade das águas da Lagoa Mirim, Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico. Objetiva também estabelecer uma rotina operacional de procedimentos adequados, com equipamentos e materiais envolvidos na análise, amostragem, filtração e conservação, irradiação e estocagem da amostra, para garantir a qualidade dos resultados gerados na análise de metais traço. Os limites de detecção encontrados para os metais em estudo possuem a mesma magnitude dos citados na literatura. Os resultados dos teores dos metais cádmio, chumbo, níquel e cobalto dissolvidos, das amostras coletadas nos dois cruzeiros realizados na Lagoa Mirim, encontram-se abaixo do limite máximo permitido pela legislação holandesa, não evidenciando contaminação deste ambiente, porém indicam que os teores dos metais são persistentemente mais elevados no inverno, quando comparados ao outono. Foi identificado aporte antropogênico dos metais chumbo, cádmio e níquel nas águas da Lagoa Mirim, próximas às desembocaduras de rios e do porto da cidade de Santa Vitória do Palmar; uma possível relação entre nutrientes e metais, indicando que esses elementos possuem um fonte comum; e por fim, que os locais afastados das descargas continentais não estão sujeitos a aportes antropogênicos. A avaliação do gradiente salino ao longo do estuário da Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico identificou perfis de distribuição semelhantes dos metais cádmio, níquel e cobalto e comportamento aleatório para chumbo.

Palavras-chave: voltametria, gradiente salino, contaminação ambiental, lagoas costeiras, ACP.

ABSTRACT

The permanent water changing between Patos-Mirim system makes the salinity in the estuarine region very changeable and at the same day the estuarine conditions can change from homogeneous to stratified and vice-versa. These characteristics make this system very attractive to be studied. Historically, heavy metals have been used as a parameter to define the contamination of aquatic environments and it has been necessary accompanied continuously the sources, transportation and fate of discard. The aim of this work is to develop and validate a polarographic methodology to analyze lead, cadmium, nickel and cobalt dissolved in surface water, using it to evaluate the quality of Mirim Lagoon, Patos Lagoon and Atlantic Ocean waters. The work aims, also, create an operational routine of proper proceedings with equipment and materials used in the analysis, sampling, filtration and preservation, irradiation and storage of sample to assure the quality of the results from trace metals analysis. The Detection Limits for the studied metals have the same magnitude from those reported at literature. The concentration of cadmium, lead, nickel and cobalt dissolved, from samples collected in the two cruises at Mirim Lagoon, are below the limit established for Hollander legislation, however the metal concentration is consistent higher in Winter than Autumn. Anthropogenic apportionment of lead, cadmium and nickel was identified in Mirim Lagoon close to riverine discharge and to the Santa Vitoria do Palmar Port; it is suggested a possible relationship between nutrient and metals, pointing to those elements have a common source; and, finally, the points far from the continental discharges are not being affected by anthropogenic apports. The study of salinity gradient across the Patos estuary and Atlantic Ocean identified distributions profiles alike for cadmium, nickel and cobalt, and a random behavior for lead.

Keywords: voltammetry, salinity gradient, coastal lagoon, environmental contamination, ACP.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| LISTA DE SÍMBOLOS | 11 |
| LISTA DE ABREVIATURAS | 12 |
| LISTA DE TABELAS | 13 |
| LISTA DE FIGURAS | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS | 17 |
| 1.2 OBJETIVOS | 20 |
| 1.2.1 Objetivo Geral | 20 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos | 20 |
| 1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO | 21 |
| 2. POLAROGRAFIA | 22 |
| 2.1 Conceitos Gerais | 22 |
| 2.2 Polarograma | 24 |
| 2.3 Potencial de Meia-Onda | 26 |
| 2.4 Informação Quantitativa do Polarograma | 27 |
| 2.5 As Células Voltamétricas | 30 |
| 2.6 Eletrodos de Trabalho | 32 |
| 2.7 O Máximo Polarográfico | 33 |
| 2.8 Oxigênio Dissolvido | 35 |
| 2.9 Eletrólito Suporte | 37 |
| 2.10 Técnicas Voltamétricas | 38 |
| 2.10.1 Voltametria Clássica | 38 |
| 2.10.2 Voltametria de Corrente Contínua Amostrada | 40 |
| 2.10.3 Voltametria de Pulso Diferencial | 41 |
| 2.10.4 Voltametria de Onda Quadrada | 45 |
| 2.10.5 Voltametria de Múltipla Onda Quadrada | 49 |
| 2.10.6 Voltametria de Redissolução | 49 |

| | | |
|--|--|----|
| 2.10.7 | Voltametria de Redissolução Anódica | 50 |
| 2.10.8 | Voltametria Adsorptiva de Redissolução | 54 |
| 2.11 | Aplicação da Polarografia para determinação dos metais em estudo | 56 |
| 3. METAIS EM AMBIENTES AQUÁTICOS | | 60 |
| 3.1 | Considerações Gerais | 60 |
| 3.2 | Cádmio | 64 |
| 3.3 | Chumbo | 66 |
| 3.4 | Cobalto | 67 |
| 3.5 | Níquel | 68 |
| 4. PROCEDIMENTOS INDISPENSÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM NÍVEL DE TRAÇO | | 69 |
| 4.1 | CUIDADOS COM EQUIPAMENTOS E MATERIAIS | 71 |
| 4.1.1 | Polietileno de Alta Densidade e Vidro | 72 |
| 4.1.2 | Teflon [®] e Quartzo | 72 |
| 4.1.3 | Bancadas de Trabalho | 72 |
| 4.1.4 | Capela de Fluxo Laminar | 72 |
| 4.1.5 | Luvas | 72 |
| 4.1.6 | Micropipetas | 73 |
| 4.1.7 | Água para Lavagem e Preparo de Reagentes | 73 |
| 4.2 | AMOSTRAGEM | 73 |
| 4.3 | FILTRAÇÃO E CONSERVAÇÃO DE AMOSTRAS | 75 |
| 4.4 | IRRADIAÇÃO | 76 |
| 4.5 | ESTOCAGEM DE AMOSTRAS | 78 |
| 4.6 | VALIDAÇÃO DE DADOS DE BASE | 79 |
| 4.7 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 80 |
| 5. ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA PROVENIENTES DA LAGOA MIRIM | | 81 |
| 5.1 | DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO | 79 |
| 5.2 | LOCAL E PERÍODO DE AMOSTRAGEM | 82 |
| 5.3 | METODOLOGIA ANALÍTICA | 85 |
| 5.3.1 | Determinação de Parâmetros Físico-Químicos e Nutrientes | 85 |

| | | |
|---|--|-----|
| 5.3.2 | Tratamento das Amostras e Material de Referência Certificado | 85 |
| 5.3.3 | Preparo de Reagentes e Soluções | 86 |
| 5.3.4 | Instrumentação | 88 |
| 5.3.5 | Limite de Detecção | 88 |
| 5.3.6 | Metodologia para Determinar Chumbo e Cádmio Dissolvidos | 89 |
| 5.3.7 | Metodologia para Determinar Cobalto e Níquel Dissolvidos | 90 |
| 5.4 | TRATAMENTO DE DADOS | 92 |
| 5.4.1 | Análise do Material de Referência Certificado | 92 |
| 5.4.2 | Comparação das Concentrações Médias dos Metais em Estudo | 92 |
| 5.4.3 | Comparação entre duas Estações (outono e inverno) | 93 |
| 5.4.4 | Análise de Componentes Principais – ACP | 93 |
| 5.5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 94 |
| 5.5.1 | Comparação com Material de Referência Certificado | 94 |
| 5.5.2 | Comparação das Concentrações Médias dos Metais em Estudo | 95 |
| 5.5.3 | Comparação das Concentrações para Cádmio | 96 |
| 5.5.4 | Comparação das Concentrações para Chumbo | 96 |
| 5.5.5 | Comparação das Concentrações para Níquel | 101 |
| 5.5.6 | Comparação das Concentrações para Cobalto | 103 |
| 5.5.7 | Análise de Componentes Principais – ACP | 104 |
| 5.6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 113 |
| 6. ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA PROVENIENTES DE AMBIENTE SALINO | | 114 |
| 6.1 | DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO | 115 |
| 6.2 | LOCAL E PERÍODO DE AMOSTRAGEM | 118 |
| 6.3 | METODOLOGIA ANALÍTICA | 121 |
| 6.3.1 | Tratamento das Amostras e Material de Referência Certificado | 121 |
| 6.3.2 | Preparo de Reagentes e Soluções | 121 |
| 6.3.3 | Instrumentação | 122 |
| 6.3.4 | Limite de Detecção | 122 |
| 6.3.5 | Metodologia para Determinar Chumbo e Cádmio Dissolvidos | 122 |
| 6.3.6 | Metodologia para Determinar Cobalto e Níquel Dissolvidos | 123 |
| 6.4 | TRATAMENTO DE DADOS | 124 |
| 6.4.1 | Análise do Material de Referência Certificado | 124 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| 6.4.2 | Intercalibração entre Diferentes Técnicas Analíticas | 124 |
| 6.4.3 | Distribuição da Concentração dos Metais ao Longo das Estações de Amostragem | 125 |
| 6.4.4 | Distribuição dos Metais ao Longo do Gradiente Salino | 125 |
| 6.5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 125 |
| 6.5.1 | Comparação com Material de Referência Certificado | 125 |
| 6.5.2 | Intercalibração entre Técnicas Analíticas | 126 |
| 6.5.3 | Distribuição da Concentração dos Metais ao Longo das Estações de Amostragem | 130 |
| 6.5.4 | Distribuição dos Metais ao Longo do Gradiente Salino | 131 |
| 6.6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 135 |
| 7. | CONCLUSÃO | 136 |
| ANEXO A. | RESULTADOS BRUTOS DE NUTRIENTES E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS | 139 |
| ANEXO B. | CERTIFICADOS DE MATERIAL DE REFERÊNCIA | 140 |
| B.1 | MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE METAL TRAÇO EM ÁGUA DE RIO (SLRS-4) | 140 |
| B.2 | MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE METAL TRAÇO EM ÁGUA DO MAR (NASS-4) | 141 |
| ANEXO C. | RESULTADOS DE ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERÊNCIA | 142 |
| C.1 | RESULTADOS DE ANÁLISE DO SLRS-4 | 142 |
| C.2 | RESULTADOS DE ANÁLISE DO NASS-4 | 143 |
| ANEXO D. | RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PELA TÉCNICA POLAROGRÁFICA E DE ABSORÇÃO ATÔMICA | 144 |
| ANEXO E. | PROCEDIMENTO PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DAS FIGURAS 5.15 E 5.16 | 145 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 147 |

LISTA DE SÍMBOLOS

A = área do eletrodo

C = concentração da espécie eletroativa

D = coeficiente de difusão

E = potencial devido à relação de concentrações das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa

E° = potencial padrão do sistema de redox constituído pelas formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa

F = corrente de Faraday

i = corrente em qualquer ponto da onda polarográfica

i_d – corrente de difusão

I_p = a corrente de pico

K = constante da equação de Ilkovic para a forma oxidada da espécie eletroativa

m = velocidade de escoamento de mercúrio pelo capilar de vidro

n = quantidade de matéria de elétrons por mol de substância

N_{tot} – nitrogênio total

P_{tot} – fósforo total

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta.

t = tempo de gota

π = número pi, 3,1416...

ΔE = amplitude de pulso

$[Ox]$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa no seio da solução

$[Ox]_i$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução

$[Ox]_i$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução

$[Red]_i$ = concentração da forma reduzida da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução

LISTA DE ABREVIATURAS

- ACP – Análise de Componentes Principais
- ADPV – Voltametria de adsorção por pulso diferencial
- AdSV – Voltametria por stripping adsortivo
- ASV – Voltametria por *stripping* anódico
- Cond.– Condutividade
- CSV – Voltametria por stripping catódico
- DC – Polarografia de corrente contínua
- DMG – Dimetilglioxima
- DP – Polarografia de pulso diferencial
- DPASV – Voltametria de *stripping* anódico por pulso diferencial
- ECS – Eletrodo de calomelano saturado
- EGM – Eletrodo gotejante de mercúrio
- HEPES – Ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinaetanossulfônico
- HMDE – *Hanging Mercury Dropping Electrode*
- ICP-MS – Plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
- MS – Material em suspensão
- N/P – Razão nitrogênio - fósforo
- Nioxima – 1,2-ciclohexanodiona dioxima
- [N-NH₄] – Nitrogênio na forma de amônio
- [N-NO₂] – Nitrogênio na forma de nitrito
- [N-NO₃] – Nitrogênio na forma de nitrato
- [P-PO₄] – Fósforo na forma de fosfato
- [S-SiO₄] – Enxofre na forma de silicato
- O&G – Óleos e graxas
- OD – Oxigênio dissolvido
- TEA – Trietanolamina
- VRA – Voltametria de redissolução anódica

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 - Potenciais de meia-onda e eletrólitos suporte usados na determinação de metais. | 27 |
| Tabela 5.1 - Localização das estações de coleta e profundidade média. | 86 |
| Tabela 5.2 - Condições e parâmetros utilizados no polarógrafo para leitura e determinação de cádmio e chumbo. | 92 |
| Tabela 5.3 - Condições e parâmetros utilizados no polarógrafo para leitura e determinação de níquel e cobalto. | 93 |
| Tabela 5.4 - Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metais pela técnica polarográfica e do material de referência seguido do limite de confiança em um nível de 0,95. | 96 |
| Tabela 5.5 - Concentrações médias de elementos-traço dissolvidos ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações do ano e valores da legislação holandesa. | 97 |
| Tabela 5.6 - Diferentes formas de rotação dos eixos gerados pela ACP e os correspondentes percentuais de explicação. | 105 |
| Tabela 5.7 - Autovalores e percentual de variância explicada dos cinco fatores extraídos pela ACP. | 106 |
| Tabela 5.8 - Cargas Fatoriais das variáveis para cada fator gerado, sendo grifados os valores mais importantes. | 108 |
| Tabela 6.1 - Datas de coleta, localização das estações, temperatura, salinidade e pH das amostras de água coletadas. | 119 |
| Tabela 6.2 - Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metais pela técnica polarográfica e do material de referência, seguido de seus limites de confiança em um nível de 0,95 | 126 |
| Tabela 6.3 - Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos metais cádmio, níquel e cobalto encontrada pelas duas técnicas analíticas e para chumbo pela técnica polarográfica proposta. | 127 |
| Tabela 6.4 - Valores individuais do p-level para cádmio, cobalto e níquel. | 128 |
| Tabela 6.5 - Valores das correlações de Pearson para os metais em estudo (valores em negrito são considerados significativos). | 131 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 - Polarogramas típicos de corrente contínua: (A) Polarograma de uma solução $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; | |
| (B) Polarograma de uma solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. | 25 |
| Figura 2.2a - Célula polarográfica de três eletrodos. | 31 |
| Figura 2.2b - Célula polarográfica conectada a um sistema potenciostático. | 32 |
| Figura 2.3 - Polarograma DC de uma solução de In(III) mostrando um máximo polarográfico de primeira ordem. | 34 |
| Figura 2.4 - Solução redutora de vanádio a ser renovada. | 37 |
| Figura 2.5 - Variação da corrente em função do tempo. | 39 |
| Figura 2.6 - Comparação de um polarograma obtido com a técnica de polarografia DC clássica (a) e polarografia DC amostrada (b). | 41 |
| Figura 2.7 - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial: (a) instrumentos analógicos; (b) instrumentos digitais. | 42 |
| Figura 2.8 - Comparação entre polarogramas de corrente contínua (DC) e de pulso diferencial (DP) para espécies em concentração próxima ao limite de detecção para a polarografia DC. | 43 |
| Figura 2.9 - Polarograma de pulso diferencial registrado em equipamento digital. | 44 |
| Figura 2.10 - Seqüência potencial versus tempo (E vs t) usada em voltametria de onda quadrada. | 46 |
| Figura 2.11 - Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada. | 47 |
| Figura 2.12 - Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica. | 51 |
| Figura 2.13 - Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa de redissolução para Cd^{2+} e Cu^{2+} . | 54 |
| Figura 4.1 - Representação esquemática do fotodigestor. | 78 |
| Figura 5.1 - Bacia hidrográfica da Lagoa Mirim (Fonte: Beltrame & Tucci, 1998). | 82 |
| Figura 5.2 - Localização das estações de amostragem na Lagoa Mirim. | 85 |
| Figura 5.3 - Polarógrafo EG&G PARC Modelo 384B acoplado ao sistema de eletrodos 303 ^a | 90 |
| Figura 5.4 - Esquema da célula polarográfica. | 90 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.5 - Concentração de Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas duas estações (outono e inverno) e o valor máximo admitido pela legislação holandesa. | 98 |
| Figura 5.6 - Correlação entre os teores de Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono). | 99 |
| Figura 5.7 - Concentração de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono) e da legislação holandesa . | 100 |
| Figura 5.8 - Correlação entre os teores de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono) . | 101 |
| Figura 5.9 - Concentração de Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono) e da legislação holandesa. | 102 |
| Figura 5.10 - Correlação entre os teores de Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono). | 102 |
| Figura 5.11 - Concentração de Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim no cruzeiro de outono e limite máximo permitido pela legislação holandesa. | 103 |
| Figura 5.12 – Gráfico dos valores de “eigenvalues” (autovalores) referentes a cada uma das componentes. | 106 |
| Figura 5.13 - Resultado da ACP, Fator 1 versus Fator 2. | 109 |
| Figura 5.14 - Resultado da ACP, Fator 3 versus Fator 4. | 109 |
| Figura 5.15 - Distribuição das estações de coleta em função dos fatores 1 e 2. | 110 |
| Figura 5.16 - Distribuição das estações e variáveis em função dos fatores 1 e 2. | 112 |
| Figura 6.1 - Lagoa dos Patos, Brasil. | 116 |
| Figura 6.2 - Representação esquemática das estações de amostragem na Lagoa dos Patos e no Oceano Atlântico. | 120 |
| Figura 6.3 - Correlação de Pearson para cádmio dissolvido, considerando determinação por polarografia e ICP-MS. | 128 |
| Figura 6.4 - Correlação de Pearson para cobalto dissolvido, considerando determinação por polarografia e ICP-MS. | 129 |
| Figura 6.5 - Correlação de Pearson para níquel dissolvido, considerando determinação por polarografia e ICP-MS. | 129 |
| Figura 6.6 - Teores de níquel, cádmio, chumbo e cobalto determinados polarograficamente, para cada estação de coleta (padronizados). | 130 |
| Figura 6.7 - Teores de chumbo determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade. | 132 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6.8 - Teores de cádmio determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade. | 132 |
| Figura 6.9 - Teores de níquel determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade. | 133 |
| Figura 6.10 - Teores de cobalto determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade. | 134 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo significativamente nos mais diversos setores da sociedade mundial. A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes. Os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático, portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser continuamente monitorados e avaliados [22]. A presença de metais tóxicos é uma ameaça constante para os sistemas ambientais devido à sua bioacumulação pelos seres vivos. Estes contaminantes influenciam a qualidade dos ambientes aquático, terrestre e atmosférico, além de causar riscos de contaminação para o homem devido à exposição química, ambiental e ocupacional [71]. Um aspecto de grande importância sobre metais pesados é o fato de que eles não são sintetizados e nem destruídos pelo homem e, ao serem bioacumulados, alteram e contaminam a cadeia trófica. A introdução de metais nos sistemas aquáticos pode ocorrer naturalmente através de processos geoquímicos, do intemperismo e a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria [114]. O aumento das concentrações no meio pode resultar em desequilíbrio do ecossistema e perigo potencial para a biota, mesmo no caso daqueles considerados oligoelementos indispensáveis para o metabolismo de alguns organismos [13]. Alguns metais destacam-se por sua toxidez no meio aquático, como chumbo, cádmio, cromo, níquel, mercúrio e em menor intensidade, cobre e zinco [71, 12]. O cobre, zinco e ferro, entre outros, devem estar presentes em baixas concentrações no ecossistema aquático, por serem micronutrientes; porém não é o caso de mercúrio, chumbo e cádmio por serem potencialmente tóxicos.

A legislação brasileira estabelece somente limites para concentração total do metal presente em ambientes hídricos. No entanto, a concentração total do metal traço não fornece informação sobre sua toxicidade e reatividade, sendo então mais recomendada sua determinação na fração dissolvida para melhor avaliação ambiental.

O sistema Patos-Mirim é formado por ambientes de qualidade e características bastante diversos, o que favorecem a realização de estudos ambientais.

A Lagoa Mirim é formada pelas sub-bacias dos rios Piratini, Jaguarão, Tacuarí, Cebollati e o Sistema Mangueira-Taim, que podem ser responsáveis por aportes antropogênicos, afetando sua qualidade. Dentre os diversos municípios brasileiros que delimitam a Lagoa Mirim, os que possuem centros industriais mais significativos são Rio Grande e Pelotas, que são responsáveis pelo grande aporte de efluentes domésticos e industriais, sem tratamento, ao Canal São Gonçalo e estuário da Lagoa dos Patos, respectivamente. Na década de 70, foi construída a barragem eclusa no extremo do canal São Gonçalo para permitir o uso das águas da Lagoa Mirim para irrigação tornando-as um ambiente de salinidade nula [41].

As características hidrográficas, estuarina e lagunar da Lagoa dos Patos, são completamente dominadas pelos ciclos hidrológicos do conjunto de rios, lagos e arroios que fazem parte dessa bacia hidrográfica. Cerca de 85% da água da bacia de drenagem da Lagoa dos Patos é originada do Rio Guaíba, Rio Camaquã e Canal do São Gonçalo, localizados na parte norte, centro e sul da Lagoa, respectivamente [80].

O estuário da Lagoa dos Patos ocupa 10% da área total da lagoa [68] e localiza-se na região de ligação oceano-lagoa. A zona estuarina, onde ocorrem os fenômenos físicos, químicos e biológicos está subordinada a uma fronteira flutuante regida pelas condições hidrológicas, de ventos e pela descarga fluvial, que na maioria das vezes se restringe aos 70 km de penetração da água salgada, proveniente do Oceano Atlântico. A salinidade é responsável por importantes variações físico-químicas na região estuarina, principalmente no que tangem aos processos de mistura [110]. O comportamento da intrusão salina é regido pela profundidade do canal de acesso, pela configuração do estuário e pelas condições hidrológicas e meteorológicas da bacia de drenagem. A permanente troca de massas d'água entre o Oceano Atlântico e o estuário da Lagoa dos Patos, faz com que a região estuarina apresente alta variabilidade de salinidade e que, em um mesmo dia, as condições do estuário sejam alteradas de homogêneo a estratificado e vice-versa, sendo portanto um ambiente riquíssimo a ser estudado. É importante considerar que a Lagoa dos Patos apresenta duas características importantes: o longo tempo de residência associado à baixa taxa de mistura e a alta utilização da fonte de nutrientes dentro do sistema. Essas características fornecem oportunidades únicas para melhor avaliar o processo que afeta os elementos traço durante a mistura estuarina [110].

A alta sensibilidade das técnicas analíticas torna premente a necessidade de adotar procedimentos que atestem a ausência de interferentes. Somente dados gerados com qualidade permitem diagnosticar corretamente a interferência da ação do homem sobre o meio ambiente, como por exemplo, o impacto causado por obras de engenharia oceânica. Neste contexto, é fundamental adotar procedimentos que permitam minimizar a contaminação de amostras e, desta forma, analisar o teor de metais, em nível de traço, com qualidade exigidos para estudos ambientais.

Existem diversas técnicas analíticas para determinação de metais traço em ambientes hídricos. Dentre elas destacam-se as técnicas de absorção atômica, voltamétrica/polarográfica e de plasma. As principais vantagens da técnica polarográfica estão relacionadas ao baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparadas às técnicas anteriormente citadas, e à baixa sensibilidade que apresenta em relação à presença de interferentes [99], aliadas à possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra, sem necessidade de etapas prévias de purificação ou de separações [88]. Por outro lado, a técnica polarográfica necessita de grandes alíquotas de amostras e o tempo de análise é relativamente alto.

Este trabalho propõe a utilização de metodologia polarográfica para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto dissolvidos em amostras provenientes do sistema Patos-Mirim. O Programa Pró Mar de Dentro, que é uma iniciativa do Governo do Estado do Rio Grande do Sul, visa o desenvolvimento ecologicamente sustentável, recuperação e gerenciamento ambiental da região hidrográfica litorânea. O programa em parceria com o Laboratório de Hidroquímica da FURG proporcionou a realização de dois cruzeiros na Lagoa Mirim, sendo o primeiro cruzeiro realizado no período de 13 a 17 de setembro de 2001, caracterizando o inverno, e o segundo no período de 1^o a 3 de abril de 2002, caracterizando o outono. As amostras coletadas no segundo cruzeiro, destinadas a análise de nutrientes foram processadas imediatamente após a coleta, já as destinadas a análise de metais dissolvido foram preservadas e foram analisadas pela metodologia polarográfica proposta neste trabalho.

O convênio entre o Laboratório de Hidroquímica da FURG e o Laboratório do Instituto de Oceanografia de Skidaway em Savannah nos Estados Unidos permitiu a realização de um cruzeiro na região estuarina da Lagoa dos Patos e no Oceano Atlântico, que foi realizado em dois dias, em 31 de outubro e 10 de novembro de 2003. As amostras foram coletadas de modo a estabelecer um amplo gradiente salino e foram utilizadas na determinação de metal total dissolvido (cádmio, chumbo, cobalto e níquel) pela metodologia

polarográfica no Laboratório de Hidroquímica da FURG e pela técnica ICP-MS (plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa) no Laboratório do Instituto de Oceanografia de Skidaway.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver e validar metodologias polarográficas para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto dissolvidos em água superficial.

1.2.2 Objetivos Específicos

Estabelecer uma rotina operacional de procedimentos adequados com equipamentos e materiais envolvidos na análise, amostragem, filtração e conservação, irradiação e estocagem da amostra para garantir a qualidade dos resultados gerados na análise de metais traço.

Validar a metodologia polarográfica para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto a ser utilizada em ambientes com salinidade inferior a 10.

Validar a metodologia polarográfica para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto a ser utilizada em ambientes com salinidade superior a 10.

Aplicar as metodologias polarográficas desenvolvidas para avaliar a qualidade das águas da Lagoa Mirim, Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em seis principais capítulos.

O primeiro capítulo é dedicado à introdução e à definição dos objetivos geral e específicos.

No segundo capítulo, está apresentada a fundamentação teórica englobando os conceitos teóricos da polarografia e sua aplicação para a determinação dos metais em estudo.

O terceiro capítulo é dedicado ao comportamento dos metais em ambientes aquáticos.

O quarto capítulo aborda os procedimentos indispensáveis para determinação dos metais em nível de traço, que envolvem as etapas de cuidados com equipamentos e materiais envolvidos na análise, amostragem, filtração e conservação, irradiação e estocagem da amostra. Também são discutidos métodos de validação de dados de base.

O quinto capítulo apresenta os resultados da análise de metais em amostras de água provenientes da Lagoa Mirim, utilizando as metodologias polarográficas propostas. Esses resultados foram utilizados para avaliar a qualidade das águas da Lagoa Mirim com auxílio de técnicas estatísticas.

O sexto capítulo apresenta os resultados da análise de metais em amostras de água provenientes de ambiente salino, utilizando as metodologias polarográficas propostas e ICP-MS. Os resultados foram utilizados para avaliar o perfil de distribuição dos metais ao longo do gradiente salino e das estações de amostragem.

O sétimo capítulo apresenta as conclusões gerais dos trabalhos desenvolvidos ao longo da dissertação.

2. POLAROGRAFIA

2.1 CONCEITOS GERAIS

A eletroanalítica é um ramo do conhecimento da química em que são estabelecidas relações diretas entre as concentrações do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Devido as medidas destas grandezas serem facilmente obtidas experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo [99]. Porém, o desenvolvimento das técnicas eletroanalíticas ocorreu principalmente devido à viabilização da instrumentação eletroquímica alcançada com o avanço tecnológico resultante da evolução da informática. A possibilidade de interfaciamento com equipamentos eletroquímicos, para o controle digital da perturbação imposta ao eletrodo de trabalho, assim como da medição do sinal resultante, permitiu o desenvolvimento das técnicas voltamétricas

Dentre as técnicas eletroanalíticas, há um conjunto de técnicas voltamétricas de análises que está sendo cada vez mais aplicado em diferentes campos, como inorgânico, orgânico, geoquímico, bioquímico, médico e farmacêutico. O principal objetivo é obter informações fundamentais sobre as propriedades físico-químicas das substâncias. As análises voltamétricas são muito versáteis e amplamente usadas na determinação de elementos traço presentes nas mais diversas matrizes. Estudos de processos de redox em vários meios, de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados, exemplificam algumas dessas numerosas aplicações [98].

Uma grande vantagem destas técnicas voltamétricas consiste na possibilidade da medição ser realizada diretamente na amostra sem necessidade de etapas prévias de purificação ou de separações, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas [88]. Esta vantagem, aliada ao baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, e à baixa sensibilidade que as técnicas eletroanalíticas apresentam em relação à presença de interferentes. Por outro lado, a técnica polarográfica necessita de grandes alíquotas de amostras e o tempo de análise é relativamente longo. Sua crescente importância levou ao desenvolvimento de técnicas cada vez mais sensíveis às espécies em estudo, algumas inclusive com limites de detecção tão baixos que já podem ser comparados

aos das técnicas tradicionalmente utilizadas na análise de compostos orgânicos e inorgânicos em matrizes ambientais, biológicas e em alimentos [99].

A voltametria é uma técnica eletroanalítica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie eletroativa são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial. A eletrólise ocorre em uma célula eletroquímica constituída no mínimo pelo eletrodo de trabalho, que possui uma área pequena, e pelo eletrodo de referência, que possui uma área relativamente grande. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva do potencial versus a corrente obtida durante a eletrólise é chamada de voltamograma.

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o eletrodo de trabalho polarizar-se-á, isto é, assumirá o potencial aplicado a ele. O eletrodo de referência, por possuir uma área grande, manterá seu potencial constante durante a varredura.

O eletrodo de trabalho é comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono ou mercúrio. Quando o eletrodo de trabalho é constituído de um eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), a técnica é chamada POLAROGRAFIA.

O uso do eletrodo de mercúrio, frente a outros eletrodos utilizados em voltametria, possui a vantagem de que sua superfície se renova a cada nova gota formada não havendo acúmulo de materiais eletrodepositados ou adsorvidos em sua superfície. Numerosos metais são solúveis em mercúrio, sendo, por isso, reduzidos reversivelmente, com reprodutibilidade, sobre a superfície da gota. A queda de cada gota promove uma leve agitação da solução ao redor do capilar no qual a gota foi formada, de modo que a solução, em contato com as gotas que se renovam, tem composição praticamente constante. O eletrodo gotejante de mercúrio, embora frágil, sofre menor desgaste com o uso e é menos sensível às perturbações mecânicas do que os outros eletrodos usados na voltametria.

Uma séria limitação relativa ao uso do eletrodo de mercúrio é devido à facilidade com que o mercúrio se oxida, limitando seu uso como ânodo. Em potenciais superiores a +0,4 V, ocorre formação de mercúrio I, que produz um registro polarográfico que mascara o comportamento de outras espécies oxidáveis. Outro aspecto relativo ao EGM é a produção de máximo de corrente que pode ser minimizado com a adição de gelatina, agente surfactante ou outra substância de alto peso molecular, sendo discutido posteriormente nesta dissertação.

2.2 POLAROGRAMA

Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922, usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e, como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado (ECS). Portanto, a primeira técnica voltamétrica desenvolvida foi a polarografia. A figura 2.1 mostra um polarograma típico obtido para uma solução de cádmio II, Cd(II), em HCl 1 mol L⁻¹ [4].

Aleixo, 2003 [4] realizou uma ampla revisão dos fundamentos da polarografia e que serviu de base para compor o texto que segue.

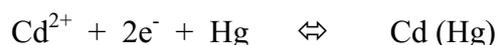
A figura 2.1 pode ser usada para explicar as principais regiões de um polarograma.

- Região I ($E > 0$ V): nesta região a polarografia não pode ser usada, pois surge uma corrente anódica devido à oxidação do mercúrio do próprio eletrodo de trabalho:



- Região II ($-0,5 < E < 0$ V): nessa parte do polarograma observa-se apenas a chamada corrente residual, que é decorrente de redução/oxidação de impurezas presentes no eletrólito suporte (HCl 1 mol L⁻¹).

- Potencial igual a $-0,6$ V: neste potencial ocorre um aumento brusco da corrente em função da redução do cádmio junto à superfície do EGM, representado a seguir:



- Região III ($-1 < E < -0,7$ V): nessa parte do polarograma a corrente atinge um valor limite e por isso é chamada de corrente limite e é independente do potencial aplicado. Nesse intervalo de potencial, o Cd(II) é reduzido tão rapidamente quanto chega à superfície do eletrodo, através de um processo de transporte por difusão de seus íons do interior da solução até à superfície do eletrodo. Como a solução é mantida sem agitação, o transporte de massa da espécie eletroativa (Cd II) não envolverá convecção. Como a solução também possui um eletrólito suporte, o transporte de massa da espécie eletroativa não envolverá migração, que produziria uma corrente de migração devido à movimentação de espécies carregadas sob efeito de um campo elétrico. Tendo HCl 1 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, a corrente de migração ocorrerá praticamente devido a este. Assim, o transporte do

Cd (II) do seio da solução à superfície do eletrodo será governado apenas pelo processo difusional. Nessa condição, a corrente é obtida pela diferença entre a corrente residual e a corrente limite, e é chamada de corrente de difusão (i_d).

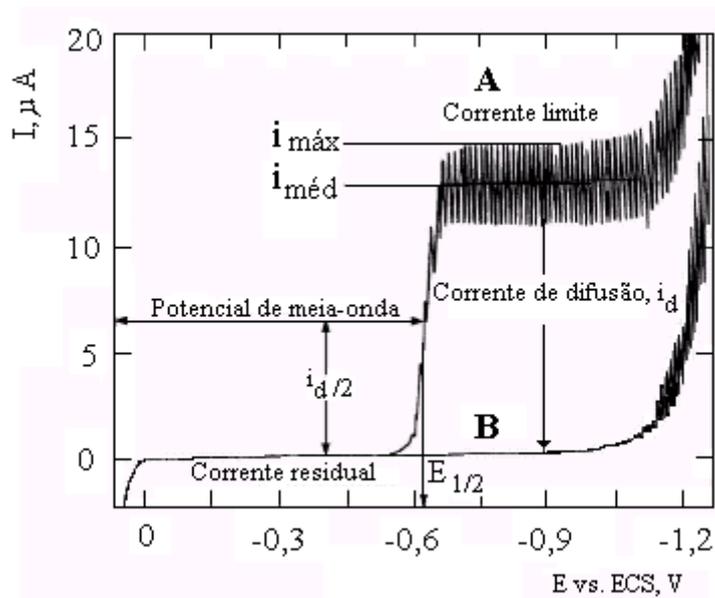


Figura 2.1 - Polarogramas típicos de corrente contínua:
 (A) Polarograma de uma solução $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd(II) em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
 (B) Polarograma de uma solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A relação entre a corrente de difusão e a concentração da espécie eletroativa em solução é dada pela equação de Ilkovic:

$$i_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.1)$$

onde:

i_d = corrente de difusão (μA)

n = quantidade de matéria de elétrons por mol de substância

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

m = velocidade de escoamento de mercúrio pelo capilar de vidro (mg s^{-1})

t = tempo de gota (s)

C = concentração ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

Além da difusão, podem ocorrer dois outros processos indesejáveis de transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo: a migração de partículas

carregadas em um campo elétrico e a convecção, que é um processo mecânico gerado pela movimentação da solução. O processo de migração em um campo elétrico é minimizado pela adição de um eletrólito inerte (eletrólito suporte) à solução, em uma concentração pelo menos 50 vezes maior do que a substância eletroativa ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, neste caso). O processo de convecção é eliminado mantendo-se a solução em repouso durante a eletrólise. Assim, apenas o processo de difusão será responsável pelo transporte de massa, e a corrente medida, i_d , pode ser efetivamente expressa como corrente de difusão.

- Região IV ($E < -1\text{V}$): a corrente aumenta em função do potencial devido à redução do íon hidrônio (H^+) do eletrólito suporte:



Nessa região, a polarografia também não pode ser usada, pois a corrente devido ao eletrólito suporte sobrepor-se-á à corrente de difusão produzida pela espécie eletroativa de interesse.

2.3 POTENCIAL DE MEIA ONDA

O potencial no polarograma correspondente à meia altura da onda polarográfica, ou seja, o potencial correspondente à 50% da corrente de difusão é chamado de potencial de meia-onda ($E_{1/2}$). Na figura 2.1, o potencial de meia-onda do Cd (II) localiza-se em torno de $-0,6\text{V}$. O potencial de meia-onda é característico da substância eletroativa e reflete a facilidade de redução ou oxidação da substância em um dado eletrólito. Na tabela 2.1, são apresentados potenciais de meia-onda para alguns metais que podem ser determinados voltametricamente referentes ao eletrodo saturado de calomelano. O valor de $E_{1/2}$ serve para identificar qualitativamente uma espécie eletroativa presente em uma amostra, não dependendo sequer das características do eletrodo.

Tabela 2.1 – Potenciais de meia-onda e eletrólitos suporte usados na determinação de metais.

| Metal | Eletrólito Suporte | E1/2 (V) |
|---------|---|---------------|
| As(III) | Ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ | -0,43 / -0,67 |
| Cu(III) | Citrato de amônio 0,1 mol L ⁻¹ | -0,06 |
| Cd(II) | Cloreto de potássio 0,1 mol L ⁻¹ | -0,70 |
| Co(II) | Cloreto de amônio 1 mol L ⁻¹ | -1,22 |
| Cr(VI) | Hidróxido de sódio 1 mol L ⁻¹ | -0,85 |
| Pb(II) | Ácetato de sódio 0,1 mol L ⁻¹ | -0,50 |
| Sn(III) | Ácido clorídrico 6 mol L ⁻¹ | -0,18 |
| Zn(II) | Citrato de amônio 0,1 mol L ⁻¹ | -1,05 |

2.4 INFORMAÇÃO QUANTITATIVA DO POLAROGRAMA

Do ponto de vista quantitativo, a informação mais relevante gerada pelo polarograma é o valor da corrente de difusão, i_d . A corrente de difusão é relacionada à concentração da substância eletroativa pela equação de Ilkovic, conforme discutido anteriormente e mostrado pela equação 2.1. Esta equação pode ser simplificada para:

$$i_d = k C \quad (2.2)$$

onde k envolve os termos $(607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6})$, uma vez que eles permanecem constantes para um dado eletrólito suporte, para um mesmo capilar, uma mesma temperatura e uma mesma pressão de Hg sobre o capilar. A equação 2.2 é chamada de equação simplificada de Ilkovic que, por ser mais conveniente do que a equação 2.1, é preferencialmente usada para fins analíticos.

Quanto ao potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, trata-se de um parâmetro oriundo da equação de Nernst aplicada à polarografia, a qual considera que a reação eletroquímica junto à superfície do EGM é reversível. De um modo geral, a reação é representada por:



A equação de Nernst, para esta reação, no sentido da redução (onda polarográfica catódica), a 25° C, adquire a forma:

$$E = E^{\circ} + (0,0592/n) \log([O_x]_i / [R_{ed}]_i) \quad (2.3)$$

onde:

E = potencial devido à relação de concentrações na interface eletrodo/solução das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa ($[O_x]_i/[R_{ed}]_i$)

E° = potencial padrão do sistema de redox constituído pelas formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa

$[O_x]_i$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução

$[R_{ed}]_i$ = concentração da forma reduzida da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução

A partir desta consideração inicial e das considerações sobre a relação entre as correntes e concentrações das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa, expressas pela equação simplificada de Ilkovic, é possível escrever:

$$i = K ([O_x] - [O_x]_i) \quad (2.4)$$

onde:

i = corrente em qualquer ponto da onda polarográfica

K = constante da equação de Ilkovic para a forma oxidada da espécie eletroativa

$[O_x]$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa no seio da solução

$[O_x]_i$ = concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução

No platô da onda polarográfica, a concentração da forma oxidada da espécie eletroativa na interface do eletrodo, $[O_x]_i$, torna-se praticamente zero, pois toda partícula da espécie eletroativa que chegar junto à superfície do eletrodo (governada por difusão, como é o caso da polarografia/voltametria) será reduzida, e a corrente será igual à corrente de difusão.

A equação 2.4 se torna:

$$i = K [O_x] = i_d \quad (2.5)$$

onde, i_d é a corrente de difusão. Combinando as equações 2.4 e 2.5, é obtida a seguinte equação:

$$[O_x]_i = (i_d - i)/K \quad (2.6)$$

Se a forma reduzida da espécie eletroativa ($[R_{ed}]$) for solúvel em água e esta forma não estiver presente originalmente junto com a forma oxidada, ela difundirá da superfície do eletrodo para o corpo da solução, ou, no caso de metais, ela poderá difundir da superfície do eletrodo para o interior da gota de mercúrio, formando amálgama. Assim, para qualquer valor de i :

$$i = k [R_{ed}]_i \quad (2.7)$$

onde k é a constante da equação de Ilkovic para a forma reduzida da espécie eletroativa. Aqui, a corrente i dependerá apenas da concentração da forma reduzida junto à superfície do eletrodo, uma vez que a concentração da forma reduzida originalmente presente é igual a zero. Substituindo a equação 2.7 na equação 2.3:

$$E = E^o + (0,0592/n) \log(k/K) + (0,0592/n) \log[(i_d - i)/i] \quad (2.8)$$

ou

$$E = E^{o'} + (0,0592/n) \log[(i_d - i)/i] \quad (2.9)$$

Onde

$$E^{o'} = E^o + (0,0592/n) \log(k/K) \quad (2.10)$$

Quando a corrente i for igual à metade da corrente de difusão ($i=i_d/2$), o potencial será igual ao potencial de meia onda e a equação 2.9 fica:

$$E = E_{1/2} = E^{o'} + (0,0592/n) \log[(i_d / 2) / (i_d / 2)] = E^{o'} \quad (2.11)$$

Desta equação, é visto que o $E_{1/2}$ é constante e característico para uma dada substância eletroativa que constitua um sistema redox reversível e que seu valor é independente da concentração da forma oxidada no corpo da solução, [Ox]. Assim, a combinação das equações 2.9 e 2.11, leva a:

$$E = E_{1/2} + (0,0592/n) \log[(i_d - i)/i] \quad (2.12)$$

A equação 2.12 é chamada de equação da onda polarográfica e representa o potencial como uma função da corrente em qualquer ponto da onda polarográfica.

O potencial de meia onda é característico da substância eletroativa, não dependendo nem mesmo das características do eletrodo. Por isso ele é útil na análise qualitativa de amostras desconhecidas, podendo ser usado na identificação de substâncias presentes nessas amostras.

Procedendo-se de maneira análoga para um processo anódico, obtemos a seguinte equação para uma onda anódica:

$$E = E_{1/2} + (0,0592/n) \log[i/(i_d - i)] \quad (2.13)$$

2.5 AS CÉLULAS VOLTAMÉTRICAS

As células eletroquímicas disponíveis no mercado são feitas de diversos tipos de material, sendo os mais comuns, de Teflon[®], vidro ou polietileno. As mais indicadas para utilização em determinações polarográficas de metais em nível de traço são as feitas em Teflon[®].

As células eletroquímicas utilizadas em voltametria são do tipo eletrolítica e podem ter dois ou três eletrodos. Na célula de dois eletrodos, existe um eletrodo de trabalho de superfície pequena e um eletrodo de referência com superfície maior do que o anterior. No caso da polarografia, o eletrodo de trabalho é um eletrodo gotejante de mercúrio e a ele é aplicado um potencial frente ao eletrodo de referência. O eletrodo de referência, usualmente um eletrodo de calomelano saturado (ECS) ou de prata/cloreto de prata, é usado para que apenas o eletrodo de trabalho se polarize. Essa célula apresenta alguns inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura de potencial circula através do eletrodo de referência [4, 28].

Devido à passagem de corrente através do eletrodo de referência e de reações que ocorrem no mesmo, as medidas de concentrações da ordem de 10^{-4} mol L⁻¹ são afetadas, pois o valor dessa corrente se aproximará do valor da corrente de difusão. Outra limitação é a

resistência elétrica da célula porque, à medida que ela aumenta, como no caso de meio não aquoso, aumenta a corrente que flui através dos eletrodos, provocando distorções nos polarogramas e inviabilizando a utilização da técnica nessas condições.

As limitações da célula de dois eletrodos foram contornadas pelo desenvolvimento da célula de três eletrodos, mostrada na figura 2.2a. A célula possui os mesmos eletrodos já mencionados (referência e trabalho) além do eletrodo auxiliar. O eletrodo auxiliar pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, entre outros. Nesta célula, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, pertencente ao circuito eletrônico do polarógrafo. O amplificador operacional atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua (figura 2.2b). Assim, a corrente fluirá entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios, como eletrólise, por exemplo, no eletrodo de referência. Com este recurso, o eletrodo de referência mantém o seu potencial constante durante as medições, sem causar interferência. Isto possibilitou usar três eletrodos de pequenas dimensões, facilitando o uso de recipientes polarográficos/voltamétricos também de tamanho reduzido. De um modo geral, a célula de três eletrodos apresenta as vantagens de ser mais adequada para soluções diluídas, de poder ser usada para soluções que apresentam alta resistência elétrica (solventes orgânicos, mistura água e solvente orgânico) e também de ser usada com eletrólitos suporte mais diluídos.

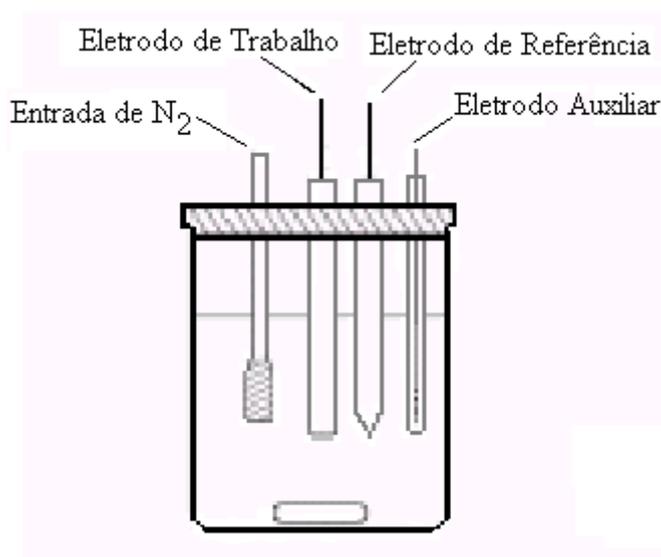


Figura 2.2a - Célula polarográfica de três eletrodos.

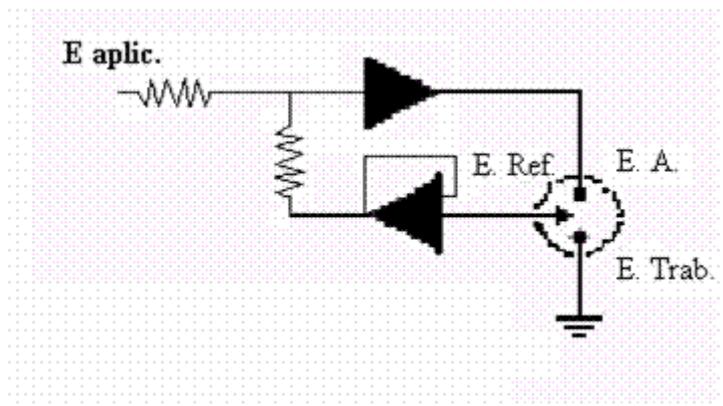


Figura 2.2b - Célula polarográfica conectada a um sistema potenciostático.

2.6 ELETRODOS DE TRABALHO

O eletrodo de trabalho mais importante usado em voltametria ainda é o eletrodo de mercúrio [79]. Ele pode ser usado tanto no modo gotejante quanto no modo estático. No eletrodo de gota de mercúrio suspensa (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Dropping Electrode*), a gota de mercúrio, depois de formada, permanece imóvel na ponta do capilar e o voltamograma é registrado em única gota. O eletrodo gotejante de mercúrio, usava a gravidade para dispensar o mercúrio, porém, nos polarógrafos modernos, o gotejamento é controlado por dispositivos eletromecânicos, graças aos recursos instrumentais incorporados nos equipamentos. Uma válvula solenóide abre e fecha o duto do mercúrio, sincronizada a um dispositivo, chamado de martelo, que golpeia o capilar, derrubando a gota. Isto permite ao usuário controlar o tempo de duração e o tamanho da gota, que são selecionados no painel do equipamento em uso. Nos polarógrafos da primeira geração, o diâmetro da gota e a velocidade de gotejamento eram controlados por meio da altura manométrica de mercúrio.

Após selecionado o tamanho e o tempo para a duração da gota de mercúrio, a válvula solenóide abre e fecha rapidamente após a gota atingir o tamanho escolhido, ocorre o registro do polarograma, o martelo é acionado a seguir, no tempo pré-determinado, golpeando o capilar e derrubando a gota. Logo em seguida, uma nova gota é formada, repetindo-se o ciclo sucessivamente até ao final da varredura de potencial. Todo o conjunto de operações, envolvendo formação da gota, tempo de duração da gota, varredura de potencial, medição da corrente e registro do polarograma/voltamograma é feito de maneira sincronizada e automática, em razão dos recursos eletrônicos presentes nos polarógrafos.

O eletrodo de mercúrio também pode ser usado na forma de filme de mercúrio. Neste caso, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como de platina ou carbono vítreo.

A atuação do eletrodo de mercúrio é marcadamente na região catódica, em potenciais que podem variar de +0,3 V a -2,3 V versus ECS, dependendo do meio utilizado. Esta região de potencial é onde ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de grande número de espécies orgânicas, daí a sua importância. No modo gotejante, ele é um eletrodo de superfície renovável, evitando problemas de contaminações superficiais [4].

Entre os eletrodos sólidos o de platina é um dos mais importantes. Ele atua na região de potencial de cerca de +1,1V a -0,5 V versus ECS, dependendo do eletrólito suporte utilizado. É útil na região anódica, onde o eletrodo de mercúrio não atua. Outro eletrodo sólido útil na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de +1,5 a -0,8 V versus ECS. Muito usados na região anódica são os eletrodos de carbono, principalmente o de carbono vítreo, que atua no intervalo de +1,5 V a -1,1 V vs. ECS, dependendo do meio utilizado.

Embora diversos eletrodos sólidos possam ser usados em parte da região catódica, todos têm desempenho inferior ao eletrodo de mercúrio, devido principalmente às suas propriedades envolvendo a renovação superficial e formação de amálgamas com vários metais.

Mais recentemente, têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos quimicamente modificados e os ultramicroeletrodos. Embora em boa parte ainda estejam em estágio de pesquisa, apresentam um grande potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica [99].

2.7 O MÁXIMO POLAROGRÁFICO

O máximo polarográfico é um fenômeno que ocorre durante o registro do polarograma devido a turbulências envolvendo a gota de mercúrio e a camada de difusão adjacente a ela. No início do platô da onda polarográfica a corrente de difusão fica maior do que deveria, voltando após mais alguns milivolts de varredura ao nível normal, governada pelo processo de difusão. Esse máximo interfere na análise polarográfica pela distorção da forma da onda, o que dificulta a determinação de sua altura (corrente de difusão, i_d). Na maior

parte das vezes ele tem uma forma aguda, como mostrado na figura 2.3, e é chamado de máximo de primeira ordem.

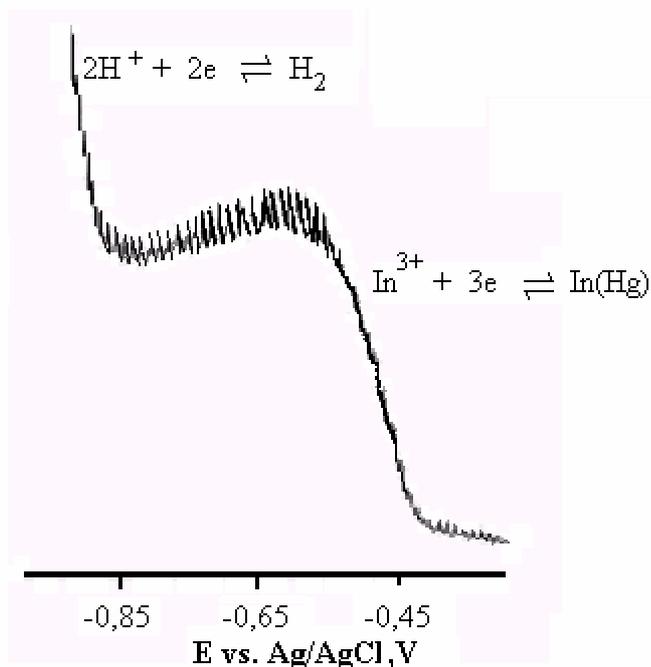


Figura 2.3 - Polarograma DC de uma solução de In(III) mostrando um máximo polarográfico de primeira ordem.

Geralmente esse máximo é explicado em termos de uma não uniformidade do campo elétrico devido à geometria da gota de mercúrio, ou seja, a densidade de corrente estaria desigualmente distribuída na gota, sendo maior na parte da gota que está presa ao capilar do que no fundo da gota. Isto faria com que a camada de difusão se deslocasse na superfície da gota de mercúrio, aumentando momentaneamente a quantidade de partículas que reagiriam no eletrodo e conseqüentemente a corrente medida nessa parte do polarograma. Após essa quantidade de partículas extras reagirem, ela se reduziria à quantidade governada pela difusão e a corrente se normalizaria.

A maneira prática de evitar a formação de máximos é utilizar os chamados supressores de máximo, que são substâncias tenso-ativas. As moléculas dessas substâncias são adsorvidas junto à superfície da gota de mercúrio formando um filme protetor, o que impediria o deslizamento da camada de difusão. O supressor mais comum é a gelatina, que é utilizada em uma concentração variando de 10^{-3} a $10^{-4}\%$ (m/v). Outros supressores comuns

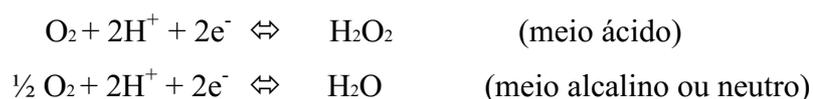
são o vermelho de metila e o Triton[®]X-100, sempre usados em baixas concentrações para não isolarem a superfície do eletrodo devido à espessura do filme de adsorção [4, 22].

Em alguns casos, o máximo polarográfico tem a forma arredondada e ocorre em soluções de eletrólitos concentradas (a partir de 0,1 mol L⁻¹). Esse tipo de máximo é chamado de máximo de segunda ordem e é atribuído a processos convectivos que ocorrem no interior da gota de mercúrio, causados pela movimentação daquele metal. Esse fenômeno, portanto, não ocorre na solução em contato com o EGM, mas no interior do próprio eletrodo. O uso de supressores de máximos também elimina esses máximos.

Fenômenos de adsorção também podem produzir máximos polarográficos. Nesse caso o máximo é chamado máximo de terceira ordem. Ele ocorre em razão da adsorção de substâncias que apresentam propriedades superfície-ativas. Na região do polarograma, cujo potencial a adsorção ocorre, há um aumento da corrente de modo semelhante aos casos anteriores.

2.8 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

O oxigênio (O₂) é capaz de se dissolver em soluções aquosas em concentrações da ordem de milimoles e acaba interferindo nos resultados de medição polarográfica. Além disso, o produto da redução do oxigênio, em soluções não tamponadas, pode mudar o pH da solução e esta mudança no pH pode interferir com a reação desejada, causando a precipitação de substâncias eletroativas na superfície do eletrodo ou deslocando potenciais da redução. É assim essencial remover imediatamente o oxigênio dissolvido antes da análise ser efetuada. Quando se trabalha na região catódica, como é o caso da polarografia, há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções [28]. Isto porque o O₂ é eletroativo e produz duas ondas polarográficas nessa região, uma com potencial de meia onda, E_{1/2}, ao redor de -0,05 V versus ECS e a outra com E_{1/2} ao redor de -1,0 V versus ECS. A primeira onda catódica é devido às reações:



A segunda onda catódica ($E_{1/2} \sim -1,0$ V vs. ECS) é devido às reações:



Como consequência, na região catódica, quando se faz uma medição polarográfica ou voltamétrica, na presença de O_2 , a corrente residual será alta, e vai mascarar a corrente produzida pela espécie eletroativa. Para evitar a superposição das correntes faradáicas e efeitos químicos resultantes dos processos de oxidação do oxigênio, promove-se a expulsão do oxigênio dissolvido mediante o borbulhamento de um gás eletroquimicamente inerte através da solução. O gás que é borbulhado na solução durante alguns minutos, desloca o O_2 da solução e fica dissolvido em seu lugar. Como ele é eletroquimicamente inerte nesse intervalo de potencial (região catódica considerada acima) não produzirá nenhuma corrente polarográfica ou voltamétrica. Os gases mais usados para esse fim são: nitrogênio (N_2), argônio (Ar), neônio (Ne) e hélio (He). O nitrogênio é o mais usado por ser mais barato e poder ser facilmente obtido com pureza alta em relação à presença do oxigênio [4, 28]. Quando isto não ocorre, podem ser usados frascos lavadores de gás intercalados entre o cilindro de N_2 e a célula voltamétrica. Os frascos contêm redutores que removem o O_2 , purificando assim o nitrogênio que será borbulhado na solução a ser analisada. A forma mais utilizada de remoção de oxigênio dissolvido no nitrogênio é a passagem do gás impuro por uma solução redutora de cloreto de vanádio, seguida por uma solução de água destilada, antes da célula eletroquímica. A coloração da solução redutora deve ser observada ao longo do tempo, pois esta deverá ter uma coloração lilás. Quando esta estiver com coloração verde ou azulada (figura 2.4), deverá ser renovada.



Figura 2.4 – Solução redutora de vanádio a ser renovada.

Após a solução ter sido purgada com o gás inerte, ficando isenta de O_2 , uma corrente do gás inerte flui continuamente sobre a amostra, impedindo a reabsorção de O_2 durante os estágios de eletrodeposição e dissolução.

2.9 ELETRÓLITO SUPORTE

Um eletrólito suporte deve ser inerte, favorecendo a condução da corrente através da solução no meio eletrolítico, reduzindo as forças eletrostáticas entre as espécies eletroativas e, como consequência, eliminando a força de migração. O eletrólito suporte diminui a resistência da célula a um valor tão baixo que a queda ôhmica (iR) através da solução se torna desprezível. A tabela 2.1, mostrou os eletrólitos suportes mais comumente utilizados nas determinações polarográficas.

As soluções, nas análises polarográficas inorgânicas, devem conter um eletrólito apropriado em concentrações entre $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, devendo ter concentração entre 50 a 100 vezes a concentração do analito, caso contrário, a substância eletroativa seria envolvida por um ambiente altamente carregado e efetivamente blindado por cargas sobre o eletrodo [71].

A natureza do eletrólito pode ocasionar uma redistribuição favorável dos potenciais de pico das espécies eletroativas presentes. A escolha do eletrólito suporte é, freqüentemente, um recurso para resolver problemas de interferência.

A complexação de um íon metálico desloca o potencial de meia onda para um valor mais negativo. Nas reduções polarográficas, são muito usados, como eletrólitos suportes com ação complexante, hidróxidos alcalinos, hidróxidos de amônio, cianetos, oxalatos e citratos [71].

2.10 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

As técnicas voltamétricas de pulso, são baseadas na cromoamperometria, ou seja, na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado potencial. As características da corrente medida estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com o degrau de potencial que é aplicado no eletrodo para promover o processo faradaico.

Nas técnicas de pulso, a perturbação do potencial do eletrodo não é uma função linear do tempo do experimento, sendo que a sistemática para a variação de potencial segue uma seqüência de pulsos de potenciais, cujas respostas de corrente obtidas dependem de como estes pulsos são aplicados [99]. Exatamente a diferença na maneira de aplicar os pulsos de potencial é que define as características básicas de cada uma destas técnicas.

2.10.1 Voltametria clássica

Na voltametria clássica ou convencional, o potencial aplicado varia linearmente com o tempo, através do eletrodo de mercúrio gotejante versus. eletrodo de referência, imersos em uma solução que contém a espécie. A corrente elétrica que circula entre os eletrodos, como consequência da transferência de elétrons entre o eletrodo e os componentes da solução, é registrada em função do potencial aplicado. O resultado da curva corrente-voltagem é chamado de polarograma [71].

O uso desta técnica com EGM é limitada à determinação de amostras cujas concentrações sejam maiores do que 10^{-5} mol L⁻¹ [71]. A análise de traços exige determinação de concentrações da ordem de até 10^{-12} mol L⁻¹, ou mesmo menor [4].

Uma das principais limitações da polarografia/voltametria clássica em relação à sensibilidade é a chamada corrente capacitiva, que é uma das principais componentes da corrente residual, mostrada nos polarogramas da figura 2.1 e da figura 2.5. O valor da corrente faradáica residual (I_f) diminui mais lentamente que o da corrente capacitiva (I_c), permitindo uma medição discriminatória entre elas.

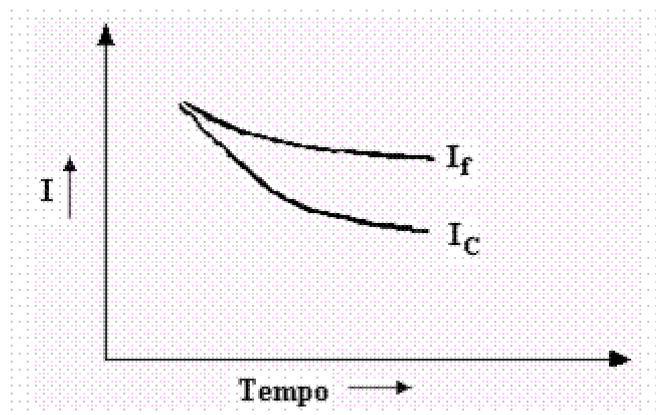


Figura 2.5 - Variação da corrente em função do tempo.

A corrente capacitiva surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado a um eletrodo, ele adquire uma carga semelhante a um condensador, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como em voltametria é usada a varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado o eletrodo apresentará esse carregamento e descarregamento da dupla camada, desenvolvendo uma corrente, que, por esta razão, é chamada de corrente capacitiva ou de condensador. A outra componente da corrente residual é uma corrente do tipo faradáica, que ocorre devido a impurezas presentes no eletrólito suporte, em outros reagentes utilizados e ao oxigênio dissolvido. Essa corrente pode ser reduzida ou mesmo eliminada usando reagentes mais puros e removendo o oxigênio pelo procedimento descrito.

Assim, a principal componente da corrente residual que limita a sensibilidade é a corrente capacitiva. Então a pesquisa científica foi direcionada na busca de reduzir essa corrente para que a sensibilidade da técnica pudesse ser melhorada. Portanto, o baixo limite de detecção da polarografia clássica fica definido pela corrente faradáica, isto é, a corrente devido à reação no eletrodo da substância a ser determinada, que é da mesma ordem ou menor do que a corrente capacitiva quando a sua concentração atinge valores da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol L^{-1} , não sendo mais possível distingui-la da corrente de fundo. Desse modo, a discriminação dessas correntes permite melhorar a sensibilidade da técnica.

2. 10. 2 Voltametria de corrente contínua amostrada

A voltametria de corrente contínua amostrada é uma simples modificação da técnica voltamétrica clássica incorporada a instrumentos mais modernos. Esta técnica envolve medição de corrente somente num período próximo ao final do tempo de cada gota de mercúrio. Um martelo mecânico é usado para desprender a gota, depois de um intervalo de tempo altamente reprodutível de 0,5 a 5 segundos [71, 98]. Como na voltametria clássica, a voltagem aplicada aumenta linearmente com o tempo, da ordem de 5 mV s^{-1} . A corrente é amostrada por um período de 5 a 20 ms antes da gota cair, minimizando o efeito da corrente capacitiva e resultando em um limite de detecção de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A vantagem da corrente amostrada é a redução substancial das grandes flutuações da corrente, devido ao contínuo crescimento e queda da gota que ocorrem com o EGM [98]. Como foi verificado que a corrente capacitiva cai mais rapidamente do que a faradáica em função do tempo, fazendo-se a medição nos últimos milissegundos da duração da gota, a corrente faradáica será discriminada da capacitiva como mostrado na figura 2.5.

A figura 2.6 mostra dois polarogramas de um mesmo analito. A figura 2.6a apresenta o polarograma obtido ao usar a técnica clássica; enquanto a figura 2.6b o voltamograma para a polarografia amostrada. Conforme pode ser visto para DC amostrada, não há os "dentes de serra" apresentados nos polarogramas da figura 2.1 e da figura 2.6a, mas uma linha registrada em "saltos" ou "degraus". Entretanto, a forma desse novo polarograma é a mesma dos polarogramas das figura 2.1 e 2.6a, ou seja, em forma de onda. Os saltos verificados para o registro da corrente em um registrador analógico se deve à conveniência de utilizar a rampa de potencial aplicado em etapas, ou seja, sincronizando a velocidade de varredura com o tempo de duração da gota. Porém, as melhorias obtidas não trouxeram de fato benefícios significativos à técnica voltamétrica em termos de sensibilidade. Rigorosamente falando, é possível trabalhar apenas em concentrações da ordem de 10^{-4} a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e melhorar um pouco a resolução, ou seja, a diferença de potenciais de meia onda entre duas substâncias adjacentes pode ser um pouco menor que na polarografia de corrente contínua clássica de modo que possam ser determinadas simultaneamente, uma vez que os polarogramas ficam melhor definidos sem "os dentes de serra" da técnica clássica.

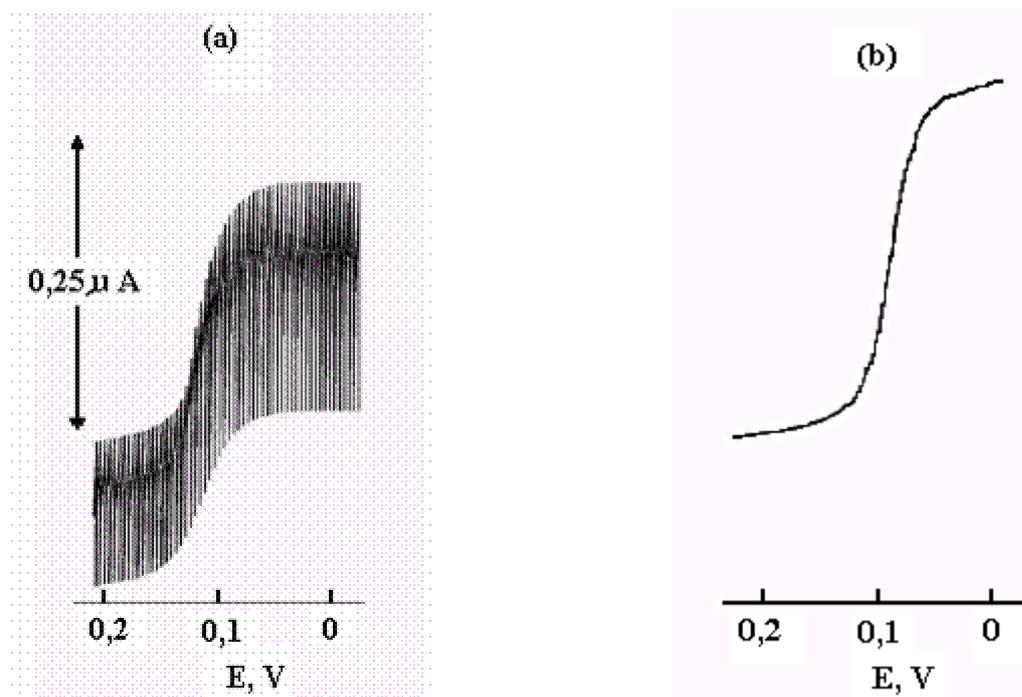


Figura 2.6 - Comparação de um polarograma obtido com a técnica de polarografia DC clássica (a) e polarografia DC amostrada (b).

2.10.3 Voltametria de pulso diferencial

Uma melhoria instrumental considerável na discriminação da corrente faradáica da capacitiva viria a ser conquistada com o desenvolvimento das técnicas de pulso, principalmente a de pulso diferencial. Neste caso, a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial sejam realizados em intervalos de tempo muito pequenos.

Na polarografia de pulso diferencial, a programação de potencial é feita aplicando um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial linearmente crescente, em instrumentos analógicos, e cada etapa de aplicação do pulso é definida pela varredura de potencial e tempo de gota utilizados. O pulso aplicado é de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é imposto durante 50 a 60 ms perto do final da vida da gota, quando o crescimento da gota de mercúrio já cessou, como mostrado na figura 2.7a. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms cada um [4, 97], o primeiro intervalo imediatamente antes da aplicação do pulso (S_1) e o segundo próximo do final do tempo de vida da gota (S_2). O valor final da corrente é a diferença entre esses dois valores medidos.

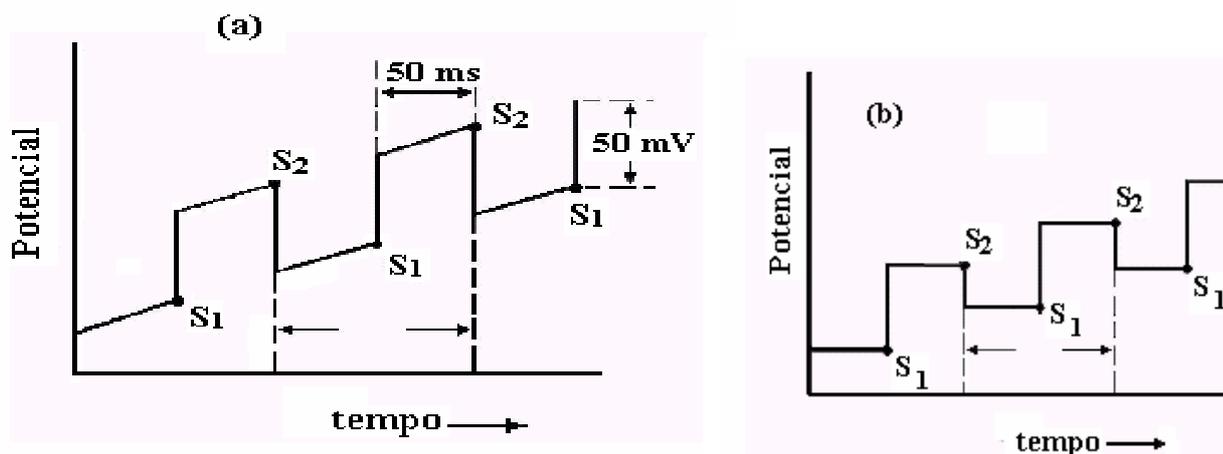


Figura 2.7 - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em polarografia de pulso diferencial. (a) instrumentos analógicos; (b) instrumentos digitais.

Dessa maneira, a corrente capacitiva é compensada, pois os seus valores nos dois pontos onde a corrente é amostrada são muito próximos. Os valores das duas correntes estão separados de dois valores de potenciais por cerca de 50 a 100 mV (que na verdade é o valor da amplitude do pulso superposto). A figura 2.7b mostra a programação de potencial referente a uma instrumentação digital, onde os pulsos de potencial são superpostos em uma rampa de potencial em forma de degraus diferentemente de uma rampa de potencial linearmente crescente, como no caso de instrumentação analógica, mas a amostragem de corrente segue o mesmo esquema da instrumentação analógica. A diferença de correntes amostradas em (S₁) e em (S₂) será maior ao redor do potencial de meia onda, onde uma pequena variação de potencial produzirá uma grande variação de corrente. A diferença dessas correntes aumentará até atingir um valor máximo próximo do valor de potencial correspondente ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$) da polarografia clássica. Após este ponto, a diferença dos valores de corrente diminuirá, voltando ao valor da corrente residual e o polarograma terá uma forma de pico conforme pode ser visto na figura 2.8.

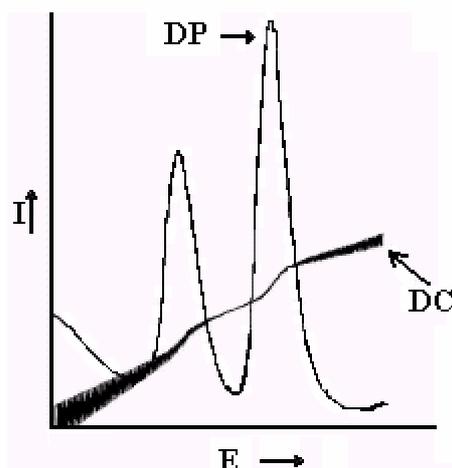


Figura 2.8 - Comparação entre polarogramas de corrente contínua (DC) e de pulso diferencial (DP) para espécies em concentração próxima ao limite de detecção para a polarografia DC.

Na figura 2.8, os picos de pulso diferencial registrados são oriundos de aparelhagem analógica e o pico da figura 2.9 é de aparelhagem digital. Conforme está mostrado na figura 2.9, o potencial correspondente ao ponto máximo do pico é chamado de potencial de pico, E_p , e serve para identificar a espécie eletroativa, como no caso do $E_{1/2}$ da polarografia de corrente contínua. O valor da corrente correspondente ao E_p é chamado de corrente de pico, I_p , que como no caso da corrente de difusão, I_d , da polarografia clássica, é proporcional à concentração da espécie eletroativa, permitindo a sua determinação quantitativa. Para medir a altura do pico e determinar I_p , é traçada uma reta tangenciando a base do pico (figura 2.9). A seguir, é medida a altura a partir do ponto máximo do pico até a reta tangente à base, perpendicularmente ao eixo x e paralelamente ao eixo y. Essa altura, medida em unidades de corrente é I_p , conforme está mostrado na figura 2.9.

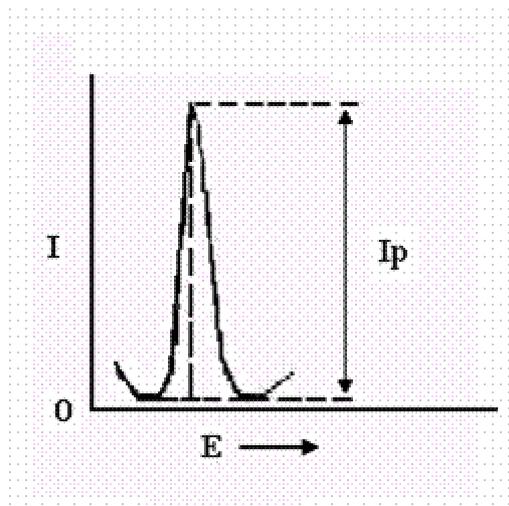


Figura 2.9 - Polarograma de pulso diferencial registrado em equipamento digital.

Em razão da corrente capacitiva ser compensada, ao registrar as diferenças de corrente, a sensibilidade da técnica de pulso diferencial ultrapassa significativamente à da polarografia clássica ou de corrente amostrada, sendo atingidos limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. No polarograma da figura 2.8, as duas técnicas podem ser visualizadas em termos da sensibilidade. As duas espécies eletroativas apresentam polarogramas de corrente contínua em concentrações próximas ao limite de detecção e a técnica de pulso diferencial mostra os polarogramas nessas mesmas condições. Naquela figura, podem ser claramente vistas as vantagens da polarografia de pulso diferencial frente à de corrente contínua quanto à sensibilidade.

A resolução da técnica também é melhorada. Na polarografia de corrente contínua direta, para determinar duas substâncias eletroativas simultaneamente, elas precisam apresentar uma diferença de potenciais de meia onda de pelo menos 200 mV. Já na polarografia de pulso diferencial, uma diferença entre os potenciais de pico (E_p) de apenas 50 a 100 mV poderá ser suficiente para a determinação simultânea.

Antes de realizar uma análise, a escolha de determinados parâmetros precisa ser feita. Um deles, na técnica de pulso diferencial, é o valor da amplitude do pulso a ser usado. Geralmente, é escolhido um valor entre 10 e 100 mV. Valores típicos são de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons [4, 97]. A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na equação desenvolvida por Parry e Osteryoung, para um processo termodinâmico totalmente reversível e controlado por difusão:

$$I_p = [(n^2 F^2 A C) / (4RT)] [D/\pi t]^{1/2} \Delta E \quad (2.14)$$

onde I_p é a corrente de pico, ΔE é a amplitude de pulso, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, F é a corrente de faraday, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons, π é o número pi, 3,1416..., t , o tempo de duração do pulso, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Desta equação, pode ser visto que I_p é proporcional à concentração da espécie eletroativa e também à amplitude do pulso. Aumentando a amplitude do pulso aumenta o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade. Entretanto, um aumento da amplitude provoca um aumento na largura do pico, reduzindo a resolução. Dois picos adjacentes não podem ser resolvidos, a menos que a amplitude do pulso seja bem menor do que a separação entre os dois potenciais de pico. A escolha da amplitude deve ter relação com o aumento da sensibilidade e a perda de resolução. É recomendado usar, de um modo geral, os valores típicos de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons, como já mencionado anteriormente. Para cada valor de amplitude de pulso, será registrado um polarograma. O que apresentar um pico melhor definido e com maior valor de I_p , indicará a amplitude a ser escolhida. Quando a determinação de mais de uma espécie estiver envolvida, será considerada a amplitude que fornecer um compromisso entre a maior corrente de pico obtida, ou seja, que permite maior sensibilidade e a melhor separação entre eles que é aquela que permite uma maior resolução.

Outro parâmetro importante a ser escolhido, é a velocidade de varredura. No caso do pulso diferencial, o valor máximo que deve ser usado é de 10 mV s^{-1} , sendo que o valor típico é de 5 mV s^{-1} . Se forem usadas velocidades de varreduras maiores que 10 mV s^{-1} , as etapas de potencial serão muito longas e elas até mesmo poderão deixar de detectar o pico, dependendo dessa velocidade. Nesses casos, haveria, portanto uma perda de resolução, de modo que ou não haverá registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos ou os picos poderão não ser registrados.

2.10.4 Voltametria de onda quadrada

A polarografia/voltametria de pulso diferencial ainda é a técnica mais usada para fins analíticos, devido às vantagens apresentadas em relação à detectabilidade e à resolução frente as técnicas de corrente contínua [71]. Porém uma técnica muito conveniente, do ponto de vista analítico, que tem sido incorporada em diversos equipamentos comerciais, é

a voltametria de onda quadrada de varredura rápida. Ainda que a voltametria de onda quadrada tenha surgido em 1957, devido aos estudos de Baker, a utilização da técnica era limitada pela tecnologia eletrônica. Com os progressos da tecnologia analógica e digital, ela passou a ser incorporada nos polarógrafos a partir dos anos 80, principalmente na sua forma de varredura rápida. Nessa forma, ela é também chamada de voltametria de onda quadrada de Osteryoung, atribuída ao nome do pesquisador americano que a desenvolveu [99].

Esta técnica pode ser usada para realizar experimentos de um modo bem mais rápido do que usando a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorrem compensações da corrente capacitiva. Um experimento típico, que requer cerca de três minutos para ser feito pela polarografia de pulso diferencial pode ser feito em segundos pela voltametria de onda quadrada [4].

A programação de potencial usada na voltametria de onda quadrada pode ser vista na figura 2.10. Uma onda quadrada simétrica (curva **b** da figura 2.10) é superposta sobre uma rampa de potencial em forma de degraus (curva **a** da figura 2.10) de tal forma que o pulso direto da onda quadrada coincida com o início do degrau da rampa (curva **c** da figura 2.10). O pulso reverso da onda quadrada, por sua vez, coincide com a metade da etapa da rampa em degraus. Os parâmetros tempo e potencial aplicado são mostrados na figura 2.11. A frequência da onda quadrada em Hz é $1/\tau$. E_{sw} é a amplitude do pulso de onda quadrada em mV, onde $2E_{sw}$ é a amplitude pico a pico (amplitude do pico direto ao reverso).

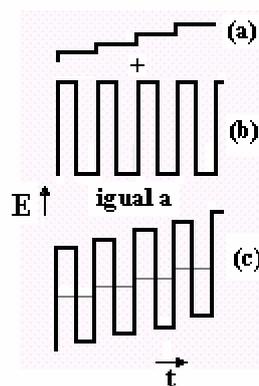


Figura 2.10 - Seqüência potencial versus tempo (E vs. t), usada em voltametria de onda quadrada.

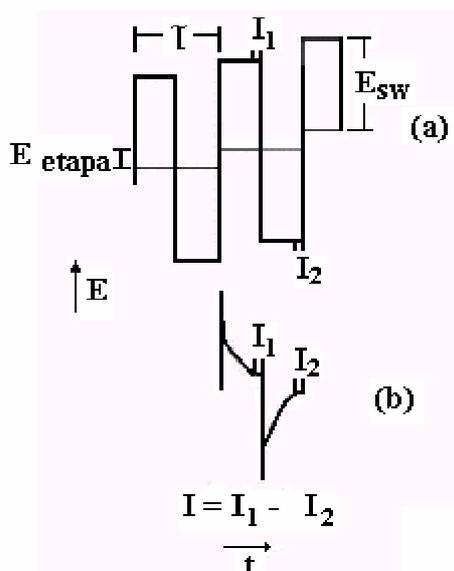


Figura 2.11 – Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada.

Na Figura 2.11, τ é o tempo de um ciclo de onda quadrada, E_{sw} a amplitude de pulso da onda quadrada em mV, E_{etapa} é o potencial em mV da etapa de rampa de potencial em degraus.

A velocidade de varredura v , para um experimento de voltametria de onda quadrada, pode ser calculada pela equação:

$$v = E_{etapa} / \tau \quad (2.15)$$

Por exemplo, se for usado um potencial de etapa (E_{etapa}) de 2 mV e τ de 0,01 s (correspondente à frequência de 100 Hz), a velocidade de varredura será de 200 mV s^{-1} , que é consideravelmente maior que a de 1 até 10 mV s^{-1} da técnica de pulso diferencial.

A medida de corrente, na voltametria de onda quadrada, é feita amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso [71, 4]. A técnica discrimina a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida do que a corrente faradáica e fazendo a amostragem da corrente perto do final da duração do pulso, como no caso da técnica de pulso diferencial. A diferença da corrente entre as duas amostragens é registrada em função do potencial da rampa em degraus. De modo semelhante à técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos para processos faradáicos, cuja altura é proporcional à concentração da espécie eletroativa.

Devido às rápidas velocidades de varredura usadas na onda quadrada, um voltamograma inteiro é registrado em uma única gota de mercúrio. Os primeiros experimentos em onda quadrada eram limitados ao eletrodo gotejante de mercúrio. Neste eletrodo o mercúrio flui constantemente, mudando a sua área superficial na medida em que a gota é formada. A mudança da área superficial produz inclinações na linha de base da rampa de potencial e torna a interpretação dos dados experimentais mais complexa. Na voltametria de onda quadrada moderna é usado o eletrodo de mercúrio no modo estático. Neste eletrodo, a gota é formada rapidamente de tal modo que ela permanece com tamanho constante durante todo o tempo despendido para a medida experimental, não apresentando os problemas de área superficial que ocorrem com o eletrodo gotejante de mercúrio.

Quanto às frequências usadas em voltametria de onda quadrada, elas encontram-se tipicamente na região de 1 a 120 Hz. Dentro desta faixa de frequências, as medidas podem ser feitas com velocidades cem vezes maiores ou mais que nas técnicas de pulso.

Do ponto de vista prático, a maior vantagem da voltametria do onda quadrada é a possibilidade de obter correntes de pico bem definidas, em experimentos executados em alta velocidade de varredura, melhorando, assim, a sensibilidade da técnica. Além disto, por se tratar de uma técnica de pulso, a corrente faradáica pode ser amostrada em um intervalo de tempo adequado para que a contribuição da corrente capacitiva seja minimizada [71, 4, 99].

Quando é considerada a utilização do EGM, a maior vantagem desta técnica é a possibilidade de promover uma varredura completa do potencial durante o tempo de vida de uma única gota de mercúrio, reduzindo consideravelmente o tempo necessário à realização do experimento, comparado com as técnicas eletroanalíticas tradicionais e a manipulação do mercúrio dispensado após o experimento [97].

Uma outra vantagem apresentada, é a redução no ruído de fundo por meio de varreduras repetitivas. Além disso, ainda é possível, pela observação dos sinais das varreduras direta e inversa, se obter as informações análogas àquelas obtidas utilizando-se a voltametria contínua, porém com uma sensibilidade maior devido à minimização da contribuição da corrente capacitiva [4].

A velocidade efetiva para uma análise por onda quadrada é dada em função do incremento de varredura de potencial e pela frequência de aplicação dos pulsos de potencial. Sendo assim, tempos experimentais muito curtos podem ser obtidos utilizando frequências moderadas, de maneira que os dados obtidos possam oferecer informações sobre a cinética do

processo eletródico, já que habitualmente são sugeridas velocidades de 2 V s^{-1} para estudos cinéticos, o que é facilmente obtido com a utilização da voltametria de onda quadrada.

2.10.5 Voltametria de múltipla onda quadrada

A voltametria de múltipla onda quadrada é um aperfeiçoamento da voltametria de onda quadrada. Nesta, um par de pulsos de potencial com sinais opostos é aplicado em cada degrau de potencial. Já na múltipla, múltiplos de potencial com amplitude constante são aplicados em um mesmo degrau, promovendo uma melhoria significativa na resposta de corrente e na relação resposta/ruído. Neste caso, as respostas de corrente-potencial são produzidas em tempos muito curtos, a partir da soma das cargas medidas durante cada semi-período em um mesmo degrau da escada de potencial versus o potencial do degrau.

A voltametria de múltipla onda quadrada complementa a de onda quadrada simples e pode ser utilizada com sucesso na análise eletroanalítica direta de baixas concentrações, quando as técnicas de pré-concentração não são muito indicadas [99].

2.10.6 Voltametria de redissolução

O desenvolvimento das técnicas voltamétricas de pulso diferencial e onda quadrada permitiram chegar a determinações analíticas da ordem de 10^{-7} a $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto, na moderna análise de traços é necessário chegar a limites abaixo de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, o que não se consegue apenas utilizando medidas voltamétricas usuais [71]. Essas medidas, também chamadas de medidas polarográficas diretas, são afetadas pela chamada corrente residual. Essa corrente, comentada anteriormente ao tratar do desenvolvimento das técnicas de pulso e de onda quadrada, apresenta dois componentes: o faradáico e o capacitivo. O componente faradáico, devido a impurezas e oxigênio dissolvido pode ser minimizado pelo uso de reagentes puros e desaerando-se a solução. O componente capacitivo é minimizado pela forma de amostragem da corrente. A questão aqui é que essa amostragem de fato não zera a corrente capacitiva, apenas a minimiza. Assim, quando a concentração atinge valores da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ surge em um problema semelhante àquele que havia na polarografia clássica: a corrente faradáica torna-se muito baixa e fica encoberta pela corrente residual sendo atingido o limite da técnica [4, 99].

Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradáica possa aumentar, suplantando a residual, e chegar a limites de detecção inferiores a 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹. Na análise voltamétrica, a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

Importantes avanços ocorreram nos últimos 25 anos, na aplicação da voltametria por redissolução, para medir o teor de metais traço em ambientes marinhos. A atratividade desta técnica está em seu limite de detecção extremamente baixo, cerca de 10^{-10} a 10^{-12} mol L⁻¹, sua aplicabilidade a multi-elementos e especiação.

2.10.7 Voltametria de redissolução anódica

Uma das técnicas que utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA), ou voltametria de *stripping* anódico, muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de mercúrio através da eletrólise de soluções de seus íons.

Nesta técnica, a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma etapa de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada.

Muitas aplicações desta técnica têm sido descritas e têm sido aplicadas com sucesso para determinação de metais traço em águas naturais, estuarinas e oceânicas [22, 25].

Como exemplo, pode ser citada a determinação de íons cobre. Inicialmente, o potencial do eletrodo é ajustado a um valor suficientemente negativo para reduzir os íons cobre a cobre metálico, o qual é eletrodepositado sobre o eletrodo. A eletrólise é feita por um tempo suficiente e sob agitação constante para concentrar o cobre na superfície do eletrodo, a partir de um volume relativamente grande da solução sobre um volume muito menor do eletrodo, devido à pequena superfície necessária ao eletrodo de trabalho. A seguir, a solução permanece em repouso por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio. Na etapa seguinte, ocorre a varredura de potencial para valores mais positivos (anódicos), e o cobre é redissolvido retornando à solução, devido à sua oxidação. Ao ocorrer a oxidação do cobre a corrente variará, e como no caso da redução, haverá a formação de um pico com o valor de E_p

anódico praticamente igual ao do E_p catódico para um sistema reversível. A corrente de pico obtida (i_p) é proporcional à concentração do cobre, sendo um sinal analítico correspondente a uma concentração que estaria abaixo do limite de detecção na medida voltamétrica/polarográfica direta. A pré-concentração faz com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu volume minúsculo, seja muito maior que na solução, gerando um sinal analítico bem maior relativamente à concentração presente na solução, justificando o aumento da sensibilidade da técnica. As três etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica serão discutidas a seguir e estão esquematicamente representadas na figura 2.12.

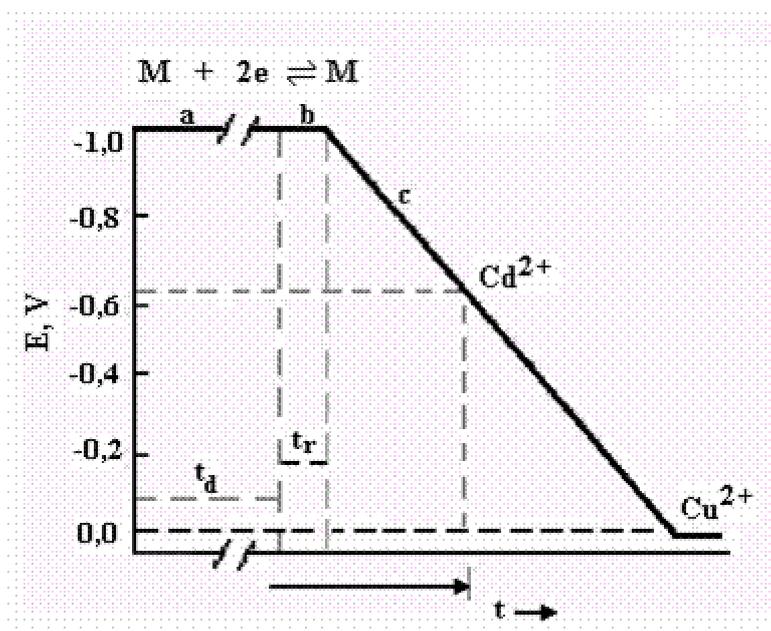


Figura 2.12 - Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica.

Na figura 2.12, a programação está apresentada no trecho a correspondendo à aplicação do potencial de deposição (E_d) ao longo do tempo de deposição (t_d), para Cd^{2+} e Cu^{2+} . O tempo de repouso (t_r) está representado no trecho b, enquanto a etapa de redissolução é mostrada no trecho c.

- **Etapas de deposição**

Esta etapa principia por escolher o eletrodo de trabalho mais adequado. Os mais usados são os eletrodos de mercúrio de gota pendente, de mercúrio de gota estática, de filme de mercúrio e de carbono vítreo. Praticamente não há diferença entre os eletrodos de mercúrio de gota pendente e de gota estática, apenas na maneira de amostrar a corrente, nas células modernas. Os eletrodos de mercúrio são mais vantajosos na determinação de metais pesados, pois muitos deles formam amálgamas, produzindo sinais mais reprodutíveis do que os

depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos sólidos. Os eletrodos estacionários de gota de mercúrio são usados para concentrações acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e os de filme de mercúrio para concentrações abaixo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. O eletrodo de filme de mercúrio é mais sensível que o de gota, pois ele tem um volume significativamente menor, mas para concentrações acima de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ele pode formar compostos intermetálicos, o que produz interferências nas determinações [4].

Uma vez escolhido o eletrodo, a deposição é feita eletroliticamente aplicando o potencial de deposição (E_d) durante um determinado tempo (figura 2.12) enquanto a solução é agitada. O tempo de deposição (t_d) é escolhido em função da espécie eletroativa, ficando geralmente entre 30 segundos e 3 minutos. Tempos muito longos devem ser evitados, pois podem produzir sinais fora da região de proporcionalidade entre a corrente e a concentração.

A agitação faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual à do resto da solução, permitindo um depósito maior do metal em um dado tempo de deposição do que se o processo de transporte de massa fosse difusional. Essa agitação deve ser feita à velocidade constante e controlada com precisão.

Nesta etapa, ocorrerá então a redução do metal e conseqüentemente a sua deposição sobre a superfície do eletrodo. Para o caso de eletrodos de mercúrio é possível representar da seguinte forma:



para o caso de eletrodos sólidos:



- **Etapa de Repouso ou Tempo de Equilíbrio**

Após completar a deposição do metal, a agitação cessa e durante alguns segundos a solução permanece em repouso, para que a concentração do metal depositado homogeneize-se, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo. No eletrodo de gota de mercúrio, esse equilíbrio é atingido após a concentração do metal uniformizar-se pela sua difusão na gota, sendo necessário cerca de 15 a 20 segundos. Para o eletrodo de filme de mercúrio, este tempo é de cerca de 5 segundos, pois o volume do filme é menor do que o volume da gota [71]. O tempo correspondente a esta etapa é chamado de tempo de repouso (t_r) (figura 2.12).

- **Etapa de Redissolução**

Nesta etapa, ocorre a varredura de potencial na direção anódica e o voltamograma será registrado, obtendo o sinal analítico de acordo com a técnica voltamétrica escolhida. O metal, ou metais depositados, serão redissolvidos quando os seus potenciais de pico forem atingidos (figura 2.13).

As técnicas voltamétricas mais comuns, escolhidas nesta etapa, são a de corrente contínua, chamada aqui de voltametria de varredura linear, ou de *stripping* linear, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada. A voltametria de varredura linear é mais rápida do que a de pulso diferencial (podem ser usadas varreduras de até 1 V s^{-1}), mas não discrimina a corrente capacitiva, não sendo adequada para concentrações abaixo de $20 - 30 \mu\text{g L}^{-1}$. Abaixo de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ o pulso diferencial pode ser usado, já que é uma técnica mais sensível por discriminar a corrente capacitiva. Se a voltametria de onda quadrada de varredura rápida estiver disponível, ela pode ser usada pois reúne as vantagens do pulso diferencial e da de varredura linear, resultando em varreduras rápidas com alta sensibilidade [22, 25].

A voltametria de varredura linear é conveniente para a análise de traços, porém é praticamente restrita a metais que apresentam solubilidade no mercúrio, sendo aplicável à cerca de 30 elementos. Ela pode também ser aplicada a alguns compostos iônicos e a algumas substâncias orgânicas, que formam compostos pouco solúveis com o mercúrio e ficam depositados junto à superfície do eletrodo. Nestes últimos dois casos, a voltametria de redissolução é normalmente usada com varreduras catódicas, ou seja, no modo de voltametria de redissolução catódica ou de *stripping* catódico, uma vez que as espécies acumuladas no eletrodo sofrerão redução.

Quanto aos metais, somente alguns poucos podem ser determinados pela voltametria de redissolução catódica, tais como manganês e chumbo. Eles são determinados na forma de seus óxidos depositados na superfície de eletrodos sólidos, como de carbono ou platina.

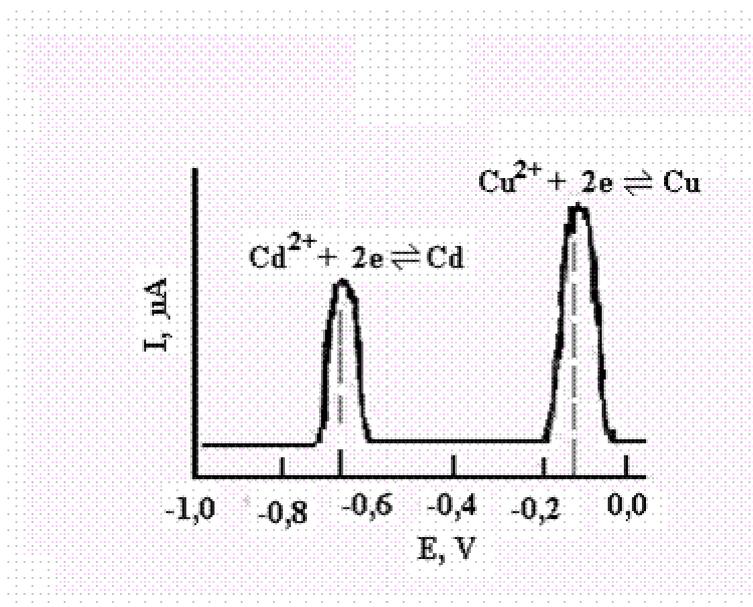


Figura 2.13 - Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa de redissolução para Cd^{2+} e Cu^{2+} .

2.10.8 Voltametria adsortiva por redissolução

As limitações apresentadas pela voltametria de ASV e CSV podem ser removidas através da técnica voltamétrica chamada de voltametria adsortiva por redissolução. Esta técnica foi desenvolvida mais recentemente, tendo em vista justamente superar os limites impostos pela voltametria de *stripping* anódico e da voltametria de *stripping* catódico e ampliar o uso da voltametria em análise de traços.

A voltametria adsortiva de redissolução catódica é uma técnica muito sensível para analisar numerosos metais que não podem ser determinados usando procedimentos convencionais de varredura. Nesta, um ligante específico é adicionado à amostra e forma um complexo com o metal sob investigação. Um tampão é usado para controlar o pH da amostra, quando a formação do complexo é dependente do pH. A adsorção é cuidadosamente conduzida em um potencial controlado que determinará a eficiência de adsorção.

Na voltametria adsortiva, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de metais, isto é feito através de seus íons complexos. Um complexante adequado é adicionado então à solução contendo o íon metálico e o complexo formado é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Dessa maneira, a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da

voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis no mercúrio poderão ser determinados.

Devido a essas características, a técnica também é aplicável a um número ilimitado de substâncias orgânicas, bastando que elas apenas tenham propriedades superfície-ativa, para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, e que sejam, evidentemente, eletroativas.

O limite de detecção pode chegar a valores ao redor de 100 vezes menor dos que os observados na voltametria de redissolução anódica. Podem ser usados eletrodos de mercúrio, atingindo limites de detecção de até 10^{-11} a 10^{-12} mol L⁻¹, ou eletrodos sólidos, principalmente na região anódica, com limites de detecção da ordem de 10^{-8} a 10^{-10} mol L⁻¹.

As propriedades adsorptivas podem ser verificadas por voltametria cíclica, de pulso diferencial, cronocoulometria, etc. As espécies a serem adsorvidas necessitam possuir um coeficiente de adsorção maior que 10^4 cm⁻¹.

O esquema de pré-concentração utilizado na voltametria adsorptiva por redissolução, também conhecida por voltametria de *stripping* adsorptivo é análogo ao da voltametria de redissolução convencional.

2.11 APLICAÇÃO DA POLAROGRAFIA PARA DETERMINAÇÃO DOS METAIS EM ESTUDO

As técnicas voltamétricas têm gerado inúmeros estudos. Centrando a atenção na determinação voltamétrica de metais, é possível encontrar trabalhos que propõem metodologias para sua determinação em diversas matrizes, além de buscar informações que dificilmente são obtidas pelos métodos espectroscópicos, como por exemplo a especiação. Dentro deste universo, diferentes técnicas são empregadas variando o eletrólito suporte, a janela de varredura do potencial, o ligante utilizado, a solução tampão, o potencial de deposição, o tipo de eletrodo, entre outras variáveis. Em essência, cada pesquisador busca as condições que lhe permitam solucionar os problemas enfrentados.

Cobalto dissolvido foi determinado em águas oceânicas utilizando solução de dimetilgioxima como complexante, HEPES (ácido 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinaetanossulfônico) como solução tampão em presença de solução de nitrito de sódio, pela técnica de voltametria de *stripping* catódico adsorptivo (AdSV – Adsorptive Stripping Voltammetry) [47]. Para as condições propostas, o limite de detecção encontrado foi de $5,9 \cdot 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$. A interação cobalto-compostos orgânicos presentes na água do mar foi estudada [116] pela técnica de CSV, tendo usado soluções de dimetilgioxima (DMG) e nioxima (1,2-ciclohexanodiona dioxima) como complexantes e soluções de ácido bórico, HEPES ou trietanolamina (TEA) como tampões. O grau de complexação entre cobalto e ligantes orgânicos em ambiente marinho também foi avaliado [32] pela técnica CSV, utilizando solução complexante de nioxima e de solução tampão de amônia/cloreto de amônio, em presença de nitrito de sódio.

Solução de dimetilgioxima também foi utilizada para determinar o teor de níquel em amostras de água do mar [1], pela técnica de AdSV, usando solução de amônia-ácido bórico para ajustar o pH do meio. Neste mesmo trabalho, os autores comparam os resultados obtidos pelas técnicas voltamétricas e espectrometria de absorção atômica. A especiação de níquel em um estuário rico em matéria orgânica foi objeto de estudo [105], sendo a determinação do teor lábil e do teor total do metal determinado com solução de DMG, em meio tamponado por ácido bórico/amônia, pela técnica de AdSV. De forma semelhante, [62] avaliaram a distribuição, especiação e interação água-partícula de níquel em águas estuarinas altamente contaminadas.

A influência sobre os resultados que a irradiação por luz ultravioleta em amostras de águas naturais causa na determinação dos teores de níquel e cobalto foi avaliada por Bond e Luscombe, 1986 [17]. Os autores usaram a técnica AdSV, solução de DMG e solução tampão de amônia/cloreto de amônio. Condições semelhantes foram usadas [86] para determinar cobalto e níquel em amostras de efluentes líquidos oriundos de processos de reciclagem de pilhas [2] realizaram estudos de especiação de diversos metais em águas estuarinas, tais como zinco, cádmio, cobalto, cromo, cobre, níquel, molibdênio e chumbo. Para determinação da concentração de níquel e cobalto dissolvidos em amostras desses ambientes, utilizaram a técnica de CSV, soluções de DMG e HEPES, em pH 7,8. Embora a DMG seja o complexante mais usado na determinação de níquel e cobalto, outros agentes podem ser utilizados. O uso de solução de nioxima e de solução tampão de HEPES permitiu determinar simultaneamente o teor de níquel e de cobalto em amostras de água do mar, usando DPSV [31], chegando a limites de detecção de $6 \cdot 10^{-12}$ e $0,45 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ para o cobalto e níquel, respectivamente. O uso de 2-amino-ciclopentano ditiocarboxilato de amônio, como complexante, permitiu a determinação simultânea de níquel, cobalto e cádmio, em pH 6,0 ajustado por citrato de amônio [33]. Os limites de detecção foram de 11,5, 8,5 e $0,34 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ para cádmio, níquel e cobalto, respectivamente. O método proposto foi utilizado para analisar amostras de águas de rio, de subsolo e de consumo.

O teor de chumbo foi determinado por ASV [30] em amostras de água de rio usando citrato de sódio como solução tampão pH 3,9 ao mesmo tempo em que age como eletrólito suporte. Já em amostras de água do mar, o teor de chumbo dissolvido foi determinado por AdSV [113], usando alaranjado de xilenol como complexante, tendo o pH sido ajustado a 5,0 pela adição de acetato de sódio. O limite de detecção, para 180 s de deposição e usando varredura de onda quadrada, foi de $6 \cdot 10^{-6}$ g L⁻¹. Eletrodo de filme de mercúrio foi usado para determinação de chumbo e cádmio em amostras de água [38] pela técnica de *stripping* catódico, usando solução de tiocianato em pH 5,6.

A determinação de estanho, cádmio e chumbo, em amostras de água de lago, foi realizada por *stripping* anódico (ASV) [78]. Essa mesma técnica (ASV) também foi usada para determinar chumbo, cádmio e cobre em amostras de água de chuva [55], acidificando as amostras com ácido nítrico a pH 4,5; os autores determinaram, ainda, níquel e cobalto nas mesmas amostras, utilizando solução de dimetilgloxima como complexante. Foi possível [28] determinar chumbo, cádmio e cobre, em água de lagoa, por ASV, sem usar qualquer eletrólito suporte; a determinação dos mesmos metais em amostras de água do mar foi realizada com tempos de deposição tão longos quanto 30 min [108], ao mesmo tempo em que água de mar

foi usada para comparar resultados entre as técnicas de absorção atômica e ASV [82]. O uso de solução tampão de acetato de sódio possibilitou determinar os teores de Zn, Cd e Cu em amostras de água por ASV [59]. Já Vam Staden e Matoetoe, 2000 [107] determinaram cobre, chumbo, cádmio e zinco em amostras de água natural pela técnica voltamétrica de pulso diferencial por *stripping* anódico, usando solução de pirofosfato em pH 4,0 como eletrólito suporte. O teor dos mesmos metais (Zn, Cd, Pb e Cu), presentes em amostras de água de rio, foi determinado por ASV tendo solução de citrato de sódio em pH 3 como eletrólito suporte [71], enquanto estudos de especificação [63] destes metais, em amostras de água doce, utilizando a técnica voltamétrica de onda quadrada por *stripping* anódico, foram feitos com eletrodo de filme de mercúrio. A comparação de resultados para os teores de chumbo, zinco, cádmio e cobre, usando a técnica DPASV e microeletrodos de mercúrio e eletrodos convencionais de mercúrio, foram realizados por Salvatore et al., 1989 [91], para amostras de água da chuva e de água do mar. A influência da presença de surfactantes na determinação de cobre, chumbo e cádmio por ASV, usando um eletrodo de filme de mercúrio e solução tampão de acetato contendo cloreto de sódio foi avaliada [16]. Pelo uso de eletrodo de filme de mercúrio e de solução tampão de acetato de sódio, foi testada [57] a eficiência de complexação das soluções de catecol, 4-metilcatecol, 4-tercbutilcatecol e resorcinol na determinação de bismuto, chumbo, cádmio e cobre dissolvidos em água do mar, pela técnica AdSV. Os teores de manganês, cobre, chumbo, cádmio, zinco, arsênio e selênio, presentes em amostras de água foram determinados [58] simultaneamente: os cinco primeiros metais por ADPSV em solução de amônia-cloreto de amônio e os dois últimos por CSV. Ghoneim et al., 2000 [43] realizaram determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre, bismuto, selênio, zinco, manganês, níquel, cobalto e ferro em amostras de água pela técnica voltamétrica de *stripping* por pulso diferencial. Para determinação de cádmio, chumbo, cobre e bismuto, foi usada técnica ASV em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH=1) contendo cloreto de sódio 2 mol L⁻¹. A técnica CSV foi utilizada para determinação de selênio; zinco era subsequentemente determinado por ASV depois do pH ser ajustado a 4. A seguir, o pH era elevado para 8,5 por adição de solução tampão de amônia-cloreto de amônio para determinação de manganês. A determinação de níquel e cobalto ocorria na mesma solução, por AdSV após a adição de DMG. Finalmente, ferro era determinado pela mesma técnica depois da adição de 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (5-Br-PADAP). Usando a técnica voltamétrica de onda quadrada por *stripping* catódico Colombo e Van den Berg., 1997 [26], apresentam três metodologias para determinação simultânea de metais presentes em amostras de água do mar. Na primeira, os metais cobre, cádmio, níquel, chumbo, cobalto e zinco eram complexados por uma mistura de

dimetilglioxima $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e oxina (8-hidroxiquinolina) $0,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em presença de solução tampão de HEPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Na segunda, cobre, cádmio, zinco e chumbo são determinados em uma solução tamponada com solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propanediol (Tris) em $\text{pH} \simeq 8,2$ após complexação com solução de $0,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ oxina . Alternativamente, cobre, chumbo e cádmio eram determinados pela complexação com solução de oxina $0,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e, após a solução ter sido tamponada com solução de HEPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

3. METAIS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os reservatórios naturais vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, proveniente da atividade antrópica. A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública. A introdução de metais nos sistemas aquáticos ocorre naturalmente através de processos geoquímicos, do intemperismo e a contribuição atribuída à atividade humana é um reflexo de sua ampla utilização pela indústria [114].

O crescimento desenfreado de pólos urbanos está alheio às demandas que vão surgindo em função das indústrias instaladas. Estas, por sua vez, desempenham um papel importante na sociedade como geradoras de benefícios, quanto à produção de bens de consumo, impostos e empregos. Sua implantação em épocas mais remotas, não contava ainda com a aplicação dos Relatórios de Impacto Ambiental (EIA, RIMA). Atualmente, entretanto, há fiscalização para que os limites estabelecidos pela legislação [67] sejam cumpridos.

Diversos pesquisadores [19, 50] têm voltado seu interesse para a quantificação de poluição por metais pesados em bacias hidrográficas, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas. Os objetivos dos estudos são a determinação dos níveis e a identificação das possíveis fontes de poluição, bem como atribuição de tendências nas mudanças de comportamento na estruturação industrial e na implementação de tecnologias de controle da poluição. Alguns estudos vêm demonstrando a importância da análise histórica das concentrações de metais pesados em águas superficiais. Esta possibilita o modelamento de emissões e deposição nas décadas passadas, indo ao encontro de estratégias de controle [48, 111, 101].

No ambiente aquático, quatro compartimentos abióticos podem ser distinguidos: o material em suspensão, os sedimentos, as águas superficiais e as águas intersticiais. Esses quatro compartimentos possuem uma forte interação entre si. Entre o material em suspensão e os metais em solução, ocorrem os processos de adsorção/dessorção e co-precipitação. O material em suspensão e os sedimentos depositados estão interligados por meio da sedimentação e dos processos de erosão. Esses processos ocorrem após a deposição, abastecido pelas águas intersticiais que podem apresentar altas concentrações de elementos

traço, os quais, por meio de processos como a difusão, consolidação e bioturvação, são capazes de influenciar as concentrações de metais nas águas superficiais [56]. É importante destacar que *metais-traço* são os metais que ocorrem na natureza, em baixas concentrações, geralmente inferiores a ppm (mg L^{-1}).

Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram realizadas com o objetivo principal de avaliar a toxicidade de diversos metais-traço, em algumas formas de vida animal, incluindo aqueles que são considerados como essenciais para o homem e os animais. Os resultados destas pesquisas reafirmaram o conceito de que eles são necessários para as funções normais do organismo em níveis baixos de ingestão, porém, quando ingeridos em níveis mais altos, não proporcionam qualquer benefício, podendo ser altamente tóxicos [71]. Alguns metais destacam-se por sua toxidez nos meios aquáticos, como chumbo, cádmio, cromo, níquel, mercúrio e, em menor intensidade, cobre e zinco [71, 12]. O cobre, zinco e ferro, entre outros, devem estar presentes em baixas concentrações no ecossistema aquático, por serem micronutrientes; porém não é o caso de mercúrio, chumbo e cádmio por serem potencialmente tóxicos.

Os metais estão distribuídos naturalmente no ambiente pelos ciclos biogeoquímicos, ocorrendo sua bioconcentração por plantas e animais, bem como sua incorporação na cadeia alimentar. Pelo ciclo geológico, a água de chuva pode provocar a erosão do solo e das rochas, ricos em metais, transportando-os para os rios, lagos e oceanos e, finalmente, precipitando como sedimento [71]. Os metais presentes na atmosfera também podem ser absorvidos pela água de chuva, retornando ao solo e daí sendo transportados para os rios. Existem diversas fontes antropogênicas de metais no ambiente aquático, dentre elas estão as atividades industriais, lançamento de efluentes domésticos sem tratamento e águas superficiais provenientes de áreas cultivada com adubos químicos e defensivos agrícolas que são ricos em cádmio, chumbo, mercúrio e cobre [71, 12, 41, 34].

No Brasil, a ausência de medidas de controle dos rejeitos industriais, relacionados aos poluentes metálicos por via hídrica, por ignorância ou por descaso, vem tendo por consequência a contaminação de sistemas aquáticos. O não cumprimento de leis que coíbem o lançamento indiscriminado desses rejeitos no sistema hídrico e/ou o descaso por parte das lideranças industriais, vem sendo a principal causa de agressão ao ambiente, que é o lançamento de metais pesados provenientes de processos industriais [27].

Diversos estudos e pesquisas de campo, realizados em ambientes aquáticos, mostraram que grande parte dos metais tóxicos encontrados são de origem antropogênica. Esse fato foi também apresentado como resultado do estudo realizado, na obtenção das

características geoquímicas, sedimentológica e histórica da acumulação de metais traços, como chumbo e cádmio, nos sedimentos do lago de Rogoznica na Croácia. Segundo esse estudo, o chumbo e cádmio, em particular, tendem a se acumular no sedimento, onde, dependendo de condições físico-químicas, poderão formar complexos e mudar de forma ou ser translocados, através dos diversos elos da cadeia biológica [27].

Existem muitos organismos aquáticos que podem bioacumular metais pesados. Por exemplo, ostras e mexilhões podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maior que os das águas nas quais vivem [27]. O homem, como consumidor, encontra-se no final de muitas cadeias alimentares e, devido à bioacumulação, fica às vezes exposto a altas concentrações de elementos tóxicos presentes em diferentes tipos de alimentos [37].

A característica mais importante, que distingue os metais dos outros poluentes tóxicos, é que esses não são biodegradáveis, passando por um ciclo ecológico global, no qual, a água é o principal caminho e uma vez no meio ambiente, seu potencial tóxico é amplamente controlado por suas formas físico-químicas. A poluição das águas por metais pesados é um tópico de constante preocupação pelo importante papel que os recursos hídricos representam ao ser humano. Esse fato vem chamando a atenção mundial, principalmente pelo grande impacto e risco potencial que os poluentes metálicos representam no sistema aquático, notadamente pelo seu caráter acumulativo e capacidade de translação através da cadeia trófica [49]. Os metais traço presentes em ambientes costeiros têm seus ciclos biogeoquímicos complexos e abrangentes e o aumento das concentrações no meio pode resultar em desequilíbrio do ecossistema e perigo potencial para a biota, mesmo no caso dos oligoelementos indispensáveis para o metabolismo de alguns organismos [12].

De considerável interesse é a forma química na qual o metal está presente na água. Os metais-traço apresentam-se sob diferentes formas em águas naturais. Eles podem estar complexados com ligantes inorgânicos simples, como água, haletos, carbonatos, sulfatos ou por ligantes orgânicos, tais como ácido húmico e fúlvico, açúcares, aminoácidos, carboidratos e polímeros. O conhecimento da forma dos metais-traço, em tais amostras, é importante para entender sua toxicidade, biodisponibilidade e transporte. Por exemplo, a toxicidade de metais-traço para organismos aquáticos é criticamente dependente da forma química do metal [23, 66]. Medidas da concentração total do metal traço não fornecem informação sobre sua toxicidade e reatividade, porém a legislação brasileira estabelece apenas limites máximos de concentração de metais totais (fração dissolvida mais a associada às suspensões) em águas e não da sua fração dissolvida, que seria o adequado e recomendado para avaliação do ambiente em estudo.

Vários pesquisadores têm se esforçado no sentido de desenvolver esquemas de especiação das formas químicas dos elementos traços em ambientes aquáticos. Dependendo da forma química do metal, uma amostra de água com alta concentração do metal total pode, de fato, ser menos tóxica que uma outra, com concentração de metal total mais baixa. A exemplo disto, pesquisas [9, 39] mostram que o cobre iônico é mais tóxico em organismos aquáticos que o cobre complexado e, quanto mais estável é o seu complexo, mais baixa é a sua toxicidade.

A especiação é definida como a “identificação da forma específica de como qualquer metal ocorre em um meio amostrado”, sendo que o conhecimento não da concentração do metal, mas do estado em que este se encontra no ambiente, notadamente a especiação química e as reações envolvidas na transformação de espécies, é fator importante pelo qual tais poluentes afetam o ambiente aquático [56].

Leite, 2002 [56] cita o exemplo do arsênio e do cromo como sendo metais cuja toxidez dependente grandemente da sua forma química e da valência: arsina, o arsênio inorgânico trivalente e o cromo hexavalente são as espécies mais tóxicas. Mercúrio, arsênio e algumas espécies do chumbo passam por metilações ambientais, formando metil derivados altamente tóxicos.

Dos diversos processos, produtos e substratos para o enriquecimento de metais em sólidos aquáticos, alguns principais tipos podem ser distinguidos:

- a elevação do pH e do conteúdo de oxigênio promovem a formação de hidróxidos de metais, carbonatos e outros precipitados dos metais;
- em águas ricas em matéria orgânica, minerais podem ser solubilizados pela combinação de processos de complexação e redução [90].

Os principais processos que afetam a especiação dos metais são a adsorção, as reações de redox, a diluição e o equilíbrio precipitação/dissolução. O efeito da diluição provavelmente irá alterar variáveis como pH, força iônica e temperatura da descarga original, podendo afetar significativamente os valores originais no corpo d'água. Ambos, pH e condições redox, podem afetar a distribuição relativa das espécies dissolvidas do metal presente na descarga. A adsorção é influenciada pelo pH, concentração dos metais e dos ligantes. A seguinte regra prática aplica-se: geralmente, em valores de pH baixo, poucos metais são adsorvidos, enquanto com pH alto a maioria dos metais catiônicos é adsorvida (em águas naturais, a maioria dos metais está presente como cátions, com algumas exceções, como CrO_4^{2-} e AsO_4^{3-}). Desde que a maioria do carbono orgânico no corpo d'água esteja usualmente dissolvida, é esperado que complexos solúveis organo-metálico possam ser formados, e isto

pode aumentar a fração dissolvida do metal. Quando mais do que um metal adsorvido estiver presente, e os locais de adsorção estiverem limitados, a adsorção de alguns íons pode ficar limitada pela falta de substrato [56].

A especiação dos metais possui um significado especial para a biodisponibilidade biológica e toxicidade, sendo que diferentes espécies químicas do mesmo elemento podem ter efeitos biológicos completamente diferentes [68].

A seguir estão descritas características de alguns metais que serão avaliados neste trabalho.

3.2 Cádmio

O cádmio é um metal muito tóxico, que ocorre na natureza freqüentemente como sulfeto ou na forma iônica [12]. É obtido como subproduto do refino de complexos de zinco e chumbo, pois não existe nenhum mineral específico de cádmio explorável economicamente [71]. Ocorre também em fosfatos utilizados como fertilizantes [36].

Este metal é muito importante por ser altamente resistente à corrosão e com muitas aplicações em galvanoplastia, especialmente nas indústrias de peças de automóveis e aviões, eletrônica, equipamentos marítimos, máquinas industriais [95], fabricação de ligas, baterias alcalinas, plásticos, pigmentos para vidros e cerâmicas, fotografias, jóias, reatores nucleares e eletrodeposição [24, 92, 85]. Diversos compostos de cádmio são usados como fungicidas, inseticidas e nematicidas [95]. O cádmio é normalmente despejado na água por indústrias de perfumaria, cimentos, cerâmicas, refinarias de petróleo, reatores nucleares, têxteis, de clareamento de metais, indústrias de plásticos, de fabricação de carvão ativado e produtos fotográficos [61].

Muitos tipos de matéria orgânica, como açúcares, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos carboxílicos de natureza aromática e alifática, complexam o referido metal. Nas águas naturais, o cádmio é encontrado principalmente no sedimento de fundo e nas partículas em suspensão [96].

Garcia et al., 1996 [42] detectaram altos níveis de cádmio como impurezas de fertilizantes fosfatados. Bennet-Chambers et al., 1999 [15] avaliaram o impacto de cádmio, proveniente de fertilizantes fosfatados, nos ecossistemas aquáticos da região oeste da Austrália e concluíram ser esta uma principal fonte deste metal, onde já foram lançados 273 toneladas de cádmio através do uso destes fertilizantes, desde 1982.

A maior fonte de contaminação do cádmio é por via alimentar, através da ingestão de animais contaminados [71, 12]. Porém, altos riscos para a saúde surgem pela inalação de cádmio resultando diretamente em lesões pulmonares, sendo absorvidos por esta via na ordem de 10 a 40%. Sua absorção gastrointestinal é baixa (5 a 8% da ingestão) em comparação com a inalação [76, 77]. Entretanto, a bioacumulação do cádmio é de 25 anos e progressiva nos indivíduos que se nutrem de organismos contaminados, mesmo que com baixas concentrações [61].

A acumulação excessiva de cádmio no homem resulta na doença do Itai-itai, que produz problemas de metabolismo do cálcio, acompanhado de descalcificação, reumatismos, nevralgias, proteinúrias e problemas cardiovasculares. Altas concentrações acumuladas nos organismos destroem o tecido testicular e as hemáceas sangüíneas, podendo levar a efeitos mutagênicos e teratogênicos [104].

Os fatores de concentrações pelos organismos marinhos podem atingir de 10^2 a 10^3 da concentração na água. No ambiente marinho, as larvas em geral e as algas são muito sensíveis à presença de cádmio dissolvido [12].

Existem poucos estudos objetivando avaliar o teor de cádmio presente na água, sedimento e biota das Lagoas dos Patos e Mirim. Porém, a Lagoa dos Patos pode estar sendo impactada por despejos provenientes das diversas indústrias de fertilizantes que as circundam. Pereira, 2003 [80] encontrou teores médios de cádmio na Lagoa dos Patos de $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Friedrich, 2004 [41] encontrou $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$, na Lagoa Mirim. Esta diferença pode ser justificada pelo imenso pólo de indústrias de fertilizantes ao redor da Lagoa dos Patos. Estudos do monitoramento ambiental do Porto de Rio Grande [73] mostraram que os teores de cádmio total nas águas superficiais estão dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira, não evidenciando contaminação por este metal nestas áreas.

3.3 Chumbo

O chumbo é um metal pesado perigoso na sua forma dissolvida, principalmente na forma iônica, pois assim está intensamente disponível para ser assimilado pela biota aquática, podendo atingir fatores de concentração na ordem de 1400 vezes as concentrações na água [7]. Não sendo essencial ao metabolismo celular, é tóxico mesmo em pequenas concentrações, podendo provocar inibições em algumas enzimas e alterações no metabolismo das células.

O chumbo penetra no organismo principalmente pelo ar, porém a principal via de exposição são os alimentos. A maior fonte diária de absorção de chumbo em adultos e crianças são os alimentos e as bebidas [24, 7]. Em peixes, uma forte contaminação pode provocar lesões nas brânquias e inibições nas trocas de oxigênio/gás carbônico [61]. O homem, quando ingere animais contaminados por chumbo, também bioacumula o metal, podendo apresentar alterações em três níveis: sistema nervoso, sanguíneo e problemas renais [44], e ainda a doença conhecida como saturnismo.

O uso do chumbo na indústria é tão grande que a quantidade introduzida por ano no ambiente é quase cem vezes maior que a do chumbo natural, sendo lixiviado para os solos, rios e transportado para os mares. Sua utilização abrange uma larga faixa da atividade humana, incluindo vários setores industriais [27]. Os principais usos do chumbo são a fabricação de baterias, como aditivo antidetonante de combustíveis, na fabricação de inseticidas, vidros, cabos elétricos, tubulações, ligas metálicas, plásticos, material de impressão, tintas, vernizes, lacas e pigmentos.

A ocorrência natural do chumbo, juntamente com o seu vasto uso industrial, assegura sua dispersão por grandes distâncias por via atmosférica e sendo transportado para os ambientes aquáticos. Aproximadamente 94% do chumbo que existe na atmosfera é de origem antrópica, com alta concentração em áreas urbanas onde há um elevado número de veículos automotores [92, 77, 29]. As indústrias que mais lançam o chumbo na água são refinarias de petróleo e indústrias cerâmicas [61]. O uso de encanamentos para água feitos a base de chumbo também pode contribuir como fonte de contaminação. Dados da literatura comprovam a correlação existente entre o nível de chumbo no sangue e o existente na água das residências [9].

Em ambientes aquáticos, com o pH acima de 6, ocorre formação de $Pb(OH)_2$. No sedimento, a adsorção de chumbo ocorre principalmente devido ao seu conteúdo orgânico e ao tamanho das partículas [96].

Reddy e Patrick Jr., 1977 [84] verificaram que a concentração do chumbo solúvel em água decresce com aumento do pH e potencial redox. Entretanto, este comportamento não foi evidenciado nos estudos feitos por Friedrich, 2004 [41] na Lagoa Mirim que não encontrou correlação entre a concentração de chumbo solúvel e o pH. Robards e Worsfold, 1991 encontraram as maiores concentrações de chumbo dissolvido na porção norte-centro da Lagoa Mirim, evidenciando uma possível tendência de ocorrência deste metal nestes locais, ao contrário do encontrado por Pereira, 2003 [80] na Lagoa dos Patos.

3.4 Cobalto

O cobalto é um metal encontrado na natureza nos minerais esmaltita (CoAs_2) e cobaltita (CoFeAsS). O cobalto, em baixas concentrações, é indispensável ao organismo animal, sendo um dos constituintes da vitamina B_{12} .

Não é muito tóxico para os organismos marinhos, quando as concentrações na água forem menores que 10 mg L^{-1} . Os fatores de concentração desse metal pelos animais marinhos variam entre 10^2 a 10^4 com relação à concentração na água [61].

Para o homem, fortes quantidades ingeridas durante longos períodos podem provocar lesões do sistema nervoso, afecções cardíacas e uma perturbação das atividades tireoidianas e espinhais. É improvável que as quantidades ingeridas pelo homem a partir de organismos estuarinos possam ser nocivas [61].

A concentração de cobalto em ambientes aquáticos é extremamente baixa e foi sugerido que este elemento pode agir como um nutriente limitador para o fitoplâncton marinho. É tóxico somente para plantas e mamíferos, em concentrações superiores a 1 mg L^{-1} , que raramente são observadas em águas. O cobalto demonstra uma distribuição vertical no oceano aberto, tendo um máximo de concentração que varia de 10 a 20 ng L^{-1} em águas superficiais e encontra-se em concentrações inferiores a 1 ng L^{-1} , em profundidades abaixo de 1000m. Este metal é interessante do ponto de vista geoquímico como um indicador químico da atividade hidrotermal [114].

O cobalto é usado na indústria para fabricação de várias ligas, na indústria de vidros, cerâmicas, como pigmentos e como catalisador em reações químicas, podendo, então, estar presente como resíduo em efluentes não-tratados desse tipo de indústrias.

Não existem estudos para este metal na fração dissolvida, na região enfocada por este trabalho, ou seja, nas Lagoas dos Patos e Mirim.

3.5 Níquel

O níquel é um metal-traço que ocorre na natureza em meteoritos e em depósitos naturais, podendo também ser proveniente do derramamento de óleo cru. Apresenta como seus principais sais o NiAs, o NiS e o (NiFe)S. Existem sais de níquel trivalentes, porém na maioria dos compostos o níquel tem valência dois.

Níquel é usado na fabricação de ligas, tais como as usadas na cunhagem de moedas, na obtenção de aço inoxidável e também como condutor de corrente elétrica sob a forma de fios. Seus sais são geralmente verdes e ainda são usados na galvanoplastia [92]. O níquel está presente nos rejeitos da fabricação do aço inoxidável, de indústrias eletrônicas, nos rejeitos de algumas catálises químicas e de galvanoplastia [62].

Em concentrações muito baixas, pode ser um nutriente essencial para algumas espécies. Entretanto, contaminações ambientais por níquel podem causar problemas respiratórios e dermatites. As doses letais estão compreendidas entre 0,5 e 10 mg L⁻¹ para peixes de água doce, mas estão vizinhas de 100 mg L⁻¹ para peixes de água do mar. Em fracas concentrações, o níquel é mais tóxico para as plantas do que para os animais. O consumo pelo homem, de animais contaminados por níquel, não provoca intoxicações ou efeitos nocivos significativos [61].

Não há registro de efeitos à saúde do homem, quando exposto a concentrações de níquel superiores ao limite máximo aceitável, por curtos espaços de tempo. No entanto, quando a exposição ocorre por longo tempo, em concentrações acima do limite recomendado, provoca perda de peso, comprometimento do coração e fígado e irritação de pele [97].

O interesse na determinação de níquel aumentou nos últimos anos por causa dos efeitos deste metal sobre os seres humanos. Os efeitos adversos do níquel solúvel em água ocorrem após o contato com a pele, causando a dermatite níquelar.

4. PROCEDIMENTOS INDISPENSÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM NÍVEL DE TRAÇO

Historicamente, o teor de metais pesados tem sido usado como parâmetro para definir o nível de contaminação de ambientes aquáticos. A alta sensibilidade das técnicas analíticas torna premente a necessidade de adotar procedimentos que atestem a ausência de interferentes. Somente dados gerados com qualidade permitem diagnosticar corretamente a interferência da ação do homem sobre o meio ambiente, como por exemplo, o impacto causado por obras de engenharia oceânica. Neste contexto, é fundamental discutir procedimentos analíticos simples que permitem minimizar a contaminação de amostras e, desta forma, analisar o teor de metais em nível de traço com qualidade exigidos para estudos ambientais.

A presença de metais tóxicos é uma ameaça constante para os sistemas ambientais devido à sua bioacumulação em plantas e animais e pelas suas propriedades tóxicas. Estes contaminantes influenciam a qualidade dos ambientes aquáticos, terrestres e atmosféricos, além de causar riscos de contaminação para o homem devido à exposição química ambiental e ocupacional. A água de chuva provoca a erosão do solo e das rochas, transportando contaminantes para os rios, lagos e oceanos que finalmente precipitam como sedimento. Os metais na atmosfera também são absorvidos pela água de chuva, retornando ao solo e daí sendo transportados para os rios [71].

A preocupação com o meio ambiente vem crescendo significativamente nos mais diversos setores da sociedade mundial. A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, e os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser continuamente monitorados e avaliados [22].

Os metais pesados são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza, normalmente apresentando-se em concentrações muito baixas e estando associados a outros elementos químicos. Um aspecto de grande importância sobre metais pesados é o fato de que eles não são sintetizados e nem destruídos pelo homem e, ao serem bioacumulados, alteram e contaminam a cadeia trófica. O aumento das concentrações no meio pode resultar em desequilíbrio do ecossistema

e perigo potencial para a biota, mesmo no caso daqueles considerados oligoelementos indispensáveis para o metabolismo de alguns organismos [13].

A qualidade dos resultados, e conseqüentemente das ações advindas de sua interpretação, depende grandemente dos cuidados analíticos adotados para evitar a contaminação das amostras, seja durante a coleta, preparo ou execução da análise. Atualmente, a alta sensibilidade atingida pelas metodologias analíticas disponíveis, torna premente a necessidade de adotar procedimentos que atestem a ausência de interferentes, seja pela análise de brancos ou pelo uso de material certificado. Os laboratórios limpos do tipo “Classe 100” asseguram que o nível de contaminação situa-se em um nível aceitável, porém os gastos para instalar e manter esses laboratórios é proibitivo a muitas instituições.

Nos últimos tempos, vem crescendo o desenvolvimento de instrumentos e métodos analíticos suficientemente sensíveis para analisar metais traços em águas, porém a contaminação das amostras impedia a obtenção de dados coerentes sob o ponto de vista biogeoquímico. Somente após a conscientização de que a amostragem, preservação e manuseio das amostras, antes da análise, podem representar fontes de erro tais que produzem valores maiores que os reais, é que foram publicados, a partir de 1977, os primeiros dados confiáveis do teor de metais em águas de oceano [18, 35, 40]. Foi então possível dar início aos estudos de especiação química de metais e, então, avaliar a toxicidade de distintas espécies químicas para os organismos aquáticos [40].

Resultados de alguns exercícios interlaboratoriais [87, 100], mesmo envolvendo apenas laboratórios experientes, têm mostrado uma dispersão difícil de ser antevista, o que indica que, apesar dos imensos progressos instrumentais verificados nos últimos anos, o controle de todos os passos do procedimento analítico permanece um desafio [52].

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram investigados procedimentos analíticos simples e de baixo custo que permitissem minimizar a contaminação de amostras e, desta forma, analisar o teor de metais em águas naturais, em níveis de traço, com qualidade. É possível determinar o teor de metais em concentrações muito baixas, adotando procedimentos adequados de lavagem de material de laboratório, manuseio adequado de vidraria, amostras e reagentes.

A seguir serão apresentados cinco procedimentos para obtenção correta de dados de base que envolvem as etapas de cuidados com equipamentos e materiais envolvidos na análise, amostragem, filtração e conservação, irradiação e estocagem da amostra. Após, serão discutidos métodos de validação destes dados de base.

4.1 CUIDADOS COM EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

As mudanças nas concentrações de metais pesados nas amostras devido à contaminação e perdas, são os maiores problemas na determinação destes metais. Metais pesados como zinco, chumbo e cobre estão presentes por toda parte e muitos laboratórios estão contaminados por mercúrio. O mercúrio pode contaminar amostras de água do mar ao permear através de frascos de polietileno em um laboratório contaminado. Alguns pesquisadores sugerem que materiais como polietileno e Teflon[®] somente devem ser utilizados após comprovar que eles não liberam metais pesados [54, 89]. O uso de solução sulfocrômica deve ser evitado, pois a mistura, além de ser cara, contamina a superfície da vidraria com cromo que é muito difícil de ser removido.

Boyle et al., 1977 [18] determinaram com êxito nove metais em amostras salinas, lavando o material com ácido nítrico concentrado [18, 35]. Uma outra forma de reduzir a contaminação das amostras foi conseguida lavando o material com uma mistura de 30% de ácido clorídrico concentrado e 10% de peróxido de hidrogênio em água destilada, seguida pela lavagem com ácido clorídrico e água destilada [35]. Ácido nítrico 10% pode ser utilizado como solução de lavagem para determinação de chumbo em água do mar em concentrações sub-nanomolar [113]. Schiller, 2003 [94] utilizou uma solução de lavagem de HCl 1,2 mol L⁻¹ quente por no mínimo oito horas, com enxágüe completo com água ultrapura, em análise de amostras de água do mar.

Statham e Howard, 1993 [100] determinaram metais traços em águas naturais, utilizando como etapas de lavagem dos materiais um banho de HNO₃ 1:1(v/v), por uma semana, seguido por um banho de HCl na mesma concentração. Por outro lado, Campos et al., 2002 [22] sugerem que seja usado um banho de HCl 6 mol L⁻¹ seguido por HNO₃ 2 mol L⁻¹, ambos com imersão de uma semana.

Recomenda-se que os materiais utilizados nas análises de metais traço devam ser transparentes, eventualmente brancos, e não metálicos, para evitar contaminar os banhos e amostra com interferentes metálicos.

Como visto acima, há diversas propostas quanto aos procedimentos de limpeza dos materiais a serem utilizados. A seguir, são apresentados procedimentos de lavagem e cuidados com o manuseio de equipamentos e materiais a serem usados na execução das análises.

4.1.1 Polietileno de alta densidade e vidro.

Os frascos devem ser primeiramente lavados com água corrente em abundância e após imersos em banho de Hextran[®] a 2%. Preferencialmente os banhos são preparados no interior de recipientes incolores providos de tampa, pois a limpeza externa do material é tão importante quanto a interna. O procedimento de enxágüe recomendado é completar totalmente o volume do frasco com água destilada, descartando-a a seguir. Esse procedimento é repetido no mínimo quatro vezes, e então o material permanece submerso por um dia em água Milli-Q. A seguir, são enxaguados com água Milli-Q. O material é logo após imerso em banho de HNO₃ 5 mol L⁻¹, onde permanece por seis dias. Após esse período, são enxaguados e permanecem por uma noite em um banho de água Milli-Q.

4.1.2 Teflon[®] e quartzo.

A técnica de lavagem é a mesma citada acima, apenas substituindo o banho de HNO₃ 5 mol L⁻¹ por um banho de HCl 1 mol L⁻¹.

4.1.3 Bancadas de trabalho.

Toda superfície que por ventura entre em contato com o material de análise deve ser revestida com filme plástico e desinfetada com álcool etílico comercial [22].

4.1.4 Capela de fluxo laminar.

Todo material a ser utilizado na determinação de metal traço, após a limpeza, deve ser seco e embalado. As operações de secagem e embalagem devem ser feitas em ambiente seguramente limpo. As capelas de fluxo laminar asseguram essa condição, desde que sejam ligadas por, no mínimo, quinze minutos antes de sua utilização. O interior da capela deve ser limpo com álcool etílico comercial e revestido com filme plástico. O material a ser seco permanece no interior da capela de fluxo laminar, enquanto esta permanece ligada, até ser completamente seco pelo fluxo de ar.

4.1.5 Luvas.

Preferencialmente são utilizadas luvas descartáveis de polietileno para o manuseio de todo material de análise. As luvas cirúrgicas têm a desvantagem de ser muito caras e difíceis de colocar e retirar. Eventualmente, elas podem ser armazenadas em saco plástico limpo e reutilizadas algumas vezes mais, desde que seja para o mesmo procedimento. O uso de luvas de borracha não é recomendado [22].

4.1.6 Micropipetas.

As micropipetas utilizadas na análise de metais traços devem ser calibradas periodicamente, seguindo as instruções do fabricante. O erro associado a pipetas descalibradas é bastante grande quando se trabalha com concentrações em nível de traço.

4.1.7 Água para lavagem e preparo de reagentes.

A qualidade da água utilizada na análise química é de suma importância, pois ela pode influenciar de maneira decisiva na análise, através da presença de contaminantes em sua composição, sejam eles metálicos ou não. Por isso, um sistema de purificação de água eficiente é essencial para a determinação de metais pesados. O sistema de purificação de água deve fornecer água ultrapura, sem flutuação de qualidade, o que contribui para obter a resolução e reprodutibilidade que as técnicas analíticas requerem.

4.2 AMOSTRAGEM

Contaminação de amostras durante a coleta é provavelmente o fator que mais contribui para a variabilidade e anomalia de resultados mostrados na literatura para muitos metais traços.

Ahlers et al., 1990 [3] estudaram a influência de um procedimento rigoroso de limpeza nos frascos de amostragem na determinação de zinco, em amostras de água de rio. Foram verificados desvios de até três vezes o valor real das amostras naquelas em que não era seguido o procedimento recomendado.

O ideal é que a etapa de amostragem seja feita por, no mínimo duas pessoas, para que uma fique completamente protegida por meio de luvas, manguitos, avental e possa então manusear os materiais limpos, enquanto a outra se encarrega de manusear os materiais sujos, ou seja, as partes externas dos frascos e embalagens [22]. Cuidados com as luvas na hora da coleta devem ser tomados, evitando a contaminação das mãos com a amostra. Para isso é recomendado o uso de manguito disponível no mercado, junto com a luva de coleta.

Os cuidados recomendados acima servem tanto para amostras superficiais quanto em profundidade. A forma de coleta de amostras de águas superficiais ou em profundidade é que difere.

Amostragem de águas superficiais, em ambientes com águas calmas, freqüentemente permite o uso de embarcações pequenas e estas podem ser coletadas manualmente submergindo os frascos coletores. A amostragem deve ser feita sempre alguns centímetros abaixo da superfície para evitar a coleta da microcamada, pois esta é rica em matéria orgânica e metais pesados o que induz avaliações errôneas do ambiente em estudo. A coleta da microcamada é evitada submergindo o frasco coletor selado até a profundidade desejada, quando o lacre é rompido e a coleta ocorre. O frasco somente deve ser retirado após ter sido novamente fechado. Se for usada embarcação, é recomendado que a coleta seja feita na proa, em contracorrente, antes que a água a ser coletada atinja o barco e enquanto este se desloca lentamente. Alternativamente, amostras adequadas podem ser obtidas usando um balde plástico na linha de proa do barco, posicionado em contracorrente; neste caso a microcamada também poderá ser coletada [64].

Amostras de água profundas podem ser coletadas, utilizando garrafas do tipo Niskin pré-lavadas com soluções ácidas. Os mesmos problemas associados à coleta de amostras de superfície também são encontrados em profundidade. Entretanto, os problemas com coleta da microcamada podem ser eliminados. Uma das condições para eliminar o problema de contaminação pela microcamada superficial é que a garrafa deve ser colocada fechada na água e somente aberta quando chegar na profundidade desejada, retornando à superfície novamente fechada. Todos os cuidados de limpeza e acondicionamento do material de coleta devem ser observados [64].

Achtemberg et al., 1997 [2] recomendam um método mais simples e menos suscetível à contaminação, que é o uso de uma bomba peristáltica acoplada a tubos de polietileno pré-lavados. A água, de uma profundidade desejada, é bombeada para o barco, podendo ser filtrada, proporcionando assim, o armazenamento da amostra diretamente no frasco onde será preservada [22]. A coleta de água com auxílio de bomba é bastante atrativa

porque volumes bastante grandes de água podem ser obtidos rapidamente e perfis vertical e horizontal podem ser obtidos facilmente.

4.3 FILTRAÇÃO E CONSERVAÇÃO DE AMOSTRAS

Medições da concentração total do metal traço não fornecem informação sobre sua toxicidade e reatividade, sendo então mais recomendada a determinação na fração solúvel, necessitando assim filtrar a amostra antes de sua análise.

Águas naturais contêm material particulado em suspensão em quantidades variando de poucas $\mu\text{g L}^{-1}$ até mg L^{-1} . O estágio de filtração é indispensável quando se deseja avaliar o teor de metais pesados na fração solúvel, porém a filtração é considerada mais uma fonte de contaminação. A filtração de amostras em nível de traço deve ser realizada sob pressão de nitrogênio, pois este é muito menos suscetível à contaminação do que o uso de vácuo [22]. O filtro mais utilizado possui um diâmetro médio de poro de $0,45 \mu\text{m}$, sendo uma barreira entre a fração dissolvida e particulada. O uso do filtro deste tamanho é puramente arbitrário e isto não tem especial significado. Além disso, a capacidade de retenção do filtro varia com o tamanho de partícula, o volume de filtrado e quantidade de material particulado presente na amostra [64].

O sistema de filtração deve ser lavado com detergente diluído, enxaguado com água deionizada, lavado com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e novamente enxaguado com água deionizada em grandes quantidades. Desaconselha-se o uso de ácidos mais concentrados, pois estes podem danificar os anéis vedantes do sistema de filtração. É recomendado que, entre sucessivas filtrações, seja feita a limpeza do sistema utilizando solução ácida e água deionizada. Uma primeira alíquota de cerca de 30 mL de cada amostra filtrada deve ser utilizada para enxaguar o sistema, sendo em seguida desprezada [22, 64]. Shiller, 2003 [94] sugere filtrar de 10-15 mL da amostra e descartar, a seguir filtrar 5mL de amostra, a ser utilizada no enxágüe dos frascos de coleta e finalmente filtrar o volume de amostra desejado.

Luther et al., 1986 [59] sugerem que amostras de água salgada sejam acidificadas a pH 2, logo após a coleta e que estas sejam passadas através de filtro Nucleopore[®] $0,40\mu\text{m}$, alternativamente ao filtro Millipore[®] $0,45\mu\text{m}$.

Estocagem de amostras não filtradas pode resultar na troca entre forma particulada e dissolvida, alterando completamente a amostra.

Recomendasse que, para a avaliação da qualidade de ambientes aquáticos, seja determinada a concentração do teor de metais traços dissolvido em amostras de água. Estas devem ser acidificadas a pH 2 imediatamente após a coleta e filtradas através de filtro, de tamanho médio de poro de 0,45 μm , sob pressão de nitrogênio.

4.4 IRRADIAÇÃO

De considerável interesse é a forma química na qual o metal está presente na amostra. Os metais estão presentes em diferentes formas em amostras de águas naturais. Eles podem estar complexados com ligantes inorgânicos simples, tais como, haleto, carbonatos, sulfato ou por ligantes orgânicos, tais como ácido húmico e fúlvico, açúcares, aminoácidos, carboidratos e polímeros. O conhecimento das formas dos metais traços em tais amostras é importante para entender sua toxicidade, biodisponibilidade e transporte.

A concentração de metal traço em águas naturais pode ser determinada total ou apenas na fração dissolvida. O metal dissolvido constitui-se de uma fração lábil e outra não lábil. O metal lábil representa a fração do metal total dissolvido que inclui os íons metálicos hidratados livres e os complexos lábeis do metal, que são os complexos que se dissociam muito rapidamente, liberando o metal associado. É normalmente assumido que o metal lábil representa a fração do metal que é biodisponível, considerado como a fração tóxica do metal dissolvido. Uma vantagem das medidas da fração do metal lábil é que um mínimo pré tratamento da amostra é necessário, assim minimizando os erros envolvidos. A fração não lábil inclui metais ligados em complexos ou adsorvidos em material orgânico.

A matéria orgânica presente nas águas pode interferir na determinação de metais traços. Estas interferem tanto quando se deseja avaliar o teor de metais total ou dissolvido.

Para reduzir as interferências da matéria orgânica e converter para uma forma disponível o metal não lábil, ou seja, complexado, são utilizados diversos métodos de decomposição em função do tipo de matriz a ser analisada [71]. Os métodos de digestão úmida, que empregam aquecimento e adição de reagentes como ácidos oxidantes ou peróxido, têm sido bastante utilizados, mas apresentam a desvantagem de oferecer um alto risco de contaminação principalmente no caso de amostras com metais no nível de traço. A irradiação da amostra por ondas eletromagnéticas da região do ultravioleta é útil na decomposição de substâncias orgânicas.

Batley e Farrar, 1978 [8] compararam técnicas de irradiação ultravioleta, irradiação γ e a ozonólise com técnicas convencionais utilizando ácido nítrico e mistura deste com ácido perclórico para a determinação de metais traços em águas naturais, água do mar, águas poluídas e sangue, verificando a eficiência da técnica ultravioleta para estas amostras.

Wright et al., 1978 [112] eliminaram a interferência da matéria orgânica na determinação de cobalto e níquel em água do mar, utilizando irradiação ultravioleta por quatro horas em sistema com lâmpadas de mercúrio de 1,21 W, reconstituindo a massa original da solução por adição de água Milli-Q. Isto se fez necessário devido a possíveis perdas de água por evaporação.

Existem no mercado fotodigestores completos como os produzidos pela Metrohm, mas versões simplificadas podem ser construídas no próprio laboratório, como feito por Campos et al., 2001[23].

Lâmpadas de vapor de mercúrio de alta e baixa pressão entre 14 e 1000 W de potência vem sendo empregadas como fonte de radiação ultravioleta [6, 23, 112]. Irradiação com lâmpadas ultravioleta de 550 W por três horas em tubos de quartzo foi utilizada para amostras de água natural previamente acidificada [59].

A figura 4.1 mostra um esquema de um reator artesanal construído no Laboratório de Hidroquímica da FURG, baseado no trabalho de Campos [23].

O fotodigestor artesanal constitui-se basicamente de um corpo cilíndrico metálico (diâmetro de aproximadamente 20 cm) provido de tampa. No interior do fotodigestor está acoplada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W como fonte de radiação ultravioleta e um suporte para acomodar os frascos digestores de quartzo que contêm as amostras. É importante controlar a temperatura pois, em temperaturas muito baixas, a reação pode ser desacelerada e a faixa de emissão da lâmpada pode ser afetada, enquanto temperaturas elevadas causam perda da amostra por evaporação. A temperatura é mantida na faixa de trabalho forçando a circulação de ar, através de uma área de ventilação na base (doze orifícios de 1 cm), por meio de um ventilador localizado na tampa do fotodigestor.

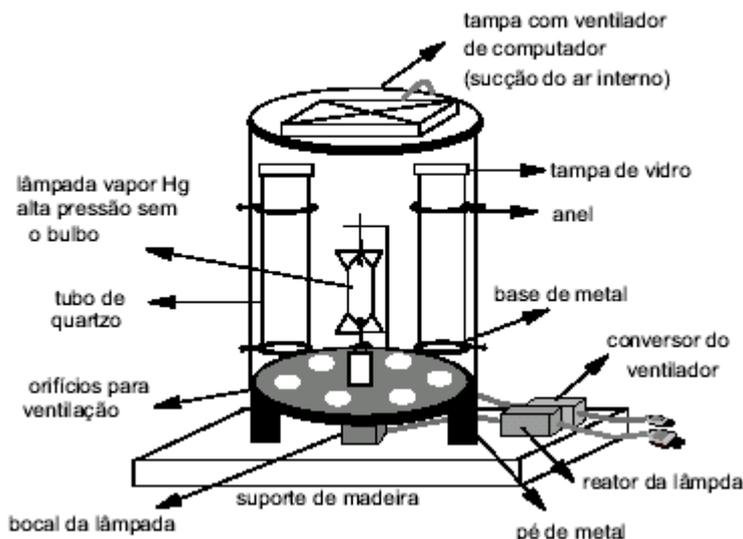


Figura 4.1 – Representação esquemática do fotodigestor [23]

Para a decomposição da matéria orgânica presente em águas naturais, recomenda-se o uso de fotodigestores que utilizem como fonte de radiação ultravioleta, lâmpadas de mercúrio de 100 à 600 W de potência. O tempo de irradiação da amostra contida em frascos de quartzo não deve ser inferior a três horas.

4.5 ESTOCAGEM DE AMOSTRAS

A inobservância de procedimentos adequados na estocagem das amostras pode comprometer a qualidade dos resultados obtidos. Durante o período de estocagem, metais podem ficar adsorvidos às paredes dos recipientes ou serem adsorvidos por material particulado que não tenha sido filtrado, causando alteração na concentração.

O recipiente usado para armazenar as amostras tem que estar livre de qualquer contaminação, caso contrário esta poderá ser transferida às amostras. Diminuição da concentração de metais pode ocorrer por adsorção no frasco de amostragem, aparelho de filtração e frascos de estocagem, e também pode existir a possibilidade de transformação de espécies químicas nesta etapa. Procedimentos de amostragem e estocagem de amostras de água natural foram exaustivamente estudados por Fayer, 1976 [35].

Existe uma diversidade enorme de materiais disponíveis para estocagem de amostra, variando de vidro de borossilicato até os mais exóticos plásticos. Porém, os mais adequados e aceitos hoje são o polietileno de alta densidade e o Teflon[®], embora Shaule e

Patterson, 1981 [93] indiquem o Teflon® apenas quando se necessita avaliar a concentração de zinco. Para prevenir perdas de metais por adsorção nos frascos de estocagem, métodos como acidificação, adição de reagentes complexantes, estocagem em baixas temperaturas e congelamento podem ser utilizados. Nürnenberg, 1984 [75] recomenda acidificação da amostra para valores de pH inferiores a 2,5 pela adição de ácido nítrico Suprapur®. Porém, se a amostra estiver sujeita ao desenvolvimento de fungos, o pH deve ser ajustado a valores inferiores a 1,5.

De acordo com Salvatore et al., 1989 [91], amostras de água do mar podem ser estocadas em pH natural sob refrigeração a 1°C. Por outro lado, amostras de chuva devem ser refrigeradas a 4°C. Conceição, 1990 [28] propõe que amostras de água do mar sejam conservadas em temperatura variando de 0 a -4°C.

Segundo Batley, 1999 [10], o tempo de estocagem de amostra não acidificada não deve exceder a poucos meses, mesmo a -4°C. Amostras acidificadas podem ser estocadas por meses e até anos.

O principal cuidado a ser adotado com os frascos de estocagem está relacionado à sua limpeza, que deve seguir todos os passos descritos anteriormente.

Baseado nos diversos estudos citados, é recomendado que amostras de águas naturais sejam estocadas à pH 2 pela adição de ácido nítrico Suprapur® e conservadas em temperatura variando de 1 a -4°C.

4.6 VALIDAÇÃO DE DADOS DE BASE

A utilização de um método analítico exige confiabilidade, ou seja, que o resultado apresentado pelo mesmo seja aceito, o que cientificamente significa que o valor obtido para a concentração do analito deve ser tolerável dentro do erro experimental admissível para a confiabilidade estatística estabelecida. Para isso, quando o método é utilizado em uma dada matriz, há a necessidade de se ter certeza a respeito do resultado da análise. Isto é feito verificando-se a validade do método [4].

A validação é feita envolvendo os parâmetros analíticos usuais (erro, desvio, desvio padrão, etc) e pela obtenção do resultado por mais de uma via analítica, comparando entre si os diferentes valores obtidos. De um modo geral, há três maneiras comuns para realizar-se a validação: o teste de recuperação, a análise de amostra certificada e a determinação analítica por um segundo método já validado[5, 10].

Ao adotar o método de recuperação o pesquisador usa seus próprios padrões e é justamente esse aspecto, a confiança na exatidão dos valores dos padrões que atesta a validade do procedimento. Outra razão para usar o método de recuperação é o número limitado de amostras com certificado frente à diversidade de matrizes em estudo, além do custo envolvido na aquisição de materiais certificados. Finalmente, nem sempre é possível usar um segundo método, pela falta de equipamento. Já o método de recuperação é uma via sempre disponível.

Por vezes, apenas uma via de validação pode não ser completamente satisfatória. Assim, é recomendável usar pelo menos duas vias, podendo uma delas ser o método de recuperação, e um segundo método com técnica diferente daquela usado no método sob validação, ou a análise de uma amostra certificada.

A análise de amostras certificadas é o meio mais seguro de testar a eficiência e exatidão de um método analítico, sempre considerando as semelhanças nas matrizes.

4.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A sensibilidade das técnicas analíticas assegura que a concentração de metais em água pode ser determinada em nível de traço. Porém, a determinação de elementos traço implica uma série de cuidados em função de contaminação e perdas de amostra. Assim, cuidados indispensáveis para atingir esse objetivo são necessários em todas as etapas de análise e nas que a antecedem. Estas etapas podem envolver dificuldades até maiores que a determinação instrumental em si.

Os procedimentos anteriormente apresentados e discutidos permitem a obtenção de dados de base que refletem o mais fielmente possível as condições do meio ambiente. Pela adoção de procedimentos simples, foi mostrado que é possível determinar com sucesso e confiança o teor de metais traço presentes em águas naturais.

5. ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA PROVENIENTES DA LAGOA MIRIM

Neste capítulo são apresentados os resultados das análises de amostras coletadas em ambiente doce usando as metodologias voltamétricas adaptadas da literatura [65]. As amostras são de água superficial da Lagoa Mirim, ou seja, com salinidade zero, coletadas por Friedrich, 2004 [41], no segundo cruzeiro, o qual caracterizou o outono. As amostras para determinação de metal total dissolvido (cádmio, chumbo, cobalto e níquel) foram apropriadamente conservadas para posterior determinação polarográfica. Nas mesmas estações de coleta, também foram retiradas amostras para determinação de parâmetros físico-químicos, os quais foram analisados imediatamente após a coleta por Friedrich, 2004 [41].

5.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Lagoa Mirim (figura 5.1) localiza-se ao sul do Estado do Rio Grande do Sul e a nordeste da República Oriental do Uruguai com latitudes entre 32° e 34° e longitudes entre 52° e 54°. É considerada uma Lagoa relativamente rasa, com profundidade média de 6 m, extensão de 180 km e largura média de 22 km, correspondendo a uma área de aproximadamente 3.750 km², sendo 75% desta em território brasileiro [60].

Os rios Piratini, Jaguarão, Tacuarí, Cebollati e o Sistema Mangueira-Taim formam as principais sub-bacias do sistema da Lagoa Mirim [87]. O sistema hidrológico da Lagoa Mirim possui vários pontos de entrada, correspondentes às sub-bacias de contribuição. O sistema possui apenas um ponto natural de saída de água, que ocorre através do Canal São Gonçalo. Este canal possui aproximadamente 76 km de comprimento, largura de 240 m e profundidade média de 7 m ligando a Lagoa Mirim à Lagoa dos Patos. O escoamento de suas águas normalmente ocorre da Lagoa Mirim para a Lagoa dos Patos, podendo ser invertido quando o nível da Lagoa Mirim estiver muito baixo.

Na década de 70 foi construída a barragem eclusa no extremo do canal para permitir o uso das águas da Lagoa Mirim para irrigação. A barragem foi construída próximo à Lagoa dos Patos, com a finalidade de evitar que água de origem marinha atingisse a Lagoa Mirim. A barragem possui 18 comportas de controle, com 12 m de largura e 3,2 m de altura e uma comporta de navegação com 17 m de largura e 8,34 m de altura [83].

Em território brasileiro, a bacia da Lagoa Mirim abrange totalmente os municípios de Arroio Grande, Candiota, Capão do Leão, Cerrito, Chuí, Herval, Jaguarão, Morro Redondo, Pedro Osório, Rio Grande e Santa Vitória do Palmar e parcialmente os municípios de Bagé, Hulha Negra, Pinheiro Machado, Piratini, Canguçu e Pelotas. Destes, os maiores municípios são Rio Grande e Pelotas, onde existem centros industriais significativos, que lançam grande parte dos efluentes domésticos e industriais sem tratamento ao Canal São Gonçalo e estuário da Lagoa dos Patos, respectivamente, influenciando na qualidade ambiental da Lagoa Mirim. Em território uruguaio, as densidades populacionais também são baixas, porém existem poucos centros industriais [41].

A principal atividade econômica na bacia é a agricultura extensiva, especialmente a cultura de arroz, seguida da criação de gado. O cultivo do arroz irrigado é produzido com alta tecnologia, o que implica intenso uso de insumos tais como fertilizantes e herbicidas e quantidade muito grande de água [83].

5.2 LOCAL E PERÍODO DE AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada nos períodos compreendidos entre 1^o a 3 de abril de 2002 no Canal São Gonçalo e lado brasileiro da Lagoa Mirim. Este cruzeiro caracterizou o outono, com características de final de verão. Nesta época, o nível de água deveria estar relativamente baixo, devido à maior evaporação característica do verão, aliada à captação de água para irrigar as lavouras de arroz, que ocorre nos meses de outubro a março [87]. Porém, devido às intensas chuvas características do fenômeno El Niño, o nível da Lagoa estava acima do normal durante aquele cruzeiro.

O critério de escolha das estações de coleta adotado por Friedrich, 2004 [41] foi abranger de maneira ampla o lado brasileiro do corpo da Lagoa Mirim, tentando identificar os principais aportes e usos, iniciando pelo Canal São Gonçalo. A opção baseou-se no fato de que ainda são escassos os estudos realizados na Lagoa Mirim e, conseqüentemente, o conhecimento da região. A distribuição espacial das 24 estações de coleta ao longo da parte brasileira da Lagoa Mirim e do Canal São Gonçalo é apresentada na figura 5.2. A tabela 5.1 apresenta a localização e profundidade das estações de coleta.

Como meio flutuante, foi utilizada a lancha oceanográfica “Larus” e o barco de alumínio com motor de popa “Prof. Morales”.

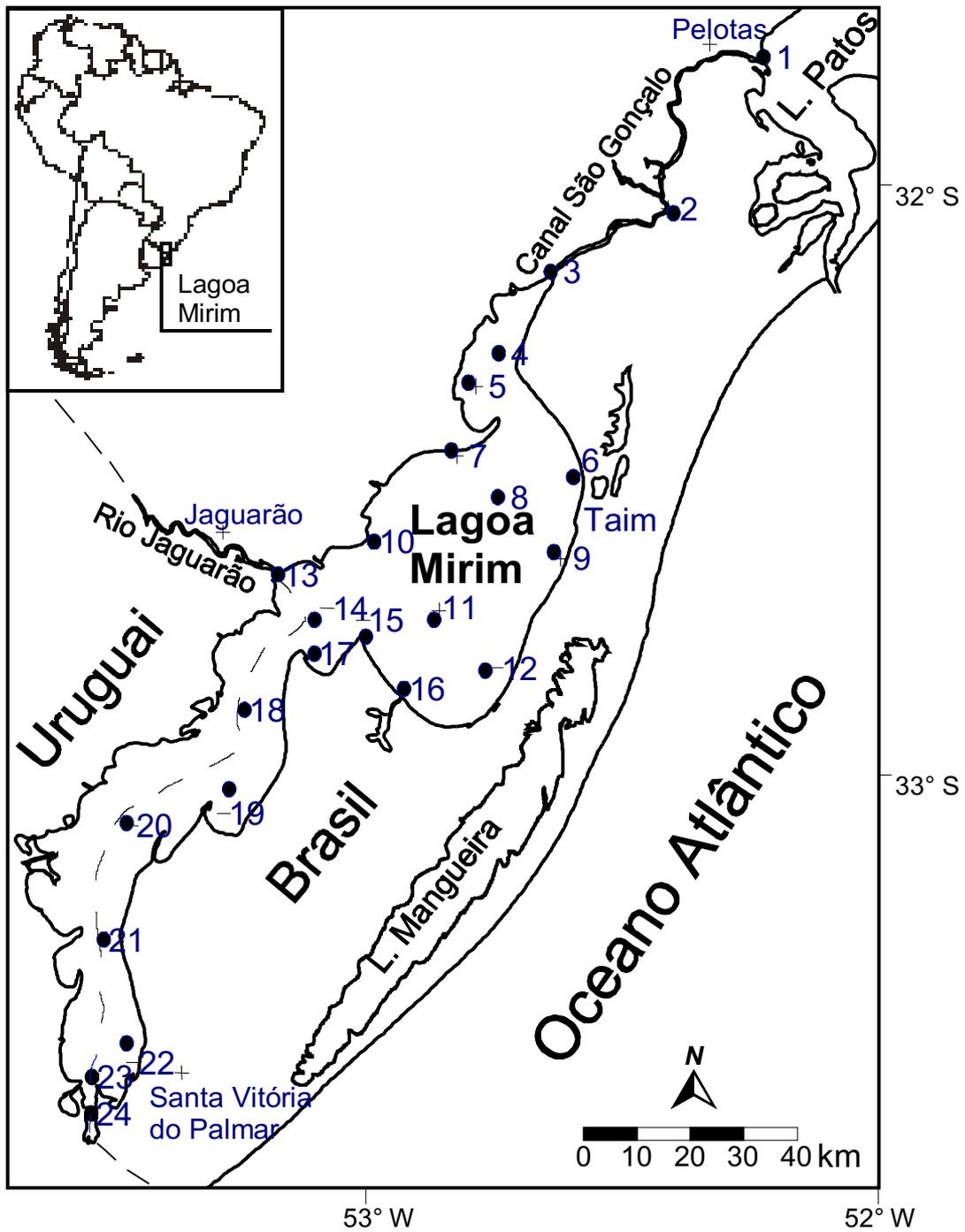


Figura 5.2 - Localização das estações de amostragem na Lagoa Mirim.

Tabela 5.1 - Localização das estações de coleta e profundidade média.

| Estação | Latitude/longitude | Profundidade média (m) | Localização |
|---------|-------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 31° 47 294 - 52° 13 694 | 5 | Desembocadura do S. Gonçalo/L. Patos |
| 2 | 32° 02 042 - 52° 24 651 | 8,5 | Desembocadura do Rio Piratini |
| 3 | 32° 09 210 - 52° 38 156 | 5,5 | Desembocadura L. Mirim/S. Gonçalo |
| 4 | 32° 174 94 - 52° 44 241 | 4 | Meio da Lagoa |
| 5 | 32° 20 496 - 52° 47 151 | 3 | Arroio Grande |
| 6 | 32° 30 077 - 52° 35 488 | 4,5 | Capilha |
| 7 | 32° 27 523 - 52° 49 375 | 6 | Margem oeste (porção norte) |
| 8 | 32° 32 127 - 52° 44 338 | 6 | Meio da Lagoa |
| 9 | 32° 37 999 - 52° 37 223 | 3,5 | Taim (porção sul) |
| 10 | 32° 36 210 - 52° 59 813 | 4,5 | Ponta Negra |
| 11 | 32° 43 282 - 52° 51 468 | 6,5 | Meio da Lagoa |
| 12 | 32° 49 500 - 52° 44 493 | 6 | Posto Esperança |
| 13 | 32° 39 390 - 53° 10 856 | 8 | Desembocadura Rio Jaguarão |
| 14 | 32° 43 419 - 53° 04 334 | 6,5 | Farolete Juncal |
| 15 | 32° 45 229 - 53° 00 135 | 4 | Ponta dos Latinos |
| 16 | 32° 52 177 - 52° 55 344 | 3 | Desembocadura Arroio Del Rey |
| 17 | 32° 48 000 - 53° 05 924 | 3 | Caldeirinha |
| 18 | 32° 53 735 - 53° 14 016 | 6 | Ilha Tacuarí |
| 19 | 33° 04 277 - 53° 16 472 | 5 | Saco Ponta da Canoa |
| 20 | 33° 05 505 - 53° 27 265 | 6 | Meio da Lagoa |
| 21 | 33° 17 120 - 53° 30 495 | 6 | Meio da Lagoa |
| 22 | 33° 29 613 - 53° 26 425 | 4 | Porto de Santa Vitória do Palmar |
| 23 | 33° 31 088 - 53° 32 551 | 3 | Desembocadura Arroio San Luiz |
| 24 | 33° 32 815 - 53° 31 004 | 3 | Desembocadura Arroio San Miguel |

5.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

5.3.1 Determinação de parâmetros físico-químicos e nutrientes

Em cada uma das 24 estações de amostragem, foram coletadas amostras de água destinadas à determinação de parâmetros físico-químicos. Os parâmetros analisados por Friedrich, 2004 [41], em abril de 2002, foram: temperatura, salinidade, material em suspensão, turbidez, pH, oxigênio dissolvido, nitrito, nitrato, fosfato, silicato, amônio, fósforo total, nitrogênio total, óleos e graxas. Os métodos analíticos utilizados para determinação destes parâmetros estão descritos no trabalho da autora.

Os resultados de medição dos parâmetros físico-químicos analisados encontram-se no Anexo A, e serão utilizados juntamente com os teores de metais dissolvidos (cádmio, chumbo, cobalto e níquel) analisados neste trabalho por técnica polarográfica. Estes resultados serão utilizados para avaliar a qualidade do ambiente em estudo, no período de outono, e também para comparar com os teores de metais obtidos pela técnica de absorção atômica com excitação eletrotérmica, encontrados no primeiro cruzeiro realizado no período de 13 a 17 de setembro de 2001 (considerado inverno), nos mesmos locais de coleta.

5.3.2 Tratamento das amostras e material de referência certificado

As amostras destinadas à análise de metais dissolvidos, que foram coletadas em abril de 2002, foram filtradas em filtro de acetato de celulose, previamente limpo, com porosidade de 0,45 µm, utilizando-se bomba a vácuo, acidificadas a pH 2 pela adição de quantidade apropriada de HNO₃ Suprapur[®] e congeladas a temperatura de – 4°C até o momento da determinação.

As amostras foram descongeladas e irradiadas por três horas em um fotodigestor com o objetivo de decompor toda matéria orgânica presente, conforme descrito no Capítulo 4 deste trabalho, e mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

O material de referência certificado usado foi SLRS-4 (River Water Reference Material for Trace Metals by National Research Council – Canada), que foi irradiado pelo mesmo tempo das amostras e também mantido sob refrigeração até o momento da análise.

5.3.3 Preparo de reagentes e soluções

Na determinação polarográfica simultânea de cádmio e chumbo, foi utilizado como eletrólito suporte, solução de cloreto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, preparada a partir da dissolução de $0,746 \text{ g}$ do sal Suprapur[®] em 100 mL de água ultrapura (Milli-RO e Milli-Q).

Já, para a determinação simultânea de níquel e cobalto, pela mesma técnica, foram utilizadas solução de hidróxido de amônio $50\%(v/v)$, para neutralização da amostra, solução tampão borato 1 mol L^{-1} pH $9,0$ e, como ligante, foi utilizada solução de dimetilgioxima $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O preparo destas soluções segue abaixo.

A solução de hidróxido de amônio $50\%(v/v)$ é preparada diluindo 10 mL de solução de hidróxido de amônio p.a. a 20 mL por adição de água ultrapura. Esta solução deve ser preparada semanalmente e estocada em frascos de polietileno.

Solução tampão pH $9,0$ de borato 1 mol L^{-1} é preparada pela dissolução de $6,180 \text{ g}$ do ácido bórico Suprapur[®] em 30 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} . Esta solução deve ser transferida para balão volumétrico de 100 mL e o volume ajustado com água ultrapura. O pH é ajustado para $9,0$ pela adição de solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} . A solução final deve ser estocada em frascos de polietileno e preparada semanalmente.

Solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} é preparada pela dissolução de $4,000 \text{ g}$ do sal Suprapur[®] em 20 mL de água ultrapura; esta é transferida para balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água ultrapura. Esta deve ser conservada em frascos de polietileno.

A solução de dimetilgioxima $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é preparada pela dissolução de $0,116 \text{ g}$ do sal Suprapur[®] em $3,5 \text{ mL}$ de solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} . O volume desta solução é então ajustado com água ultrapura a 10 mL , em balão volumétrico. Esta deve ser estocada em frascos de polietileno e preparada semanalmente.

As amostras tiveram o pH ajustado, de acordo com a necessidade, usando soluções de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizadas.

As soluções padrão de metais (Pb(II), Ni(II), Co(II) e Cd(II)) foram preparadas pela diluição de padrões Titrisol[®], Merck, de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ usados em absorção atômica.

O nitrogênio (White Martins S. A.), utilizado na desaeração das soluções (amostras e padrões) levadas à célula eletrolítica do polarógrafo, a serem analisadas, possui umidade máxima de 5 ppm e teor máximo de oxigênio de 5 ppm . O oxigênio presente no

nitrogênio era eliminado borbulhando seqüencialmente os gases em uma solução de cloreto de vanádio e em água ultrapura.

A solução redutora de cloreto de vanádio é preparada dissolvendo 2,0 g do sal em 25 mL de ácido clorídrico p.a. e diluindo com água ultrapura a 250 mL. A solução produzida é de coloração azul ou verde e contém o vanádio em vários estados mais elevados de oxidação. Esta solução deve ser transferida a um borbulhador e uma massa de 10 a 15 mg de zinco amalgamado é adicionado a ela.

O zinco amalgamado pode ser preparado colocando aproximadamente 10,0 g de zinco granular ou pulverizado em um béquer, cobrindo-o com água ultrapura e adicionando duas gotas de HCl concentrado e adicionando aos poucos pequenas quantidades de mercúrio, o qual rapidamente promoverá a formação do amálgama.

A solução de cloreto de vanádio, após a adição do amálgama, geralmente reterá a cor original até que inicie o borbulhamento do gás nitrogênio através dela, por alguns minutos, e então atingirá a coloração lilás, que é a recomendada. A cor azul ou verde da solução de cloreto de vanádio reaparecerá quando ocorrer a exaustão da solução, devendo então ser rejuvenescida. O rejuvenescimento da mesma é feito adicionando pequena quantidade de zinco amalgamado ou algumas gotas de HCl concentrado. Presença de grande quantidade de precipitado na solução, indica que a acidez é muito baixa, devendo ser adicionado à mesma, cerca de 10% de HCl concentrado para dissolver o precipitado formado.

A água utilizada em todas as etapas (preparo de soluções, lavagem de material, etc), passou pelo processo de osmose reversa (equipamento Milli-RO) e deionização (equipamento Milli-Q), para garantir altíssima pureza, conforme recomendado no Capítulo 4 deste trabalho.

Os eletrodos eram lavados com água ultrapura, seguido por lavagem com solução de ácido nítrico 20% e finalizando por enxágüe em água ultrapura. Após a lavagem, os eletrodos eram secos com papel absorvente antes da análise.

O ácido nítrico 20% (v/v) foi preparado pela diluição do ácido Suprapur[®] em água ultrapura.

Para transferência com exatidão, de volumes máximos de 1000 µL, foram utilizadas pipetas marca Brand[®], para volumes superiores foi utilizada pipeta marca Lab Mate[®].

5.3.4 Instrumentação

Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em um polarógrafo da Princeton Applied Research Corporation, Modelo 384B, acoplado ao sistema de medição EG&G PARC Modelo 303A (figura 5.3), constituído por três eletrodos: o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho, no modo de gota pendente; o eletrodo auxiliar composto por um fio de platina e o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata conectado à célula por ponte salina com solução de cloreto de potássio Suprapur[®] 1,0 mol L⁻¹, sendo o esquema da célula polarográfica mostrado na figura 5.4. O polarógrafo é acoplado a uma impressora, que é utilizada para o registro dos polarogramas.



Figura 5.3 – Polarógrafo EG&G PARC Modelo 384B acoplado ao sistema de eletrodos 303A

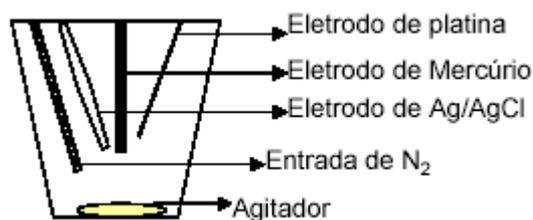


Figura 5.4 – Esquema da célula polarográfica

Para medição de pH foi utilizado um equipamento digital, marca Digimed DM2, com resolução de 0,01 unidade.

5.3.5 Limite de detecção

O limite de detecção está relacionado à menor concentração do analito que pode ser detectada, não assegurando sua quantificação nas amostras. Este pode ser calculado por diferentes métodos, como por exemplo, pela relação sinal/ruído, pelos parâmetros da curva analítica e baseado no desvio padrão obtido ao analisar material de referência certificado [106]. O limite de detecção para as metodologias polarográficas propostas, foi calculado com base neste último método. Os resultados dos desvios padrão obtidos nas análises do material de referência certificado SLRS-4 encontram-se na tabela C.1 do anexo C.

O limite de detecção calculado para as metodologias sugeridas foi de $8,0 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ para cádmio, $2,6 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ para chumbo, $1,1 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹ para cobalto e $5,1 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹ para níquel em amostras de água doce.

5.3.6 Metodologia para determinar chumbo e cádmio dissolvidos

As condições de trabalho, para determinação de chumbo e cádmio no mesmo polarograma, bem como questões sobre interferência, eletrólito suporte, etc., foram obtidas da referência [65], sofrendo adequações às condições do laboratório e da matriz de trabalho.

A metodologia original [65] utiliza a técnica voltamétrica de pulso diferencial por *stripping* anódico e é aplicada para amostras de água doce e água do mar que já tenham sido previamente filtrada e irradiadas. Esta se baseia na eletrodeposição do cádmio e chumbo no eletrodo de mercúrio de gota pendente e subsequente determinação voltamétrica dos mesmos. O tempo requerido para análise de uma amostra, incluindo duas adições de padrão, é de aproximadamente 40 minutos (usando um tempo de pré-concentração de 5 minutos). Após diversos testes, com diferentes técnicas, chegou-se ao método que melhor se adequou à matriz em estudo, que utilizou a técnica de voltametria de onda quadrada por *stripping* anódico e com tempo de deposição de dois minutos para cada amostra.

Os parâmetros de leitura e determinação foram ajustados nas condições mostradas na tabela 5.2. Com os parâmetros instrumentais ajustados, conforme tabela 5.2, foi aplicado o procedimento detalhado a seguir para determinação simultânea de cádmio e chumbo em amostras de água doce:

- 1) Transferir 9 mL da amostra para célula eletroquímica, com auxílio de pipeta automática de precisão;
- 2) Adicionar 1 mL de cloreto de potássio 1 mol L^{-1} , com auxílio de pipeta automática de precisão;
- 3) Inserir o bastão magnético de agitação;
- 4) Iniciar o processo eletroquímico, conforme programação do polarógrafo.

Tabela 5.2 - Condições e parâmetros utilizados no polarógrafo para leitura e determinação de cádmio e chumbo.

| | |
|-------------------------------|--------|
| Técnica | SWV |
| Potencial inicial (V) | -1,000 |
| Potencial final (V) | -0,150 |
| Potencial de deposição (V) | -1,000 |
| Tempo de deposição (s) | 120 |
| Tempo de purga inicial (s) | 480 |
| Tempo de purga intervalos (s) | 120 |
| Tempo de equilíbrio (s) | 5 |
| Altura de pulso (mV) | 20 |
| Incremento de varredura (mV) | 2 |
| Frequência (Hz) | 120 |
| Número de ciclos | 1 |

Após a leitura da amostra, são feitas três adições de solução padrão, em alíquotas de $25 \mu\text{L}$, cuja concentração seja suficiente para duplicar o teor dos metais inicialmente presentes na amostra. O teor do metal na amostra é calculado com base no método da adição de padrão.

5.3.7 Metodologia para determinar cobalto e níquel dissolvidos

As condições de trabalho para determinação simultaneamente de níquel e cobalto, no mesmo polarograma, bem como questões sobre interferência, eletrólito suporte, etc., foram obtidas através da referência [65], sofrendo adaptações às condições analíticas, conforme ocorreu para determinação de cádmio e chumbo.

A metodologia original [65] utiliza a técnica voltamétrica de varredura linear por *stripping* catódico e é aplicada para amostras de água doce e água do mar que já tenham sido previamente filtrada e irradiadas. Esta se baseia na eletrodeposição de complexos formados por Ni(II) e Co(II) com o ligante dimetilglioxima e sua subsequente determinação polarográfica. O tempo médio requerido para análise de uma amostra, incluindo duas adições de padrão, é de aproximadamente 15 minutos (usando um tempo de pré-concentração de 7 minutos). Após diversos testes, com diferentes técnicas, chegou-se a um método que melhor se adequou à matriz em estudo, que utilizou a técnica voltamétrica de onda quadrada por *stripping* catódico e com tempo de deposição de três minutos para cada amostra. Os parâmetros de leitura e determinação ajustados às condições estão apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Condições e parâmetros utilizados no polarógrafo para leitura e determinação de níquel e cobalto.

| | |
|----------------------------------|--------|
| Técnica | SWV |
| Potencial inicial (V) | -0,900 |
| Potencial final (V) | -1,550 |
| Potencial de condicionamento (V) | -0,700 |
| Tempo de condicionamento (s) | 180 |
| Tempo de purga inicial (s) | 480 |
| Tempo de purga intervalos (s) | 120 |
| Tempo de equilíbrio (s) | 5 |
| Altura de pulso (mV) | 20 |
| Incremento de varredura (mV) | 2 |
| Frequência (Hz) | 120 |
| Número de ciclos | 1 |

Após ajustar os parâmetros mostrados na tabela 5.3, foi seguido o procedimento descrito a seguir para determinação simultânea de níquel e cobalto em amostras de água doce:

- 1) Transferir 9mL da amostra para célula eletroquímica, com auxílio de pipeta automática de precisão;
- 2) Ajustar o pH da amostra para 9 pela adição de quantidade apropriada de NH_4OH 1:1
- 3) Adicionar 100 μL de borato pH 9,0;
- 4) Adicionar 40 μL de solução de dimetilglioxima 0,1 mol L^{-1} ;
- 5) Inserir o bastão de agitação;
- 6) Iniciar a determinação eletroquímica;
- 7) Após a leitura da amostra, efetuar adição de padrão em alíquotas de 25 μL em concentração suficiente para duplicar o teor de metais presentes na amostra. Devem ser feitas 3 adições de padrão para construir a curva de trabalho e calcular o teor conforme método da adição de padrão.

5.4 TRATAMENTO DE DADOS

5.4.1 Análise do material de referência certificado

Os resultados analíticos foram aferidos através da análise, em triplicata, do material de referência SLRS-4 (River Water Reference Material for Trace Metals by National Research Council Canada), que é amplamente utilizado na validação de resultados na determinação de metais em amostras de água com salinidade zero.

Os valores médios das concentrações dos metais dissolvidos (cádmio, chumbo, cobalto e níquel), encontrados pelas metodologias recomendadas neste trabalho, são comparados com os valores apresentados nos certificados, que se encontram no Anexo B.1.

5.4.2 Comparação das concentrações médias dos metais em estudo

As concentrações médias dos metais analisados nas 24 amostras coletadas na Lagoa Mirim são comparadas com os limites máximos para os metais dissolvidos estipulados

pela legislação holandesa [102] para águas não poluídas, como sugerido por Friedrich, 2004 [41], pois a legislação brasileira não aborda os limites de concentração para metais na fração dissolvida. São comparadas também com os valores médios encontrados no cruzeiro de inverno feito por Friedrich, 2004 [41] nas mesmas estações de coleta.

5.4.3 Comparação entre duas estações do ano (outono e inverno)

Os teores de metais dissolvidos encontrados nas 24 amostras da Lagoa Mirim no cruzeiro de outono são comparados com os encontrados por Friedrich, 2004[41] no cruzeiro de inverno. As 24 estações de coletas para o cruzeiro de outono e de inverno têm localização idêntica.

Os perfis de distribuição de cada metal, ao longo das estações de amostragem, nas duas estações do ano, são comparados, buscando identificar possíveis correlações entre a distribuição dos metais no inverno e outono.

A interpretação dos resultados também poderá identificar os locais de amostragem que apresentam teores acima do limite permitido pela legislação holandesa, indicando a possibilidade da ocorrência de aporte antropogênico.

Foi realizado o teste estatístico de Correlação de Pearson entre os valores encontrados nas duas estações do ano, objetivando quantificar a relação existente entre os dois cruzeiros e verificar se algum dos metais apresenta comportamento semelhante em ambas estações do ano. O Software utilizado para os tratamentos estatísticos foi Statistica 6.0.

5.4.4 Análise de Componentes Principais - ACP

Foi utilizada a técnica de Análise de Componentes Principais (ACP), que é uma técnica estatística multivariada que trata das relações internas de um conjunto inicial de variáveis correlacionadas por um conjunto menor de fatores, ou variáveis hipotéticas que explicam a maior parte da variância do conjunto original. Os objetivos de utilizar esta técnica são os seguintes:

- a identificação de um conjunto de variáveis fundamentais;
- a redução das dimensões do problema;
- a eliminação das variáveis que contribuem com pouca informação;

- a identificação dos parâmetros físico-químicos que estão associados a cada uma das estações de coleta.

A ACP permite examinar de modo simplificado a globalidade das variáveis e amostras em estudos ambientais, embora a perda de informações inerente ao método seja inevitável.

Esta técnica foi aplicada aos 13 parâmetros analisados por Friedrich, 2004[41], no cruzeiro de outono, e aos metais analisados neste trabalho, totalizando 17 variáveis a serem tratadas estatisticamente.

Concluída a análise de componentes principais, foi gerado um gráfico no qual estão distribuídos os parâmetros físico-químicos e as estações de coleta, em função dos fatores gerados pela mesma. Este gráfico permite identificar que parâmetros devem ser considerados na avaliação de cada estação de coleta.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Comparação com material de referência certificado

Os resultados médios das concentrações de níquel, cobalto, chumbo e cádmio, presentes no material de referência SLRS-4 (River Water Reference Material for Trace Metals by National Research Council Canada), seguindo a metodologia recomendada neste trabalho, podem ser observados na tabela 5.4 e comparados com os teores certificados no laudo de análise (Anexo B.1).

Tabela 5.4 - Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metais pela técnica polarográfica e teores do material de referência seguido dos limites de confiança em um nível de 0,95

| Metais | Concentração polarográfica | Material de referência |
|--------|----------------------------|------------------------|
| Pb | 0,083 | $0,086 \pm 0,007$ |
| Cd | 0,015 | $0,012 \pm 0,002$ |
| Ni | 0,640 | $0,670 \pm 0,080$ |
| Co | 0,034 | $0,033 \pm 0,006$ |

Os resultados médios das triplicatas dos teores dos quatro metais dissolvidos analisados polarograficamente concordam com os apresentados no certificado do material de referência. No Anexo C.1 encontram-se os valores individuais de cada determinação do teor de metais dissolvidos presentes no padrão certificado SLRS-4.

5.5.2 Comparação das concentrações médias dos metais em estudo

A tabela 5.5 apresenta os teores médios dos metais analisados nas 24 amostras coletadas na Lagoa Mirim, pela técnica polarográfica, os resultados médios encontrados para as mesmas estações de coleta no cruzeiro de inverno realizado por Friedrich, 2004 [41] e os valores máximos estipulados pela legislação holandesa. No Anexo D, encontram-se os resultados brutos obtidos em todas as estações de amostragem, para os metais analisados polarograficamente e para os analisados no cruzeiro de inverno por Friedrich, 2004 [41].

Tabela 5.5 - Concentrações médias de elementos-traço dissolvidos ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações do ano, seguido de seus desvios padrão e valores da legislação holandesa.

| Local | Pb | Ni | Co | Cd |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| L. Mirim (outono) | 1,37±0,49 | 0,59±0,29 | 0,17±0,04 | 0,13±0,06 |
| L. Mirim ¹ (inverno) | 4,06±1,34 | 2,13±4,14 | NA | 0,16±0,13 |
| Legislação Holandesa ² | 25 | 10 | 5 | 0,2 |

¹ Friedrich[41], ² Szymanowska *et al.* [102], NA elemento não analisado

Conforme pode ser visualizado na tabela 5.5, os teores encontrados para a Lagoa Mirim são inferiores aos limites máximos permitidos pela legislação holandesa, não evidenciando problemas de contaminação neste ambiente pelos metais avaliados.

Para chumbo e níquel, as maiores concentrações são encontradas no inverno, indicando algum tipo de atividade nesta época do ano que pode ocasionar esta elevação. O teor de cádmio na Lagoa Mirim parece não ser afetado pelas variações hidrológicas, pois manteve praticamente o mesmo teor em ambas estações (outono e inverno).

5.5.3 Comparação das concentrações para cádmio

A figura 5.5 mostra os perfis de distribuição de cádmio dissolvido nas duas estações (outono e inverno) ao longo das estações de coleta da Lagoa Mirim e o valor máximo estipulado pela legislação holandesa.

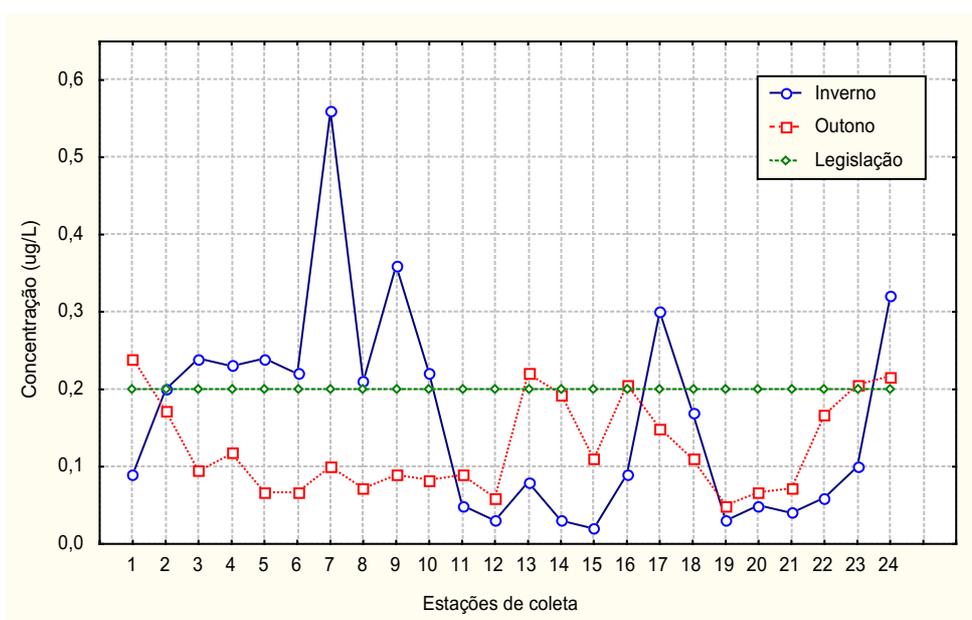


Figura 5.5 - Concentração de Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) nas duas estações (outono e inverno) e o valor máximo admitido pela legislação holandesa.

De acordo com a tabela 5.5, mostrada anteriormente, os teores médios de cádmio dissolvido ao longo das 24 estações de coleta no cruzeiro de inverno da Lagoa Mirim encontraram-se abaixo dos limites permitidos pela legislação holandesa. Porém, de acordo com o gráfico da figura 5.5, pode-se visualizar que as estações 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 17 e 21 têm teores acima do permitido por esta legislação, evidenciando possíveis aportes de cádmio nesta época do ano. Já, para o cruzeiro de outono, somente as estações 1, 13 e 24 apresentam teores levemente acima do permitido pela legislação.

A figura 5.6 mostra o resultado da correlação de Pearson entre os teores de cádmio no outono e inverno na Lagoa Mirim. A correlação encontrada entre eles é de apenas 8%, demonstrando que o comportamento de cádmio é completamente diferente nas duas estações do ano.

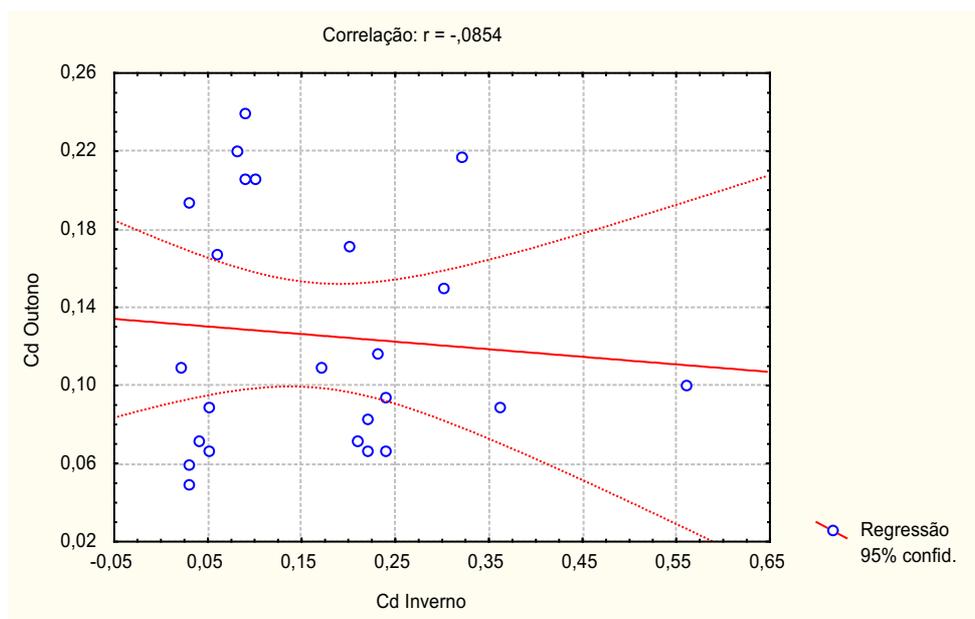


Figura 5.6 - Correlação entre os teores de Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono).

Verifica-se, então, que para cádmio, os teores médios devem ser interpretados com cautela, uma vez que existem estações com teores bastante acima do permitido pela legislação enquanto em outras estes teores são mínimos.

As médias dos teores de cádmio poderiam induzir a afirmar que este elemento se comporta de forma semelhante nas duas estações do ano. No entanto, a baixa correlação entre as estações de coleta reforça a necessidade de avaliação individual de cada estação.

As altas concentrações de cádmio no inverno podem ser associadas ao transporte de resíduos de fertilizantes fosfatados [42] usados nas proximidades da área em estudo.

5.5.4 Comparação das concentrações para chumbo

A figura 5.7 mostra os perfis de distribuição de chumbo dissolvido nas duas estações (outono e inverno) ao longo das estações de coleta da Lagoa Mirim e o valor máximo estipulado pela legislação holandesa.

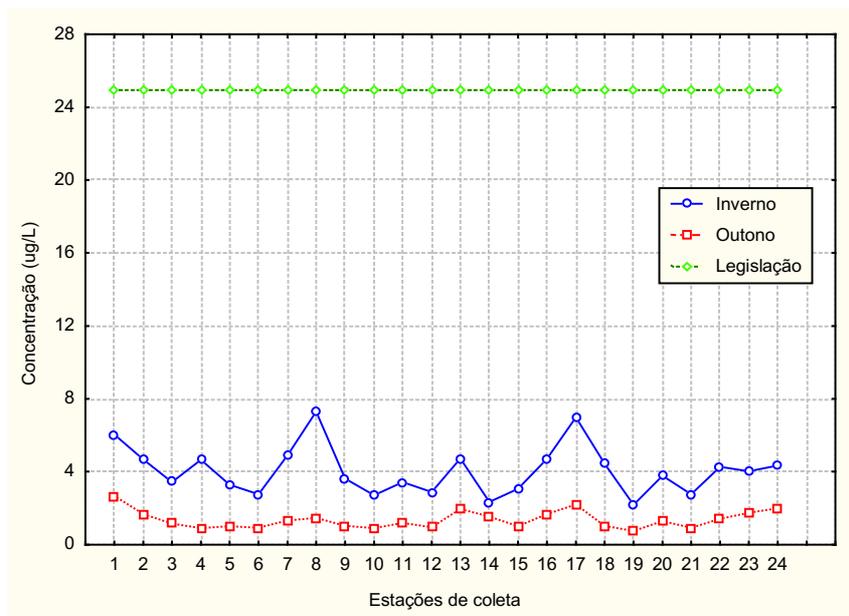


Figura 5.7 - Concentração de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono) e da legislação holandesa.

De acordo com a figura 5.7, pode-se visualizar que, para as duas estações do ano, os teores médios de chumbo dissolvidos ao longo das 24 estações são bastante inferiores aos limites máximos permitidos pela legislação holandesa, como mostrado anteriormente.

A figura 5.8 mostra o resultado da correlação de Pearson entre os teores de chumbo no inverno e outono. A correlação encontrada entre eles é de 67%, mostrando que a variação nos teores de chumbo ao longo das estações de coleta tem um perfil de distribuição semelhante nas duas estações do ano.

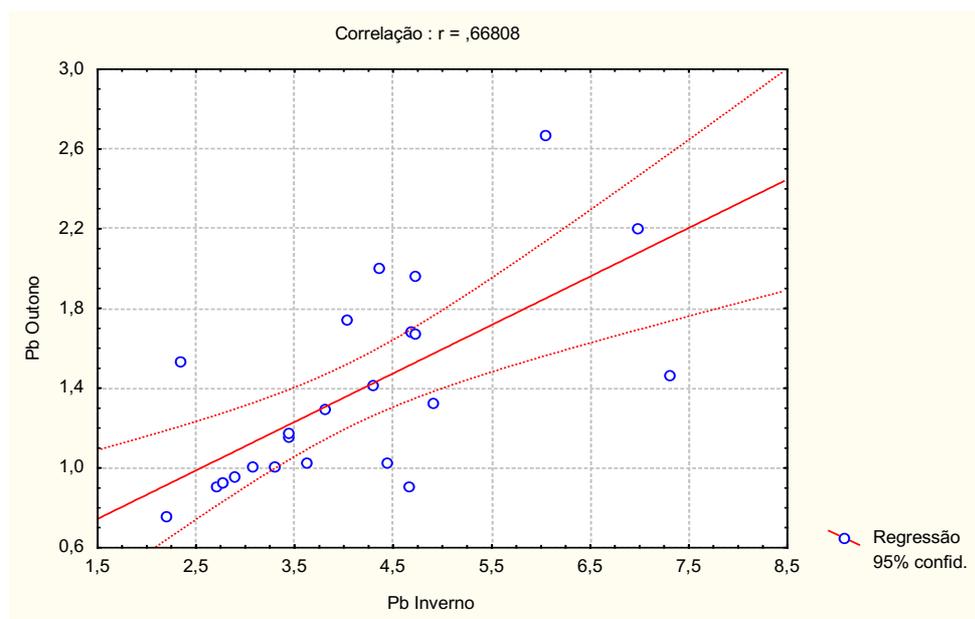


Figura 5.8 - Correlação entre os teores de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono).

Os teores de chumbo dissolvido, para todas as estações de coleta, são superiores no inverno, conforme demonstrado pelos teores médios nas duas estações do ano (tabela 5.5). A ocorrência de concentrações persistentemente mais elevadas no inverno sugere a ocorrência de fenômeno ainda não identificado, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados.

5.5.5 Comparação das concentrações de níquel

A figura 5.9 mostra os perfis de distribuição de níquel dissolvido nas duas estações (outono e inverno) ao longo das estações de coleta e o valor máximo estipulado pela legislação holandesa.

De acordo com o gráfico da figura 5.9, pode-se visualizar que, para as duas estações do ano, os teores médios de níquel dissolvido ao longo das estações de coleta nos dois cruzeiros são inferiores aos limites máximos permitidos pela legislação holandesa. No inverno, o teor de níquel da estação 4 atingiu teores duas vezes o máximo permitido pela legislação, o que não se repetiu no outono.

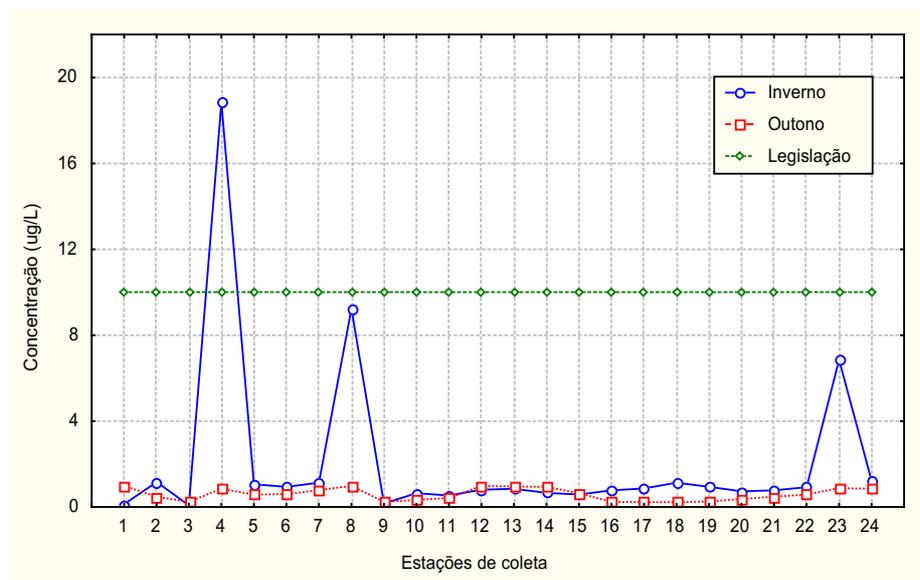


Figura 5.9 - Concentração de Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono) e da legislação holandesa.

O gráfico da figura 5.10 mostra o resultado da correlação de Pearson entre os teores de níquel no inverno e outono nas diversas estações da Lagoa Mirim. A correlação encontrada entre eles é de apenas 37%, mostrando que os perfis de distribuição são diferentes nas duas estações do ano.

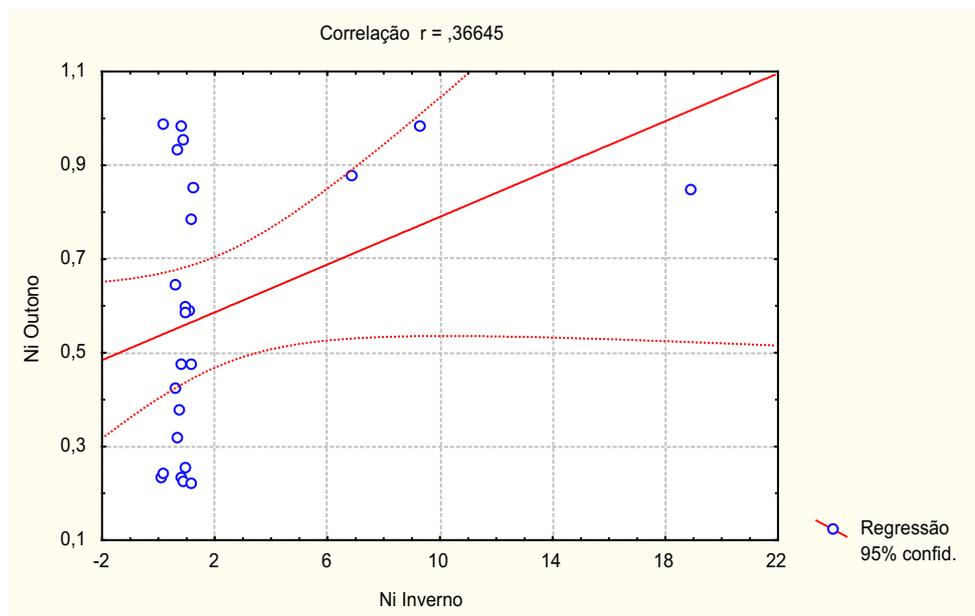


Figura 5.10 - Correlação entre os teores de Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim nas duas estações (inverno e outono).

Praticamente em todas as estações de coleta os teores de níquel dissolvido são superiores no inverno quando comparados ao outono, semelhante ao ocorrido com o metal cádmio, reafirmando a necessidade de maior investigação destes metais na Lagoa Mirim.

5.5.6 Comparação das concentrações de cobalto

A figura 5.11 mostra o perfil de distribuição dos teores de cobalto na Lagoa Mirim no outono, ao longo das estações de coleta, e o valor máximo estipulado pela legislação holandesa. Não são apresentados os teores de cobalto para o inverno por este não ter sido analisado.

De acordo com a figura 5.11, pode-se verificar que os teores médios de cobalto dissolvido ao longo das 24 estações de coleta, no cruzeiro de outono da Lagoa Mirim, são bastante inferiores ao limite máximo permitido pela legislação holandesa, como mostrado na tabela 5.5, não evidenciando aportes de cobalto na Lagoa Mirim nesta época do ano.

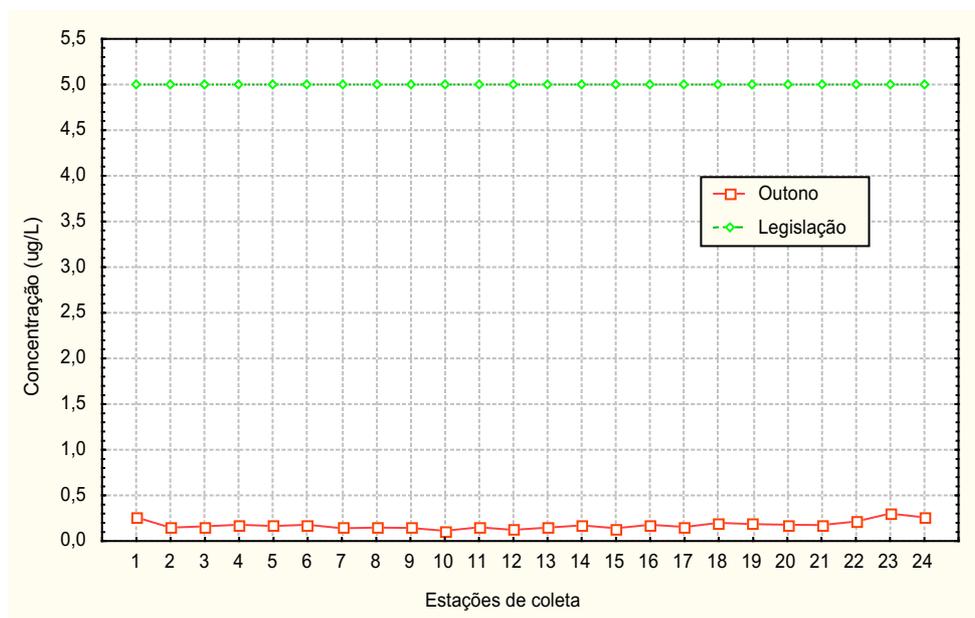


Figura 5.11 - Concentração de Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) na Lagoa Mirim no cruzeiro de outono e limite máximo permitido pela legislação holandesa.

5.5.7 Análise de Componentes Principais - ACP

A existência de inter-relação entre variáveis em estudo foi investigada mediante análise de componentes principais (ACP), segundo Hair, 1995 [45], a qual se mostrou uma importante ferramenta para interpretação dos dados.

O estudo da ACP foi realizado sem formulação de qualquer hipótese probabilística de partida, distinguindo-se por isso da Análise Fatorial amplamente utilizada, tendo apenas o objetivo de verificar quais as associações de parâmetros mais fortes se observam nas amostras de água da Lagoa Mirim. Apesar de não se tratar de uma Análise Fatorial propriamente dita, chamaram-se os novos eixos gerados de Fatores ou simplesmente F1, F2,..., Fn.

Caso houvesse uma hipótese probabilística de partida, ou seja, fosse conhecido por trabalhos anteriores o comportamento esperado das variáveis em estudo, seria possível utilizar o recurso de rotação de eixos dos fatores gerados na ACP, para encontrar a resposta mais adequada ao presente estudo. Como não foi formulada qualquer hipótese, é preciso verificar a necessidade de usar rotação dos eixos dos fatores gerados pela análise de componentes principais. Se a indicação for para realizar a rotação de eixos, então deve-se definir a opção que melhor represente o ambiente em estudo.

Existem diversas formas de efetuar a rotação dos eixos gerados pela ACP. São elas: Varimax Raw, Varimax Normalizada, Biquartimax Raw, Biquartimax Normalizada, Quartimax Raw, Quartimax Normalizada, Equamax Raw, Equamax Normalizada e a forma sem qualquer rotação. Todas estas formas agrupam as variáveis em fatores, porém, de acordo com a opção feita, as variáveis são agrupadas de diferentes formas e fornecem percentuais de explicação diferentes. Quando não for formulada hipótese inicial, como no presente estudo, todas as formas de rotação são aplicadas e verifica-se qual delas gera o maior percentual de explicação para o primeiro fator gerado, pois este é considerado o fator mais importante na análise de componentes principais. Os fatores são gerados por ordem decrescente de importância.

A tabela 5.6 mostra os percentuais de explicação dos 2 primeiros fatores, que são os mais importantes gerados pela ACP, para os resultados das amostras da Lagoa Mirim, utilizando as diferentes formas de rotação e o caso sem qualquer rotação de eixos.

Tabela 5.6 - Diferentes formas de rotação dos eixos gerados pela ACP e os correspondentes percentuais de explicação.

| ROTAÇÃO | FATOR 1 (% de explicação) | FATOR 2 (% de explicação) |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Sem rotação | 27,27 | 18,51 |
| Varimax Raw | 20,59 | 19,30 |
| Varimax Normalizada | 21,12 | 18,10 |
| Biquartimax Raw | 21,14 | 19,42 |
| Biquartimax Normalizada | 21,90 | 18,26 |
| Quartimax Raw | 21,67 | 19,48 |
| Quartimax Normalizada | 22,66 | 18,35 |
| Equamax Raw | 21,67 | 19,48 |
| Equamax Normalizada | 22,66 | 18,35 |

A partir dos resultados mostrados na tabela 5.6, foi feita a opção pela utilização dos dados não rotados para aplicação da ACP, pois esta condição gerou o maior percentual de explicação para o Fator 1, sem grande perda no percentual do Fator 2.

Para a aplicação da ACP, os dados foram padronizados de modo que a média ficasse igual a zero e o desvio padrão igual a 1, de acordo com Wenchuan *et al.*, 2001[109].

Após definida a forma de rotação de eixos, deverá ser verificado quantos fatores melhor representam o ambiente em estudo. Primeiramente, é verificado, na figura 5.12, os autovalores (“eigenvalues”) que incluíram todas as variáveis em estudo, no presente caso são 17, contra um valor estatístico próprio. A princípio, a mudança de inclinação da curva gerada indica quantos fatores são necessários para explicar o caso que está sendo avaliado. Observando a figura 5.12, verifica-se uma mudança de inclinação na curva dos autovalores entre a quarta e quinta componente. Este aspecto indica a maior importância dos cinco primeiros fatores, justificando que seja dado maior ênfase a estes.

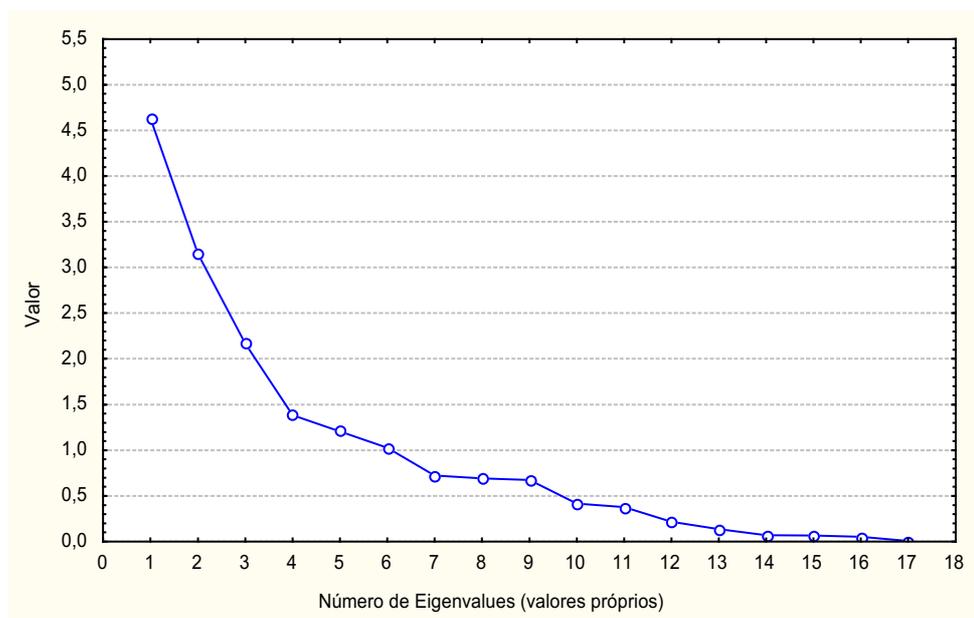


Figura 5.12 – Gráfico dos valores de autovalores (eigenvalues) referentes a cada uma das componentes.

Deste modo, as 17 variáveis em estudo foram reduzidas a 5 fatores, os quais explicaram 73,76% da variabilidade dos dados, conforme apresentado na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Autovalores e percentual de variância explicada dos cinco fatores extraídos pela ACP.

| Fator | autovalor acumulado | % acumulado |
|-------|---------------------|-------------|
| 1 | 4,63 | 27,27 |
| 2 | 7,78 | 45,77 |
| 3 | 9,95 | 58,52 |
| 4 | 11,33 | 66,66 |
| 5 | 12,54 | 73,76 |

A tabela 5.8 mostra o resultado gerado pela análise estatística de componentes principais, onde se pode visualizar as cargas fatoriais das 17 variáveis para cada fator gerado.

De acordo com os resultados mostrados na tabela 5.8, pode-se verificar quais variáveis refletem melhor o que acontece na Lagoa Mirim. Variáveis que tiverem valores de

cargas fatoriais superiores a 0,6 representam aquelas de maior importância naquele fator. Como salientado anteriormente, os fatores são ordenados de acordo com a importância, ou seja, o fator 1 é mais relevante do que o fator 2 e assim sucessivamente.

Através do gráfico dos autovalores mostrado na figura 5.12, foi sugerido que cinco fatores melhor explicariam o ambiente. Porém, ao analisar as cargas fatoriais mostradas na tabela 5.8, verifica-se que nenhuma das variáveis agrupadas no fator 5 possui valor superior a 0,6; ou seja, neste fator não existem variáveis de grande importância para avaliação do ambiente em estudo. Por isso, foi feita a opção por uma resposta com apenas quatro fatores, mesmo que o percentual de explicação seja reduzido de 73,76% para 66,66%.

Tabela 5.8 - Cargas fatoriais das variáveis para cada fator gerado, sendo grifados os valores mais importantes.

| FATORES | | | | | |
|--------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------|
| Variáveis | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Cond. | -0,612402 | 0,291281 | -0,380922 | -0,302962 | 0,361102 |
| pH | -0,752570 | 0,206757 | -0,252288 | 0,001509 | -0,302854 |
| OD | -0,574410 | -0,465882 | -0,526995 | 0,151523 | 0,004439 |
| MS | -0,398197 | 0,815614 | -0,119889 | 0,075655 | 0,085008 |
| NH ₄ | 0,362798 | 0,537641 | -0,565803 | 0,306425 | -0,062520 |
| PO ₄ | 0,288575 | 0,782982 | 0,338126 | 0,142818 | -0,073322 |
| NO ₂ | 0,444031 | -0,035469 | 0,080484 | -0,391607 | -0,062106 |
| NO ₃ | 0,575892 | 0,278830 | -0,368730 | -0,160228 | -0,366262 |
| SiO ₄ | -0,500601 | 0,516466 | 0,258569 | 0,320596 | -0,033717 |
| N/P | 0,057428 | -0,428646 | -0,832574 | 0,114617 | -0,094441 |
| P _{total} | 0,123538 | 0,037911 | -0,061449 | 0,840739 | -0,206000 |
| N _{total} | 0,226692 | -0,485666 | 0,275586 | 0,284932 | 0,360329 |
| ÓG | -0,068629 | 0,461631 | -0,258385 | -0,138572 | 0,104280 |
| Pb | 0,771558 | 0,214640 | -0,356726 | -0,038413 | 0,279163 |
| Ni | 0,444019 | 0,418214 | 0,055089 | -0,135686 | 0,180025 |
| Cd | 0,817335 | 0,048485 | -0,221740 | -0,025744 | 0,363947 |
| Co | 0,822102 | -0,176814 | 0,057615 | 0,162277 | -0,113323 |
| % de explicação | 27,27 | 18,51 | 12,75 | 8,14 | 7,10 |

Na figura 5.13 é apresentado o gráfico dos dois primeiros fatores gerados pela ACP, ou seja, os eixos que melhor representam o ambiente em estudo, enquanto na figura 5.14 é apresentado o gráfico dos demais fatores.

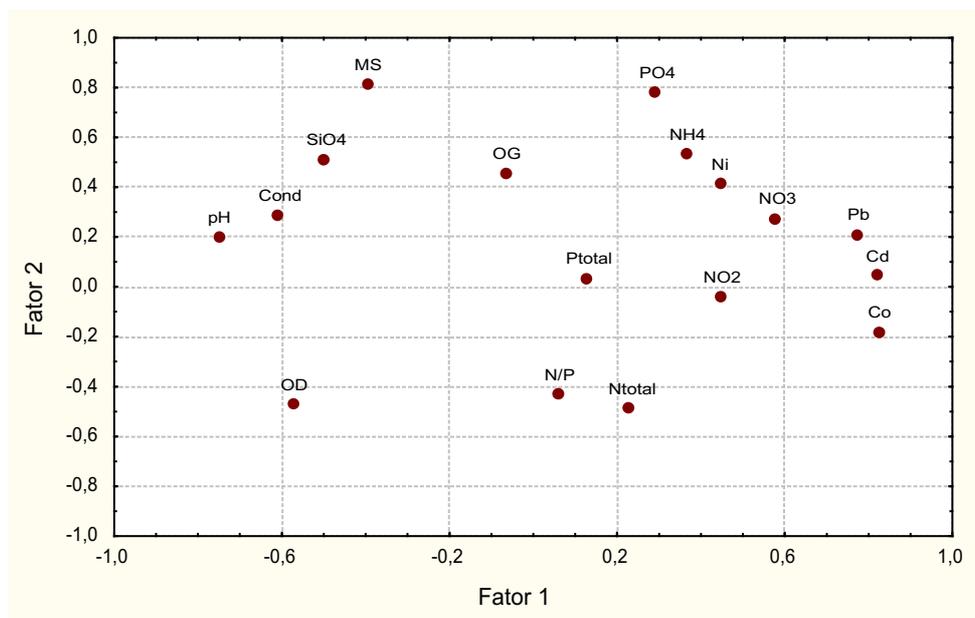


Figura 5.13 – Resultado da ACP, Fator 1 versus Fator 2.

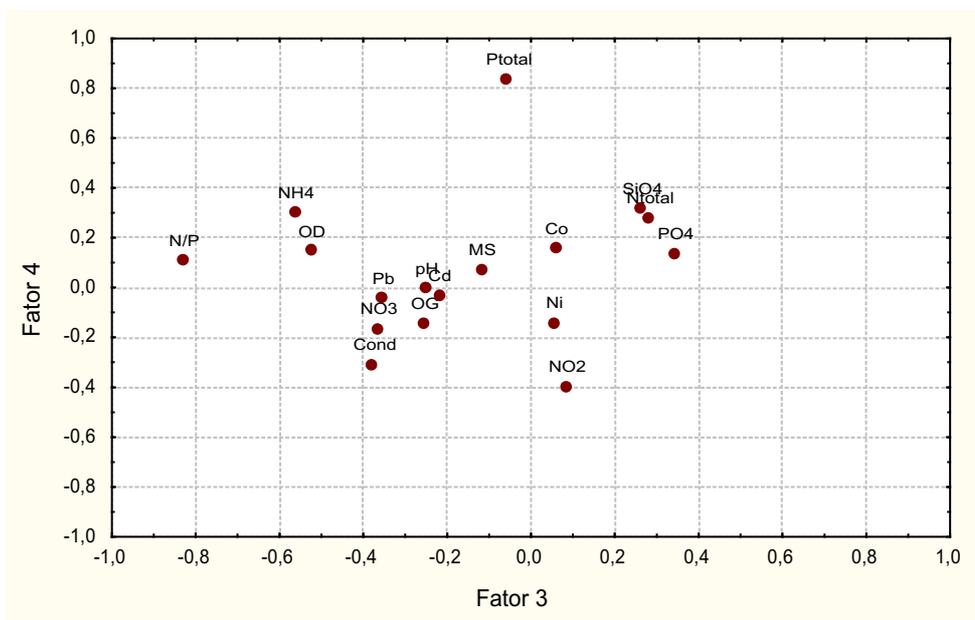


Figura 5.14 - Resultado da ACP, Fator 3 versus Fator 4.

O Fator 1 explica 27,27% da variabilidade total dos dados e apresenta altos valores positivos para chumbo, cádmio e cobalto e alto valor negativo para pH e condutividade (figura 5.13). Os metais chumbo, cádmio e cobalto são os principais parâmetros que representam o que acontece na Lagoa Mirim. A partir deles, é possível tentar avaliar que alterações podem estar ocorrendo neste ambiente.

O Fator 2 é responsável pela explicação de 18,51% da variabilidade dos dados e apresentou altos valores positivos para os teores de fosfato (PO_4) e para material em suspensão (MS).

O Fator 3 apresentou apenas a relação nitrogênio/fósforo (N/P) como uma variável relevante de avaliação do ambiente em estudo.

O Fator 4 apresentou a variável fósforo total (P_{total}) unicamente como significativa.

Esta avaliação pode mostrar quais variáveis representam melhor o que ocorre na Lagoa Mirim, porém não aborda quais estações de coleta são mais afetadas por estas variáveis. Para uma avaliação preliminar foi construído o gráfico da figura 5.15, das estações de coleta em função dos dois primeiros fatores gerados pela ACP, objetivando avaliar a influência dos fatores sobre as estações de coleta.

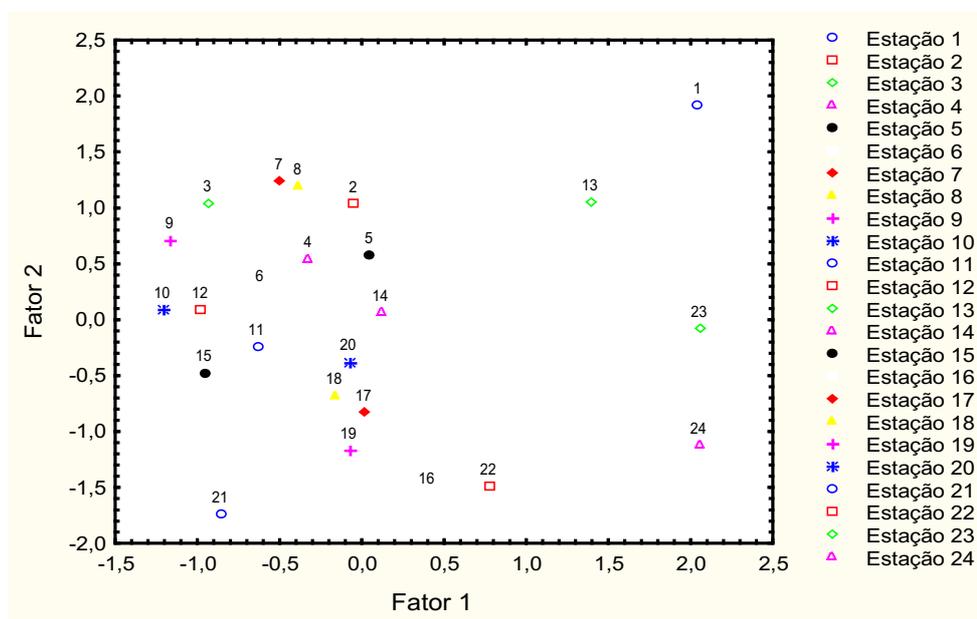


Figura 5.15 - Distribuição das estações de coleta em função dos fatores 1 e 2.

No gráfico da figura 5.15, aparecem as 24 estações de coleta em função dos dois primeiros fatores gerados pela ACP, podendo apenas identificar quais estações são mais intensamente afetadas por quais fatores. Para uma melhor avaliação do ambiente, é necessário incluir neste gráfico, as 17 variáveis em estudo. Para isto, as cargas fatoriais geradas pela ACP, das 17 variáveis em estudo, são graficadas com os escores fatoriais das 24 estações de coleta, gerando o gráfico da figura 5.16. O procedimento detalhado para construção dos gráficos das figuras 5.15 e 5.16, utilizando o Software Statistica 6.0 encontram-se no Anexo E.

Como mostrado anteriormente, as variáveis que possuem maior peso positivo no fator 1 são chumbo, cádmio e cobalto e as estações com maior peso positivo no mesmo fator são as estações 1, 13, 23 e 24 e a estação 22 com menor intensidade, podendo indicar que estas são as estações que mais afetam o teor de chumbo, cádmio e cobalto na Lagoa Mirim. O pH e a condutividade foram as variáveis que mais pesaram negativamente no fator 1, e as estações com maior peso negativo no mesmo fator foram as estações 3, 9, 10, 12, 15 e 21.

As estações com altos valores positivos no primeiro fator (estações 1, 13, 23 e 24) estão todas localizadas próximas à desembocaduras de rios (tabela 5.1), os quais provavelmente sejam os responsáveis pelos aportes antropogênicos destes metais. A estação 22, que afetou mais fracamente os teores de chumbo, cádmio e cobalto, está situada no porto da cidade de Santa Vitória do Palmar, que pode também acarretar a entrada antropogênica destes metais.

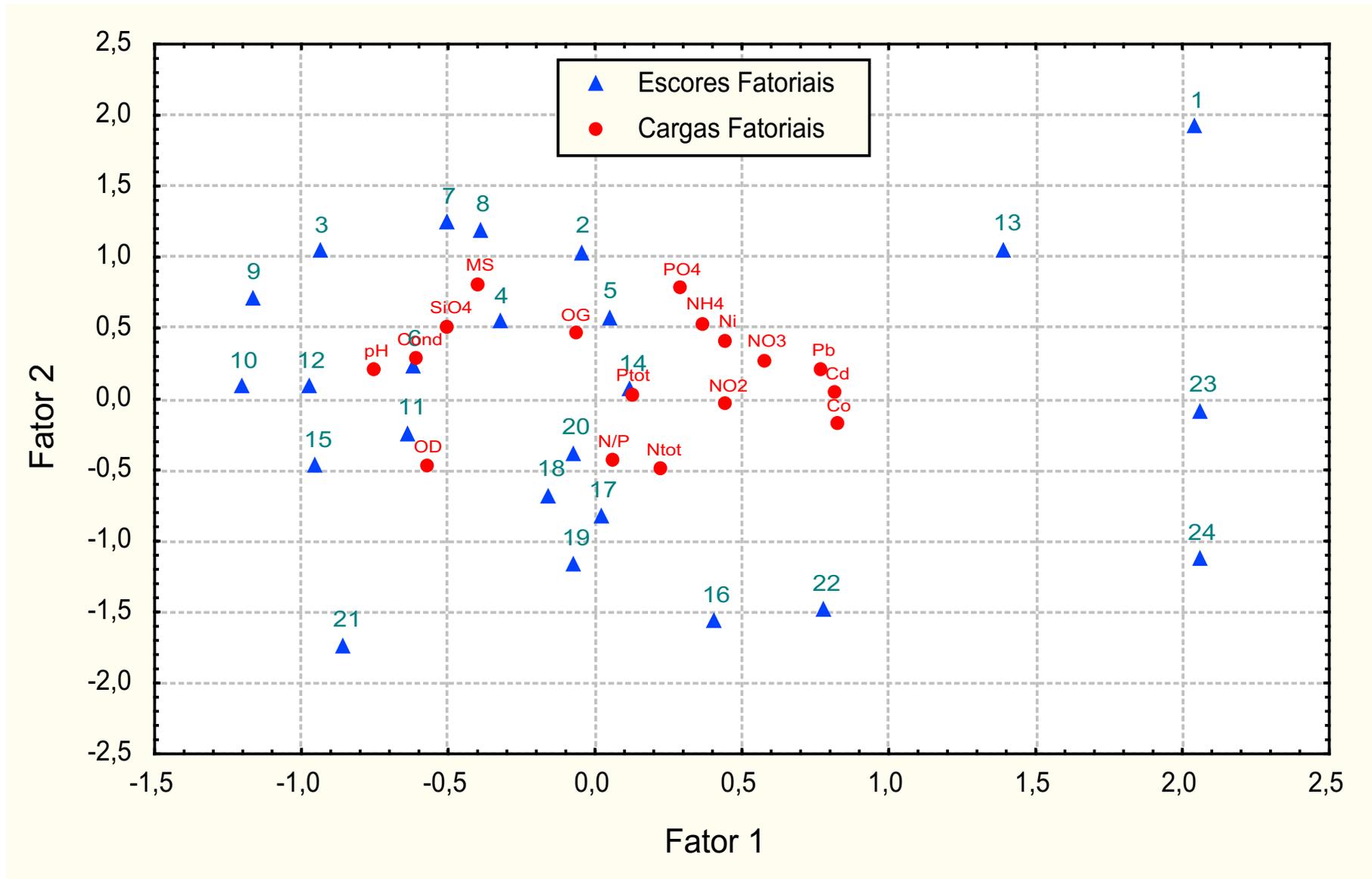


Figura 5.16 - Distribuição das estações e variáveis em função dos fatores 1 e 2.

As estações 3, 9,10,12,15 e 21, sendo todas praticamente no interior da Lagoa Mirim (tabela 5.1) não são afetadas por aporte antropogênico o que é confirmado pelas cargas fatoriais atribuídas às variáveis pH e condutividade no primeiro fator gerado pela ACP.

Para o fator 2, as variáveis que possuem maior peso positivo foram material em suspensão (MS) e fosfato (PO_4) e as estações com maior peso positivo no mesmo fator são as estações 1, 2, 3, 7 e 8. As três primeiras estações estão situadas em desembocaduras, justificando o possível aporte de fosfatos e material em suspensão.

Uma possível relação entre nutrientes e metais pode ser verificada ao considerar variáveis significativas aquelas que possuem valores de cargas fatoriais superiores a 0,5, ou seja, ao adotar um critério mais flexível para interpretar os resultados gerados pela ACP. O agrupamento dos nutrientes com metais indica que esses elementos possuem uma fonte comum e isto leva às atividades agrícolas. Estudos sobre os efeitos da utilização de insumos agrícolas, como praguicidas e fertilizantes, neste ambiente devem ser implementados para reforçar esta hipótese.

5.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia polarográfica para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto dissolvido em águas superficiais, sugerida neste trabalho, foi validada pela análise do material de referência certificado SLRS-4 (River Water Reference Material for Trace Metals by National Research Council Canada). Os limites de detecção encontrados para os metais chumbo, cádmio, cobalto e níquel foram respectivamente $2,6 \cdot 10^{-11}$, $8,0 \cdot 10^{-11}$, $1,1 \cdot 10^{-10}$ e $5,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$.

Os teores médios dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto na Lagoa Mirim, nos cruzeiros de outono e inverno, são inferiores aos limites máximos permitidos pela legislação holandesa, não evidenciando problemas de contaminação neste ambiente.

O perfil de distribuição dos metais avaliados nas duas estações hidrológicas fornece informações complementares que permitem uma melhor interpretação dos teores médios. Para o metal cádmio, os teores médios devem ser interpretados com cautela, uma vez que existem estações com teores bastante acima do permitido pela legislação, enquanto em outras estes teores são mínimos, o que poderia induzir a afirmar que este elemento se comporta de forma semelhante nas duas estações do ano. No entanto, a baixa correlação de Pearson, entre as estações de coleta, reforça a necessidade de avaliação individual de cada

estação de coleta. O comportamento do níquel, com relação ao coeficiente de correlação, entre os teores no inverno e outono, nas diversas estações de amostragem, é bastante similar ao do metal cádmio, mostrando que os perfis de distribuição são diferentes nas duas estações do ano. O resultado da correlação de Pearson entre os teores de chumbo, no inverno e outono, é significativo, mostrando que há um perfil de distribuição semelhante nas duas estações do ano.

A ocorrência de concentrações persistentemente mais elevadas dos metais chumbo, cádmio e níquel no inverno sugere a ocorrência de processo ainda não identificado, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados do comportamento destes metais na Lagoa Mirim.

A técnica estatística de Análise de Componentes Principais apresentou-se absolutamente válida na interpretação dos resultados encontrados para o cruzeiro de outono na Lagoa Mirim.

A ACP fez a clara distinção entre as estações que mais recebem aporte antropogênico dos metais chumbo, cádmio e cobalto daquelas situadas longe das descargas continentais. O aporte de cádmio e cobalto pode estar associado ao uso de fertilizantes fosfatados [42] nas proximidades da área em estudo.

Uma possível relação entre nutrientes e metais indica que esses elementos possuem uma fonte comum e isto leva às atividades agrícolas. Estudos sobre os efeitos da utilização de insumos agrícolas, como praguicidas e fertilizantes, neste ambiente devem ser implementados para reforçar esta hipótese.

Por fim, os resultados apresentados dão crédito para que sejam efetuados pelo menos três cruzeiros (antes do plantio de arroz, durante e depois) e aplicada a mesma técnica para obtenção de uma maior consistência dos dados de base.

6. ANÁLISE DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA PROVENIENTES DE AMBIENTE SALINO

Neste capítulo, são apresentados os resultados das análises de amostras de água superficial, coletadas em ambientes com diferentes salinidades, e os teores de cádmio, chumbo, cobalto e níquel determinados usando as metodologias voltamétricas adaptadas da literatura [65]. As amostras foram coletadas na Lagoa dos Patos e no Oceano Atlântico, permitindo estabelecer um amplo gradiente salino. As amostras, para determinação de metal total dissolvido (cádmio, chumbo, cobalto e níquel), foram coletadas em duplicata para determinação polarográfica no Laboratório de Hidroquímica da FURG e para determinação pela técnica ICP-MS (plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa), no Laboratório do Instituto de Oceanografia de Skidaway, em Savannah, nos Estados Unidos. A comparação entre os resultados gerados pelos diferentes métodos constitui-se numa forma adicional de validação da metodologia polarográfica proposta neste trabalho, além do uso de material certificado.

6.1 DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Lagoa dos Patos (figura 6.1), situada no sul do Brasil, é um corpo lagunar com comunicação direta com o Oceano Atlântico através do Canal da Barra do Rio Grande, com uma superfície global de 10 360 km², tendo 250 km de comprimento, 40 km de largura e 5 m de profundidade, em média.

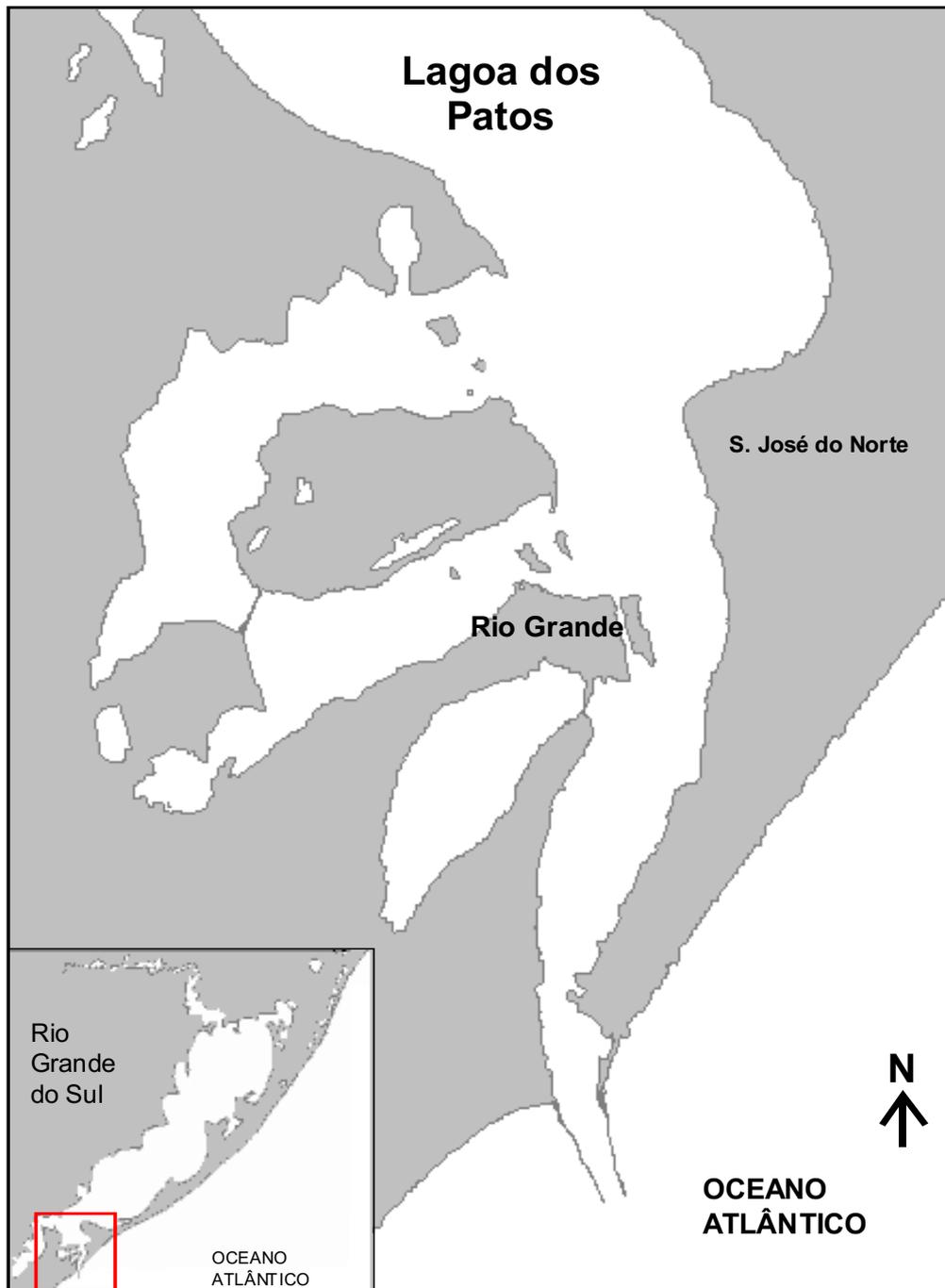


Figura 6.1 – Lagoa dos Patos, Brasil

A Lagoa dos Patos possui baixas concentrações de sal dissolvido, o que é definido como salinidade, ao contrário do Oceano Atlântico que possui salinidades que variam entre 34 e 38 gramas de sal por quilograma de água, tipicamente. As águas de baixas salinidades, provenientes da mistura das águas da Lagoa dos Patos com o Oceano Atlântico, têm menor densidade do que a água do mar e, portanto, formam uma camada relativamente fina e produzem a chamada estratificação vertical. Esta área de influência das águas da Lagoa, que possuem características de menor salinidade, e a de água oceânica circundante, é chamada de “pluma”. Nesta região, os ventos arrastam as águas superficiais e são também a principal fonte de energia disponível para misturar verticalmente as águas diluídas e água do mar [81]. A Lagoa dos Patos pode arrastar para o Oceano Atlântico nutrientes, por exemplo, nitratos e fosfatos, contaminantes orgânicos e inorgânicos gerados na área urbana, somados aqueles provenientes do parque industrial da cidade do Rio Grande. Segundo Niencheski et al., 1999 [72] a salinidade é responsável por importantes variações físico-químicas na região estuarina, principalmente no que tange aos processos de mistura, entre outros.

O estuário da Lagoa dos Patos ocupa 10% da área total da lagoa [68] e localiza-se na região de ligação oceano-lagoa. As três principais estruturas verticais de salinidade, descritas por Cameron e Pritchard, 1963 [21] ocorrem na extremidade sul, caracterizada como um ambiente estuarino [20, 69], onde a salinidade pode variar de 0 a 34 [11]. A zona estuarina, onde ocorrem os fenômenos físicos, químicos e biológicos está subordinada a uma fronteira flutuante regida pelas condições hidrológicas, de ventos e pela descarga fluvial, que na maioria das vezes se restringe aos 70 km de penetração da água salgada, proveniente do Oceano Atlântico. A fronteira inferior da zona de mistura migra conforme o comportamento dos ventos e a variação da descarga fluvial, de forma que, durante o período de grandes vazões continentais, ditadas por intensas precipitações na bacia de drenagem, a linha interna da zona de mistura desloca-se para dentro da Plataforma Continental, sendo que a pluma de água doce pode atingir até 36,5 km [46].

O estuário é cortado por um canal, parte natural e parte dragado, que lhe confere condições de navegabilidade permanente e permite a operacionalidade do porto de Rio Grande e o acesso ao interior da Lagoa dos Patos. O comportamento da intrusão salina é regido pela profundidade do canal de acesso, pela configuração do estuário e pelas condições hidrológicas e meteorológicas da bacia de drenagem.

O estuário é considerado homogêneo e com salinidade nula em períodos de vazante; homogêneo e salgado em períodos de estiagem; e estratificado verticalmente quando

as águas continentais vazam pela superfície e a água oceânica entra pelo fundo, estabelecendo a cunha salina [53].

Segundo o modelo conceitual apresentado por Windom et al., 1999 [110], a Lagoa dos Patos pode ser dividida em três regiões, nas quais processos distintos regem o destino e transformação de constituintes. Na primeira zona (salinidade 0 a 5-7), a remoção de nutrientes e partículas e a mistura de água doce e água salgada são as características dominantes, resultando numa alta produção primária, floculação e deposição de partículas. A segunda zona (salinidade 7 a 25-27) é caracterizada pelo aumento rápido de salinidade ao longo do eixo principal da Lagoa. Nessa região, a regeneração de nutrientes sugere que a remineralização da matéria orgânica é o processo dominante e que a liberação de metais, em associação com este processo, pode contar na distribuição dos metais nesta região. Entretanto, outros processos, como a mobilização do sedimento de fundo podem também explicar estas observações. A terceira zona (salinidade acima de 27) é dominada pela mistura conservativa. Entretanto, nem sempre este comportamento é observado.

A permanente troca de massas d'água entre o Oceano Atlântico e o estuário da Lagoa dos Patos, faz com que a região estuarina apresente alta variabilidade de salinidade e que, em um mesmo dia, as condições do estuário sejam alteradas de homogêneo a estratificado e vice-versa, sendo, portanto, um ambiente riquíssimo a ser estudado. É importante considerar que a Lagoa dos Patos apresenta duas características importantíssimas: o longo tempo de residência/baixa taxa de mistura do sistema e a alta utilização da fonte de nutrientes dentro do sistema. Essas características fornecem oportunidades únicas para melhor avaliar o processo que afeta os elementos traço durante a mistura estuarina [110].

6.2 LOCAL E PERÍODO DE AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada em dois cruzeiros: nos dias 31 de outubro e 10 de novembro de 2003, na Lagoa dos Patos e no Oceano Atlântico. Estes cruzeiros ocorreram como parte integrante de um projeto de cooperação entre o Laboratório de Hidroquímica da FURG e o Instituto de Oceanografia Skidaway, Savannah – USA. As coletas foram realizadas a bordo da lancha oceanográfica *Larus*, por duas equipes de pesquisadores: uma do Laboratório de Hidroquímica da FURG e outra do Laboratório do Instituto de Oceanografia de Skidaway. O objetivo comum era coletar amostras de água superficial com diferentes

salinidades, sendo cada equipe responsável pela coleta e conservação das amostras a serem posteriormente analisadas pelos diferentes laboratórios.

As estações de coleta foram selecionadas de modo a proporcionar a obtenção de amostras de um gradiente salino ao longo do sistema estuarino da Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico. Para isso, foram coletadas amostras em locais situados no interior da Lagoa dos Patos, região estuarina e no Oceano Atlântico. A estação 1 foi escolhida com o objetivo de ser utilizada como um ponto branco, ou seja, sujeita à menor influência de atividades antrópicas. A estação de amostragem mais afastada da região costeira oceânica se encontra a 40 milhas (estação 13). A distribuição espacial das 13 estações de coleta ao longo da Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico é apresentada na figura 6.2. A tabela 6.1 apresenta a localização das estações, data de coleta, pH, temperatura e salinidade das amostras coletadas nas mesmas.

Tabela 6.1 – Datas de coleta, localização das estações, temperatura, salinidade e pH das amostras de água coletadas.

| Estação | Data | Latitude/longitude | Temperatura ° C | Salinidade | pH |
|---------|----------|-------------------------|--------------------|------------|------|
| 1 | 31/10/03 | 31° 56.373 - 52° 04.872 | 22,0 | 0,2 | 8,41 |
| 2 | 31/10/03 | 32° 11.048 - 52° 05.228 | 21,3 | 24,6 | 8,48 |
| 3 | 31/10/03 | 32° 11.113 - 52° 04.841 | 21,0 | 0,7 | 8,45 |
| 4 | 10/11/03 | 32° 11.921 - 52° 04.323 | 21,4 | 4,7 | 8,68 |
| 5 | 10/11/03 | 32° 12.769 - 52° 03.759 | 21,5 | 12 | 8,74 |
| 6 | 10/11/03 | 32° 12.759 - 52° 03.729 | 21,4 | 9,9 | 8,55 |
| 7 | 31/10/03 | 32° 07.158 - 52° 02.686 | 20,0 | 19,8 | 8,48 |
| 8 | 10/11/03 | 32° 07.198 - 52° 02.623 | 22,1 | 20,2 | 8,61 |
| 9 | 10/11/03 | 32° 07.697 - 52° 01.589 | 21,8 | 26,8 | 8,77 |
| 10 | 10/11/03 | 32° 09.384 - 51° 58.635 | 21,5 | 22,1 | 8,71 |
| 11 | 10/11/03 | 32° 13.469 - 51° 50.283 | 20,9 | 27,8 | 8,77 |
| 12 | 10/11/03 | 32° 12.769 - 52° 03.759 | 21,5 | 12 | 8,74 |
| 13 | 10/11/03 | 32° 19.731 - 51° 36.341 | 21,4 | 32,9 | 8,69 |

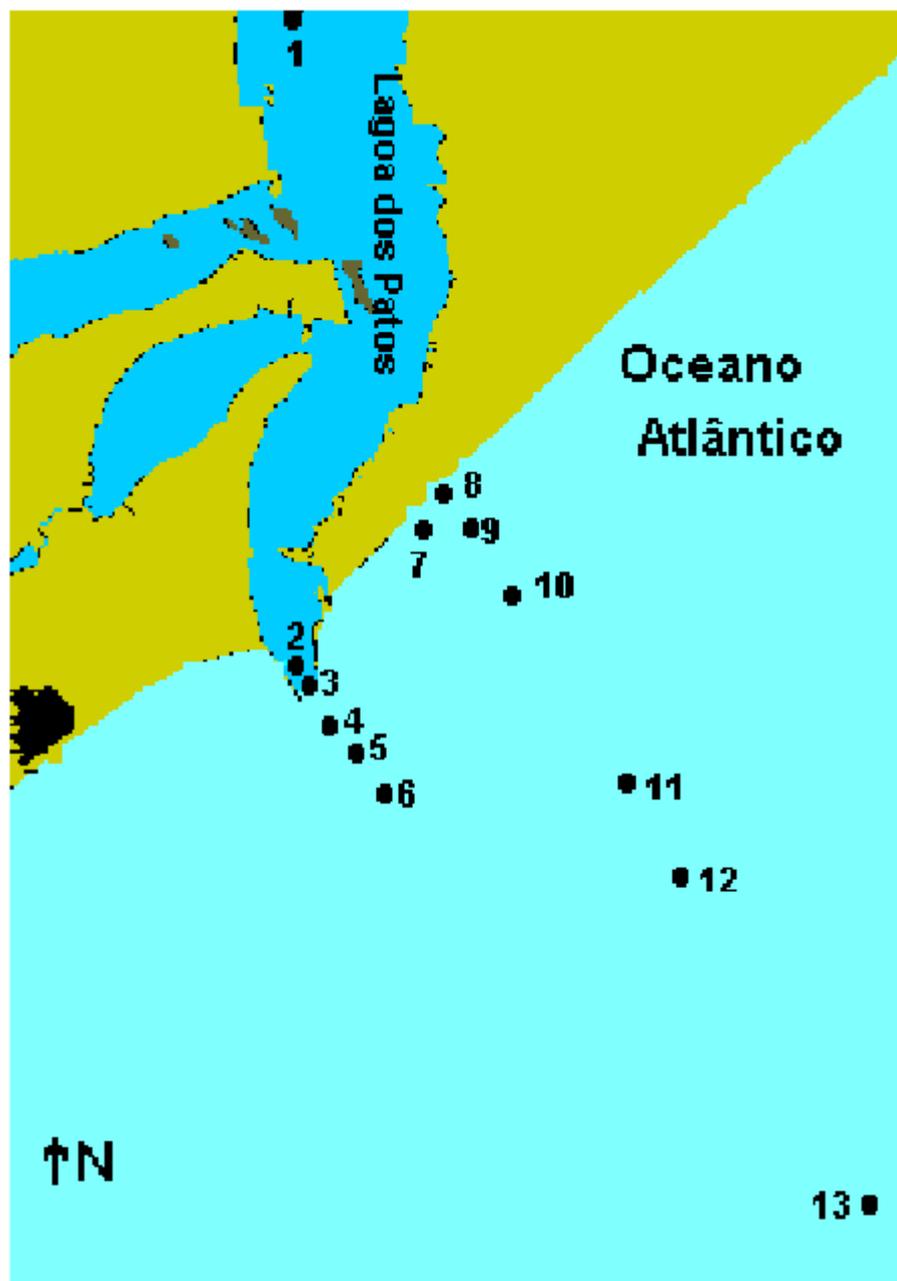


Figura 6.2 – Representação esquemática das estações de amostragem na Lagoa dos Patos e no Oceano Atlântico.

6.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

6.3.1 Tratamento das amostras e material de referência certificado

As amostras destinadas à análise de metais dissolvidos, foram filtradas em filtro de acetato de celulose, com porosidade de 0,45 µm, utilizando bomba à vácuo, acidificadas a pH 2 pela adição de quantidade apropriada de HNO₃ Suprapur[®] e submetidas ao processo de digestão UV da matéria orgânica por um período de três horas, conforme descrito no Capítulo 4 deste trabalho, e mantidas sob refrigeração até o momento da análise.

O material de referência certificado usado foi o NASS-4 (Seawater Reference Material for Trace Metals by National Research Council Canada), Anexo B.2, que é amplamente utilizado na validação de resultados na determinação de metais em amostras de água com altas salinidades. Este foi irradiado pelo mesmo tempo e também mantido sob refrigeração até o momento da análise.

6.3.2 Preparo de reagentes e soluções

No preparo das soluções, foram adotados os mesmos procedimentos destacados no item 4.3.3.

Na determinação polarográfica simultânea de cádmio e chumbo, nas amostras da Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico, foram utilizados os mesmos reagentes e soluções indicados para o ambiente doce do Capítulo 5 deste trabalho. Para a determinação simultânea de níquel e cobalto, presentes nas amostras salinas, pela técnica polarográfica, foram utilizados os mesmos reagentes e soluções indicados para as análises de amostras de ambiente com salinidade zero, exceção feita à solução de borato. A solução tampão borato sofreu alteração no valor de seu pH, que neste caso deve ser ajustado para 8,3.

6.3.3 Instrumentação

Todas as medidas voltamétricas foram executadas utilizando os mesmos equipamentos descrito no Capítulo 4.

6.3.4 Limite de detecção

O limite de detecção foi calculado de forma semelhante ao apresentado no item 5.3.5 do capítulo 5 deste trabalho. Os resultados dos desvios padrão obtidos nas análises do material de referência certificado NASS-4 encontram-se na tabela C.2 do anexo C.

O limite de detecção calculado para as metodologias sugeridas foi de $7,59 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ para cádmio, $1,71 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ para chumbo, $4,35 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ para cobalto e $8,88 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ para níquel em amostras de água salgada.

6.3.5 Metodologia para determinar chumbo e cádmio dissolvidos

As condições de trabalho para determinação simultânea de chumbo e cádmio, bem como questões sobre interferência, eletrólito suporte, etc., foram obtidas na referência [65], sofrendo adaptações às condições do laboratório e da matriz de trabalho.

A metodologia recomendada neste trabalho, utilizando a técnica voltamétrica de onda quadrada por *stripping* anódico, que foi aplicada para amostras de água doce, também pode ser aplicada a amostras de diferentes salinidades, como no caso das amostras coletadas na Lagoa Mirim e no Oceano Atlântico, após pequenos ajustes. Amostras com salinidade inferior a 10 são consideradas com comportamento semelhante às amostras de água doce e devem ser submetidas ao mesmo procedimento recomendado no Capítulo 5. Porém, amostras com salinidades superiores a 10 não necessitam adição de eletrólito suporte, pois estas já possuem uma concentração de sais suficientemente altas para garantir que os processos eletroquímicos ocorram. Os parâmetros de leitura e determinação foram ajustados nas mesmas condições mostradas na Tabela 5.2.

Com os parâmetros instrumentais ajustados, foi aplicado o mesmo procedimento detalhado para amostras de água doce, cuidando para não adicionar 1 mL do eletrólito suporte cloreto de potássio 1 mol L^{-1} em amostras que possuam salinidade superior a 10.

Após a leitura da amostra, foram feitas três adições de padrão em alíquotas de 25 μL em concentração suficiente para duplicar o teor de metais inicialmente presentes na amostra. O teor do metal na amostra é calculado com base no método da adição de padrão.

6.3.6 Metodologia para determinar cobalto e níquel dissolvidos

As condições de trabalho para determinação simultânea de níquel e cobalto, bem como questões sobre interferência, eletrólito suporte, etc., foram obtidas na referência [65], sofrendo adequações às condições do laboratório e da matriz de trabalho.

A metodologia recomendada neste trabalho, utilizando a técnica voltamétrica de onda quadrada por *stripping* catódico, que foi aplicada para amostras de água doce também se aplica a amostras de diferentes salinidades após ajustes, quando necessário. Amostras com salinidade inferior a 10 são consideradas com comportamento semelhante às amostras de água doce e devem ser submetidas ao mesmo procedimento recomendado no Capítulo 4. Porém, para amostras com salinidades superiores a 10, o pH da amostra deve ser ajustado a 8,3 com solução tampão de ácido bórico. Os parâmetros de leitura e determinação foram ajustados nas mesmas condições mostradas na Tabela 5.3.

Com os parâmetros instrumentais ajustados, foi aplicado o mesmo procedimento detalhado recomendado para amostras de água com salinidade nula, cuidando apenas para utilizar a solução tampão de borato com pH 8,3 em amostras que possuam salinidade superior a 10.

Após a leitura da amostra, foram feitas três adições de padrão, em alíquotas de 25 μL , em concentração suficiente para duplicar o teor de metais inicialmente presentes na amostra. O teor do metal na amostra é calculado com base no método da adição de padrão.

6.4 TRATAMENTO DE DADOS

6.4.1 Análise do material de referência certificado

As metodologias para análise de amostras com salinidade superior a 10 foram aferidas através da análise, em triplicata, do material de referência NASS-4 (Seawater Reference Material for Trace Metals by National Research Council – Canada).

Os valores médios das concentrações dos metais dissolvidos (cádmio, chumbo, cobalto e níquel), encontrados pelas metodologias propostas neste trabalho, foram comparados com os valores apresentados nos certificados, que se encontram no Anexo B.2.

6.4.2 Intercalibração entre diferentes técnicas analíticas

A técnica ICP-MS (plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa) é amplamente utilizada na determinação de metais traço presentes em diferentes matrizes, tais como água, sedimento e biota. A validação da metodologia polarográfica, proposta neste trabalho, também foi feita pela intercalibração com a técnica ICP-MS. As análises por ICP-MS foram realizadas pelo Instituto de Oceanografia de Skidaway, tendo sido analisado cádmio, níquel e cobalto dissolvidos das amostras coletadas em conjunto, pelas duas equipes. Na validação da metodologia são tratadas estatisticamente apenas as das amostras relativas ao ambiente salino.

A validação foi feita aplicando o teste estatístico de comparações planejadas aos resultados encontrados, para verificar se existe diferença entre as técnicas em comparação. Foi realizado, também, o teste estatístico de Correlação de Pearson entre os valores encontrados nas duas técnicas, objetivando quantificar a correlação existente entre eles. O Software utilizado para os tratamentos estatísticos é o Statistica 6.0.

6.4.3 Distribuição dos metais ao longo das estações de amostragem

Os teores de metais dissolvidos analisados polarograficamente são graficados em função das estações de amostragem, visando identificar seu comportamento no ambiente em estudo.

6.4.4 Distribuição dos metais ao longo do gradiente salino

Os teores de metais dissolvidos, analisados polarograficamente, são graficados em função da salinidade, visando identificar seu comportamento no gradiente salino deste local estudado, na época definida de amostragem, e comparar com o modelo conceitual proposto por Windom et al., 1999 [110]. É importante salientar que os resultados apresentados refletem o período amostrado, pois a delimitação de área física da região de mistura varia de acordo com a hidrologia do sistema Patos-Mirim e região oceânica costeira.

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1 Comparação com material de referência certificado

Os resultados médios das concentrações de níquel, cobalto, chumbo e cádmio, presentes no material de referência NASS-4 (Seawater Reference Material for Trace Metals by National Research Council - Canada), seguindo a metodologia recomendada neste trabalho, podem ser observados na tabela 6.2 e comparados com os teores certificados no laudo de análise.

Tabela 6.2 - Concentrações médias ($\mu\text{g L}^{-1}$) de metais pela técnica polarográfica e teores do material de referência, seguido dos limites de confiança em um nível de 0,95.

| Metais | Concentração polarográfica | Padrão certificado |
|--------|----------------------------|---------------------|
| Pb | 0,012 | $0,013 \pm 0,001$ |
| Cd | 0,016 | $0,016 \pm 0,003$ |
| Ni | 0,229 | $0,228 \pm 0,009$ |
| Co | 0,012 | $0,0090 \pm 0,0010$ |

Os resultados médios das triplicatas dos teores dos quatro metais dissolvidos analisados polarograficamente concordam perfeitamente com os apresentados no certificado das amostras de referência. O Anexo C.2 apresenta os valores individuais de cada determinação do teor de metais dissolvidos presentes no material de referência certificado NASS-4.

6.5.2 Intercalibração entre técnicas analíticas

A tabela 6.3 apresenta os resultados dos teores de metais analisados nas amostras coletadas ao longo das 13 estações de amostragem. Os teores de cádmio, chumbo, cobalto e níquel foram analisados em todas as 13 amostras, conforme as metodologias polarográficas aqui propostas. Os teores de cádmio, cobalto e níquel foram analisados em 9 amostras, por ICP-MS no instituto Skidway.

Tabela 6.3 – Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos metais cádmio, níquel e cobalto encontrada pelas duas técnicas analíticas e para chumbo pela técnica polarográfica proposta.

| Estações | Pb ^A | Cd ^A | Cd ^B | Ni ^A | Ni ^B | Co ^A | Co ^B |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 0,0021 | 0,0042 | 0,0039 | 0,3552 | 0,3798 | 0,0168 | 0,0157 |
| 2 | 0,0280 | 0,0275 | 0,0232 | 0,4756 | 0,4877 | 0,0197 | 0,0177 |
| 3 | 0,0108 | 0,0088 | 0,0095 | 0,4491 | 0,4342 | 0,0197 | 0,0208 |
| 4 | 0,0147 | 0,0123 | NA | 0,4321 | NA | 0,0250 | NA |
| 5 | 0,0159 | 0,0304 | NA | 0,4598 | NA | 0,0310 | NA |
| 6 | 0,0153 | 0,0278 | NA | 0,4530 | NA | 0,0290 | NA |
| 7 | 0,0168 | 0,0256 | 0,0254 | 0,5343 | 0,5161 | 0,0442 | 0,0426 |
| 8 | 0,0176 | 0,0426 | 0,0433 | 0,4638 | 0,4559 | 0,0309 | 0,0279 |
| 9 | 0,0297 | 0,0185 | 0,0194 | 0,4374 | 0,4421 | 0,0212 | 0,0190 |
| 10 | 0,0180 | 0,0414 | NA | 0,4736 | NA | 0,0299 | NA |
| 11 | 0,0218 | 0,0154 | 0,0178 | 0,4051 | 0,4209 | 0,0303 | 0,0329 |
| 12 | 0,0210 | 0,0249 | 0,0259 | 0,4814 | 0,4941 | 0,0392 | 0,0395 |
| 13 | 0,0167 | 0,0134 | 0,0136 | 0,3992 | 0,3939 | 0,0189 | 0,0170 |

^A teores pela técnica polarográfica; ^B teores pela técnica ICP-MS; NA: não analisado.

Para verificar se existe diferença significativa entre os resultados encontrados pela metodologia polarográfica sugerida e a técnica de ICP-MS, recorreu-se à Análise Estatística de Comparações Planejadas, que gera um escore chamado de p-level. A Análise de Comparações Planejadas foi realizada com auxílio do software Statistica 6.0. Valores de p-level inferiores a 0,05 indicam que as variáveis em comparação não podem ser consideradas estatisticamente iguais. O p-level gerado ao comparar as duas técnicas foi de 0,7245, sendo este considerado bastante significativo estatisticamente, isto é, pode ser afirmado que não existe diferença significativa entre os dois métodos analíticos testados para determinação de cádmio, níquel e cobalto

Na tabela 6.4, encontram-se os resultados individuais do p-level obtidos pela Análise Estatística de Comparações Planejadas para cada metal. Devido aos altos valores de p-level encontrados para os metais, é confirmado que os resultados gerados pelos dois métodos analíticos testados não diferem entre si, para todos os metais avaliados. Assim, os resultados das determinações de metais pelo método polarográfico e pelo método ICP-MS podem ser considerados idênticos, validando então a metodologia polarográfica recomendada

neste trabalho. Para o chumbo, não foi possível efetuar a intercalibração entre os métodos pelo teste das Comparações Planejadas, porque este metal não foi analisado por ICP-MS. A verificação da qualidade dos resultados para o metal chumbo, gerados pela metodologia proposta, será feita pela comparação com os valores do padrão certificado.

Tabela 6.4 - Valores individuais do p-level para cádmio, cobalto e níquel.

| Metal | p-level |
|---------|----------|
| Cádmio | 0,971639 |
| Níquel | 0,383290 |
| Cobalto | 0,761859 |

Nos gráficos das figuras 6.3, 6.4 e 6.5 encontram-se os resultados do teste estatístico de correlação de Pearson entre os teores nas amostras em estudo de cádmio, níquel e cobalto dissolvidos, pelas duas técnicas analíticas utilizadas.

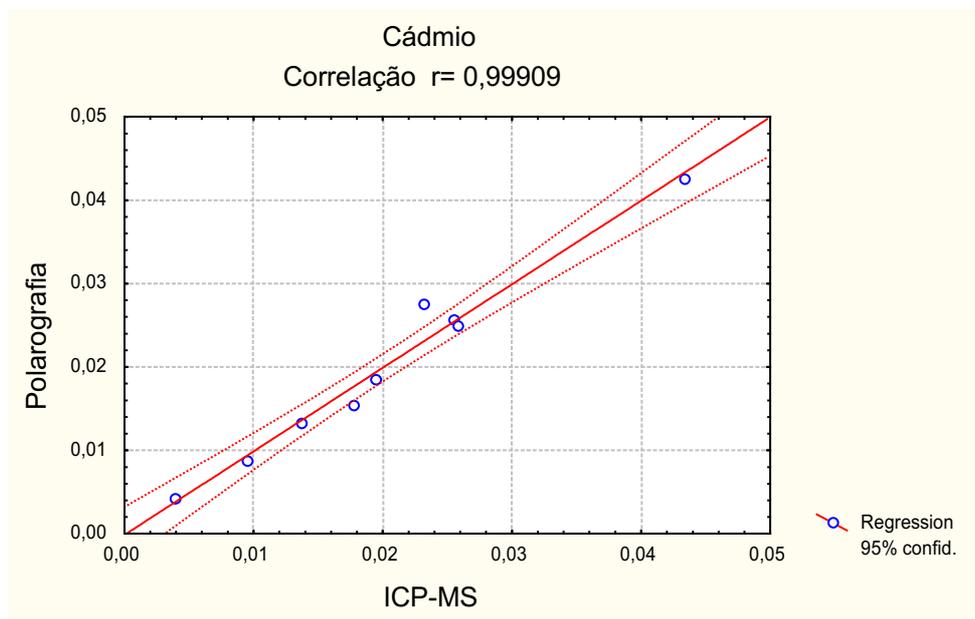


Figura 6.3 - Correlação de Pearson para cádmio dissolvido, considerando determinação por polarografia e ICP-MS.

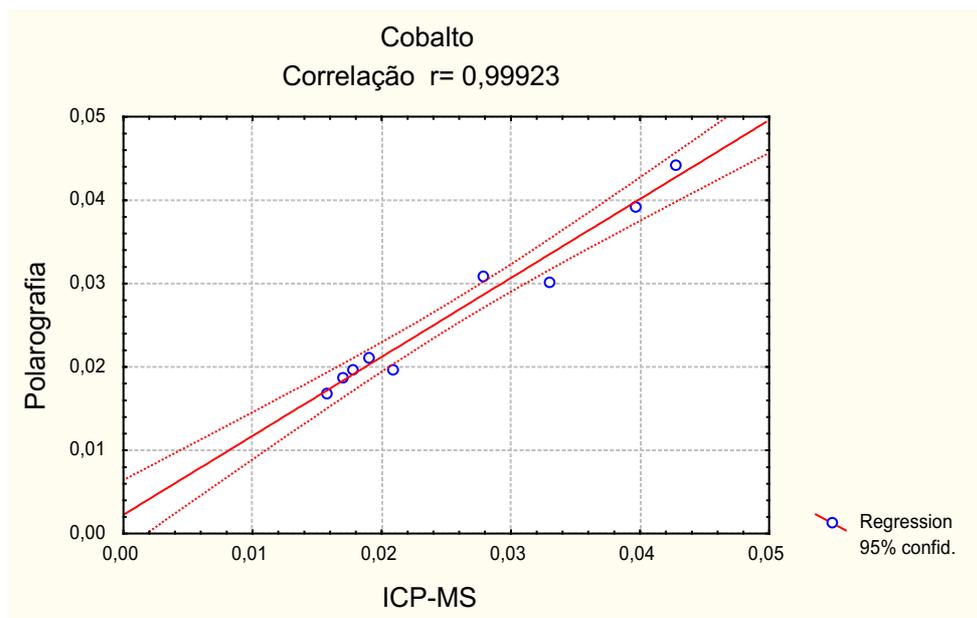


Figura 6.4 - Correlação de Pearson para cobalto dissolvido, considerando determinação por polarografia e ICP-MS.

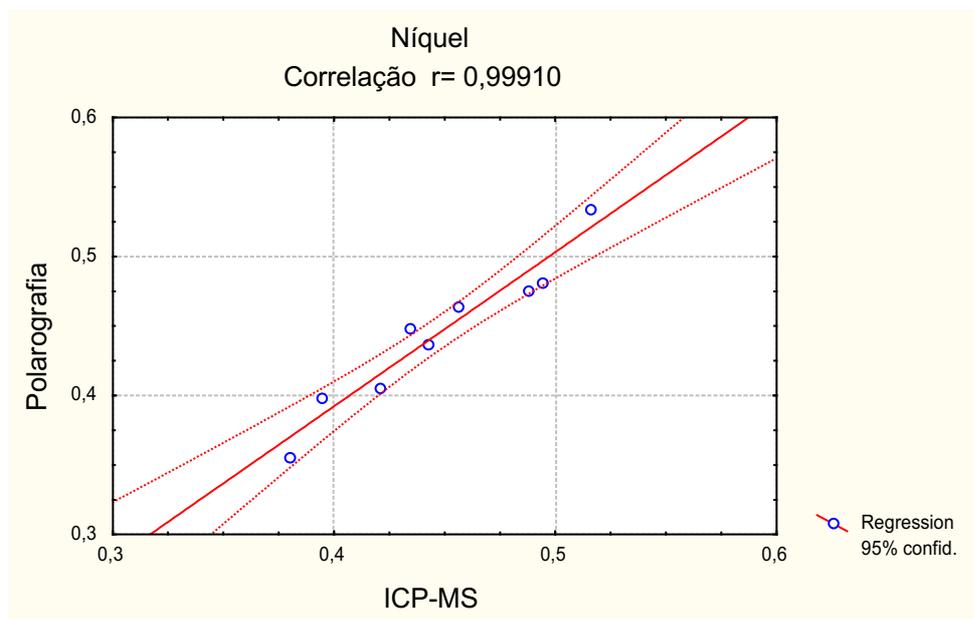


Figura 6.5 - Correlação de Pearson para níquel dissolvido, considerando determinação por polarografia e ICP-MS.

Os resultados da correlação de Pearson para os três metais avaliados pelas técnicas polarográficas e de ICP-MS são superiores a 0,999, confirmando os resultados gerados pela Análise Estatística de Comparações Planejadas.

6.5.3 Distribuição da concentração dos metais ao longo das estações de amostragem

A concentração dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto dissolvidos, para as amostras coletadas nas diferentes estações, foi graficada como mostrado na figura. 6.6. Para melhor comparação visual, os dados de concentração foram padronizados, sendo estes divididos pela média das concentrações.

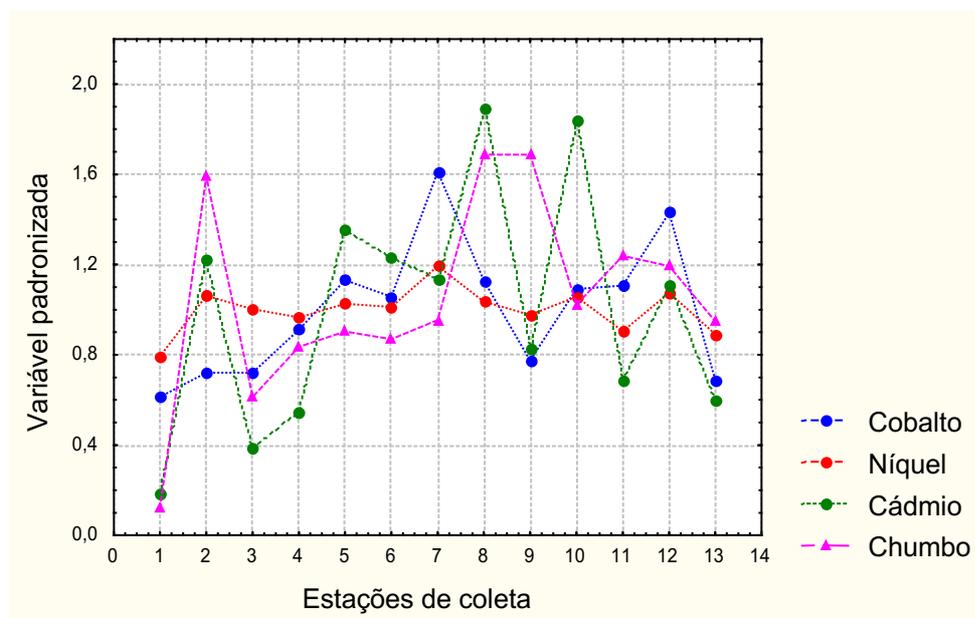


Figura 6.6 - Teores de níquel, cádmio, chumbo e cobalto determinados polarograficamente, para cada estação de coleta (padronizados).

Visando facilitar a interpretação da figura 6.6 quanto à possíveis semelhanças entre os perfis de distribuição dos metais em estudo, recorreu-se ao cálculo estatístico das correlações de Pearson entre eles. Os resultados obtidos para os quatro metais encontram-se na tabela 6.5.

Tabela 6.5 - Valores das correlações de Pearson para os metais em estudo (valores em negrito são considerados significativos)

| | Cádmio | Níquel | Cobalto |
|--------|-------------|-------------|-------------|
| Chumbo | 0,38 | 0,41 | 0,15 |
| Cádmio | 1,00 | 0,65 | 0,52 |
| Níquel | 0,65 | 1,00 | 0,73 |

Baseado nos resultados das correlações de Pearson, mostradas na tabela 6.5, pode-se concluir que os metais cádmio, níquel e cobalto possuem correlação significativa entre si, indicando que possuem perfis de distribuição, ao longo das estações de coleta, semelhantes. O metal chumbo não apresentou correlação com nenhum dos outros metais em estudo, demonstrando possuir comportamento aleatório aos demais metais. Este comportamento aleatório foi demonstrado em estudos feitos em amostras de água superficial da Lagoa dos Patos, por Windom et al., 1999 [110].

6.5.4 Distribuição dos metais ao longo do gradiente salino

A concentração dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto, dissolvidos para as amostras coletadas nas diferentes estações, foi graficada em função de suas salinidades, como mostrado na figuras. 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10.

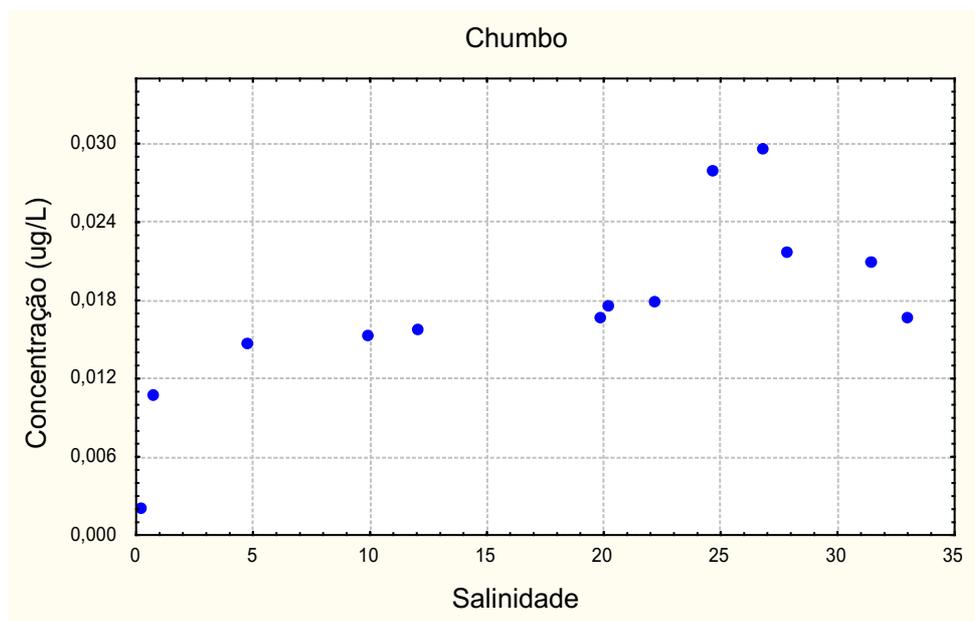


Figura 6.7 - Teores de chumbo determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade.

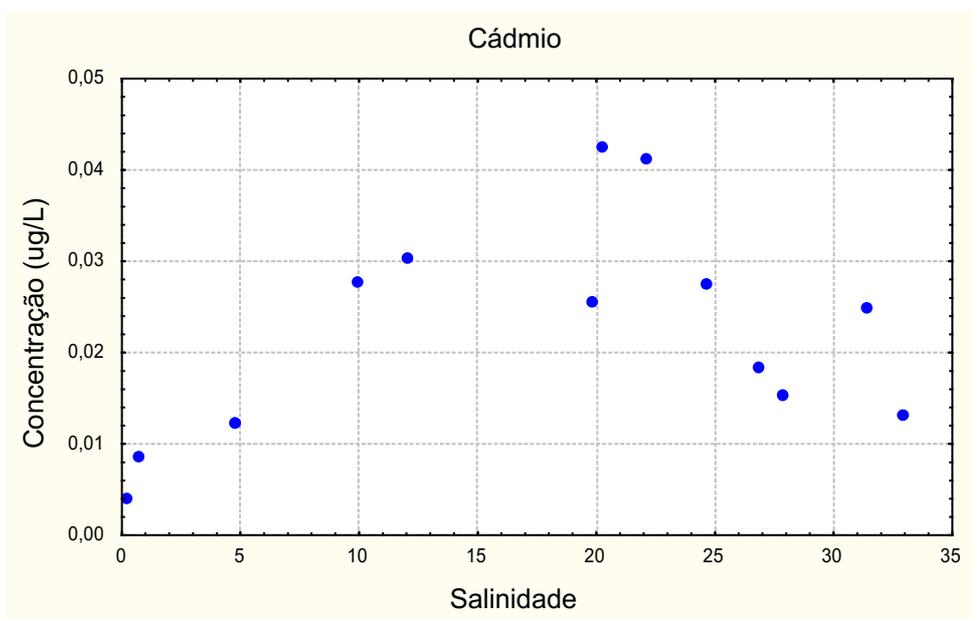


Figura 6.8 - Teores de cádmio determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade.

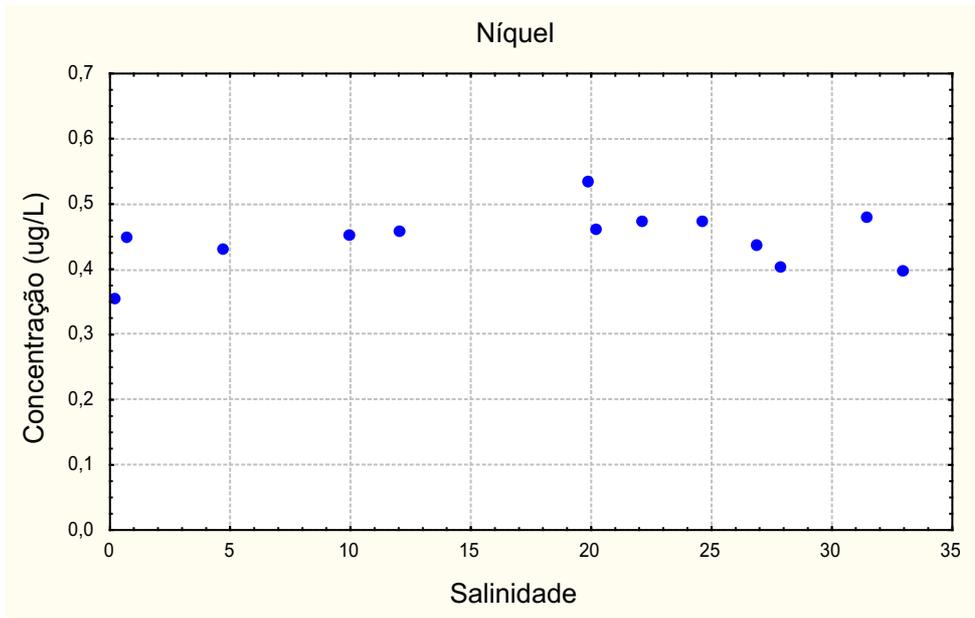


Figura 6.9 - Teores de níquel determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade.

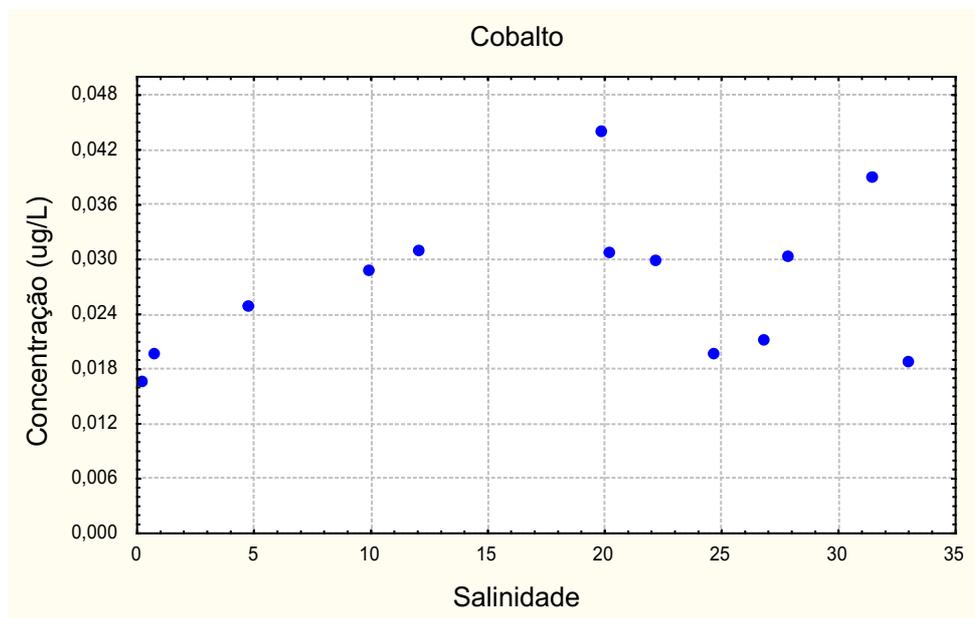


Figura 6.10 - Teores de cobalto determinado polarograficamente para cada estação de coleta, em função da salinidade.

Segundo o modelo conceitual apresentado por Windom et al., 1999 [110], a Lagoa dos Patos pode ser dividida em três zonas: a primeira zona fica definida pela faixa de salinidade variando de 0 a 5-7; a segunda zona engloba a faixa de salinidades de 7 até 27; e a terceira zona encerra a porção com salinidades superiores a 27. A seguir será investigado se o comportamento dos metais presentes nas amostras coletadas neste cruzeiro segue o modelo conceitual proposto.

Estudos feitos por Windom et al., 1999 [110], em amostras de água provenientes da Lagoa dos Patos, mostram que na faixa de salinidade situada entre 0 e 1, ocorre um aumento brusco da força iônica, o que faz com que os cátions bivalentes ligados aos sítios de troca iônica das argilas sejam substituídos pelos cátions monovalentes presentes em excesso na água salgada, ocasionando um aumento nos teores de metais na fração dissolvida. Pode-se observar nos gráficos das figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10 que no intervalo de salinidade entre 0 e 1, todas as concentrações dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto tendem a aumentar, confirmando esta afirmação. Esta também é confirmada, ao observarmos que o comportamento dos resultados das concentrações destes metais dissolvidos, presentes nas amostras das estações 1, cuja salinidade é 0,2, são sempre superiores aos da estação 3, na qual a salinidade é de 0,7.

No intervalo de salinidade entre 0 e 5-7, observou-se que os metais cádmio, chumbo, níquel e cobalto possuem comportamento semelhante, sendo que suas concentrações tendem a aumentar com o aumento da salinidade.

Para os metais chumbo, cádmio e cobalto, na faixa de salinidades de 7 até 27, suas concentrações tendem a aumentar. Já, a concentração do metal níquel é bastante constante, tendendo a diminuir em alguns intervalos de salinidade, nesta mesma faixa, indicando possível remineralização da matéria orgânica, provavelmente na coluna sedimentar. A remineralização pode afetar tanto a distribuição de nutrientes quanto a de metais na coluna d'água [110].

Pelo modelo conceitual proposto por Windom et al., 1999 [110], em salinidades superiores a 27, deve predominar o processo conservativo, estabelecendo uma tendência linear entre salinidade e concentração de metais presentes em amostras da Lagoa dos Patos. Nas amostras em estudo, não foi evidenciada esta tendência entre salinidade e concentração para os metais cádmio, níquel e cobalto, sendo válida apenas para o metal chumbo. Destaca-se que o perfil de distribuição de concentração, em função da salinidade, para os metais cádmio, níquel e cobalto, são bastante semelhantes, indicando um comportamento similar.

A distribuição dos metais, ao longo do gradiente salino, foi semelhante à proposta no modelo conceitual de Windom et al., 1999 [110] devido a zona de mistura estar situada praticamente toda no interior do Oceano Atlântico não sofrendo influência direta de aportes antropogênicos. Porém, em alguns pontos, o comportamento difere do esperado, recomendando-se maiores estudos no Sistema Patos-Mirim.

6.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia polarográfica para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto, dissolvidos em águas superficiais, com diferentes salinidades, sugerida neste trabalho foi validada pela análise do material de referência certificado NASS-4 (Seawater Reference Material for Trace Metals by National Research Council Canada). Os limites de detecção encontrados para os metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto foram respectivamente $1,71 \cdot 10^{-11}$, $7,59 \cdot 10^{-11}$, $8,88 \cdot 10^{-11}$ e $4,35 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹.

A técnica estatística de Comparações Planejadas e o teste estatístico de Correlação de Pearson apresentaram-se válidos para interpretação dos resultados encontrados ao analisar os teores dos metais cádmio, níquel e cobalto por ICP-MS e pela metodologia polarográfica proposta. Assim, os resultados encontrados pelas duas metodologias analíticas testadas não diferem estatisticamente entre si.

O perfil de distribuição dos metais cádmio, níquel e cobalto, ao longo das estações de coleta, é semelhante, demonstrado pelos significativos valores de seus coeficientes de correlação. O metal chumbo não apresentou correlação com nenhum dos outros metais em estudo, demonstrando possuir comportamento aleatório.

Avaliando a distribuição dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto, ao longo do gradiente salino, verifica-se que, na faixa de salinidade entre 0 a 7, as concentrações dos metais tendem a aumentar. Para os metais chumbo, cádmio e cobalto, na faixa de salinidade até 27, suas concentrações tendem a aumentar. Já a concentração de níquel tende a ficar estável ou diminuir nesta mesma faixa, indicando possível remineralização da matéria orgânica, provavelmente na coluna sedimentar. Em salinidades superiores a 27, o perfil de distribuição de concentração, em função da salinidade, para os metais cádmio, níquel e cobalto são bastante semelhantes, indicando um comportamento similar. Para o metal chumbo, verificou-se uma tendência linear entre salinidade e concentração de metais, indicando predominância de processo conservativo.

7. CONCLUSÃO

As metodologias polarográficas para determinação dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto dissolvido em águas superficiais com diferentes salinidades, sugeridas neste trabalho, foram validadas com êxito por análise de material de referência certificado. Os limites de detecção encontrados, utilizando o material de referência SLRS-4 (River Water Reference Material for Trace Metals by National Research Council Canada), para determinação dos metais chumbo, cádmio, cobalto e níquel, foram respectivamente $2,6 \cdot 10^{-11}$, $8,0 \cdot 10^{-11}$, $1,1 \cdot 10^{-10}$ e $5,1 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹. Ao utilizar o material de referência NASS-4 (Seawater Reference Material for Trace by National Research Council Canada) o limite de detecção determinado para os metais chumbo, cádmio, cobalto e níquel foi respectivamente, $1,71 \cdot 10^{-11}$, $7,59 \cdot 10^{-11}$, $4,35 \cdot 10^{-11}$ e $8,88 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹. Isto capacitou o Laboratório de Hidroquímica a analisar concentrações ainda mais baixas desses elementos, o que é extremamente útil para uma linha de pesquisa em desenvolvimento, que tem como objetivo maior a determinação da linha de base dos constituintes químicos da bacia de drenagem do complexo Patos-Mirim.

A sensibilidade das técnicas analíticas assegura que a concentração de metais em água pode ser determinada em nível de traço. Porém, a determinação de elementos traço implica uma série de cuidados, em função de contaminação e perdas de amostra. Estas etapas podem envolver dificuldades até maiores que a determinação instrumental em si. Os cuidados recomendados, para obtenção correta de dados de base, mostraram ser possível determinar o teor de metais em concentrações muito baixas, adotando procedimentos adequados com equipamentos e materiais envolvidos na análise, amostragem, filtração e conservação, irradiação e estocagem da amostra. Assim, este trabalho apresenta procedimentos simples mas imprescindíveis de serem adotados e seguidos, principalmente por aqueles pesquisadores que estão iniciando em análises de elementos traços.

Uma vez validadas as metodologias polarográficas, estas foram aplicadas em amostras coletadas em um ambiente constituído de água doce (Lagoa Mirim) e, em um ambiente de transição (estuário da Lagoa dos Patos/Oceano Atlântico).

É sempre difícil estabelecer comparações exatas entre os diferentes constituintes, em razão das flutuações no decorrer do tempo, para uma mesma estação e, no

espaço, entre as diferentes estações. Entretanto, para a Lagoa Mirim, um certo número de fatos globais aparecem, como:

- os teores médios dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto na Lagoa Mirim, nos cruzeiros de outono e inverno, foram inferiores aos limites máximos permitidos pela legislação holandesa, não evidenciando problemas de contaminação neste ambiente;
- os metais cádmio e níquel apresentaram diferenças na distribuição de suas concentrações, ao longo das 24 estações de coleta e, ainda, as concentrações obtidas no inverno foram superiores às encontradas para o outono;
- o metal chumbo apresentou perfil de distribuição, nas 24 estações de coleta, semelhantes para as duas estações do ano, indicando haver fontes constantes, mas que variam de intensidade em função da estação do ano. Semelhante ao cádmio e níquel, apresentou concentrações mais elevadas no inverno.

A ocorrência de concentrações persistentemente mais elevadas dos metais chumbo, cádmio e níquel no inverno sugere a ocorrência de processo ainda não identificado, indicando a necessidade de estudos mais aprofundados do comportamento destes metais na Lagoa Mirim.

A definição de uma poluição, ou de uma de suas fontes, possui significado e importância ao nível de uma determinada estação de coleta ou, quando não se está interessado em uma só estação, mas em um conjunto de larga distribuição geográfica, como por exemplo, as 24 estações de coleta distribuídas ao longo de toda a Lagoa Mirim. Neste trabalho, buscamos a confirmação das interpretações descritivas dos dados coletados no cruzeiro de outono, fazendo uso da Análise de Componentes Principais a qual permite colocar em evidência estruturas de composição da água distintas, através de representação simples de pontos comuns entre as diferentes estações e os parâmetros químicos condicionantes, em um sistema de coordenadas no espaço de duas dimensões. Desta análise, destaca-se que:

- os locais afastados das descargas continentais não estavam sujeitos a aportes antropogênicos.
- as principais desembocaduras de rios e o porto da cidade de Santa Vitória do Palmar são responsáveis pelo aporte antropogênico dos metais chumbo, cádmio e níquel.

- existe uma possível relação entre nutrientes e metais, indicando que esses elementos possuem uma fonte comum.

Por fim, o aporte de cádmio e cobalto pode estar associado ao uso de fertilizantes fosfatados nas proximidades da Lagoa Mirim. A relação evidenciada entre nutrientes e metais pode estar associada às atividades agrícolas, sugerindo a necessidade de um maior aprofundamento no estudo dos efeitos destas atividades na Lagoa Mirim, para verificar esta hipótese.

Os resultados obtidos com as metodologias polarográficas permitiram avaliar a distribuição dos elementos traço no gradiente salino ao longo do estuário da Lagoa dos Patos e Oceano Atlântico e comparar o comportamento atual destes elementos, com aqueles descritos na literatura analisados por técnicas analíticas amplamente difundidas como a ICP-MS.

A análise descritiva dos dados identificou perfis de distribuição semelhantes dos metais cádmio, níquel e cobalto. Este comportamento pode ser atribuído ao fato da zona de mistura estar situada em local sem influência de aportes antropogênicos. Entretanto, chumbo demonstrou possuir comportamento aleatório não estando correlacionado com os outros metais.

O modelo conceitual proposto por Windom et al., 1999 [110] mostrou-se adequado à interpretação da distribuição dos metais chumbo, cádmio, níquel e cobalto, ao longo do gradiente salino, tendo sido identificadas as três zonas de salinidade nas quais os metais possuem comportamento característico. Entretanto, em alguns pontos, o comportamento difere do esperado, recomendando-se a realização de novos cruzeiros no Sistema Patos-Mirim para aprofundamento dos estudos.

Este trabalho consolida o uso das metodologias polarográficas propostas, demonstrado pela qualidade dos dados produzidos, atestado pelo exercício de intercalibração ou pela validação realizada com material de referência certificado. Trabalhos semelhantes devem ser desenvolvidos para validar a técnica na determinação de outros elementos-traços e a realização de estudos de especiação de metais no ambiente aquático, seja doce, transição ou marinho. Portanto, o uso de técnicas voltamétricas, em especial da polarografia, constitui ferramenta fundamental para monitorar, avaliar e estudar sistemas aquáticos contaminados ou não.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ABOLLINO, Ornella; ACETO, Maurizio, SACCHERO, Giovanni; SARZANINI, Corrado; MENTASTI, Edoardo. Determination of copper, cadmium, iron, manganese, nickel and zinc in Antarctic sea water. Comparison of electrochemical and spectroscopic procedures. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 200-206, 1995.
- 2 - ACHTEMBERG, Eric; VAN DEN BERG, Constant; BOUSSEMART, Marc; DAVISON, William. Speciation and cycling of trace metals in estuarine water: a productive English lake with seasonal deep-water-anoxia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, p. 5233-5253, 1997.
- 3 - AHLERS, William; REID, Malcolm; KIM, Jonathan; HUNTER, Keith. Contamination-free samples collection and handling protocols for trace elements in natural fresh-waters. **Australian Journal of Marine and Freshwater Research**, v. 41, p. 713-720, 1990.
- 4 - ALEIXO, Luiz .M. “Voltametria: conceitos e técnicas”. www.chemkeys.com ,O seu site de química, 2003.
- 5 - ALMEIDA, Alex Magalhães de. Determinação voltamétrica de Molibdênio (VI) utilizando um sistema ternário homogêneo de solventes. Campinas, 2003. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências em Química), Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas.
- 6 - ANDARY, C.; WYLDE, R.; LAFFITE, C.; PRIVAT, G.; WINTERNITZ, F. Structures of verbacoside and orobanchoside, caffeic acid sugar ester from *Orobanche rapum-genistae*. **Phytochemistry**, v. 21, p. 1123-1127, 1982.
- 7 - ANDERSON, L.; DIBBLE, M. V.; TURKKI, P. R.; MITCHELL, H. S.; RYNBERGEN, H. J. Nutrição. 17^a edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara. 1990. 737 p. ISBN 8527700867
- 8 - BATLEY, G. E.; FARRAR, Y. F. Quality control and reference materials in water analysis. **Analytical Chemistry Section**, v. 23, p. 283-292, 1978.

9 - BATLEY, G. M.; FLORENCE, T. M. Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater. **Marine Chemistry**, v. 4, p. 347-363, 1976.

10 - BATLEY, Graeme. Quality assurance in environmental monitoring. **Marine Pollution Bulletin**, v. 39, p. 23-31, 1999.

11 - BAUMGARTEN, Maria da Graça. Avaliação do *Balanus Improvisus* como indicador dos níveis metálicos do estuário da Lagoa dos Patos (RS, Brasil). Rio Grande, 1987. 178 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), FURG – Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

12 - BAUMGARTEN, Maria da Graça; POZZA, Simone Andréa. Qualidade de águas: descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande: Editora da FURG, 2001. 166 p. ISBN: 85-85042-70-2

13 - BAUMGARTEN, Maria da Graça; KLEIN, A.H.F.; NIENCHESKI, Luis Felipe. Níveis de cobre, zinco e chumbo dissolvidos na Lagoa dos Patos (RS). In: II SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA: ESTRUTURA, FUNÇÃO E MANEJO, 2, 1990, Águas de Lindóia. Livro de ANAIS v. 2. p. 117-126.

14 - BELTRAME, L. F. S.; TUCCI, C. E. M. (Organizadores). **Estudo para avaliação e gerenciamento da disponibilidade hídrica da Bacia da Lagoa Mirim**. Porto Alegre: Instituto de Pesquisas Hidráulicas /UFRGS. 1998. V. 1. 128 p.

15 - BENNET-CHAMBERS, M.; DAVIES, P.; KNOTT, B. Cadmium in aquatic ecosystems in Western Australia: a legacy of nutrient-deficient soils. **Journal of Environmental Management**. v. 57, p. 283-295, 1999.

16 - BEVERIDGE, A.; PICKERING, W. Influence of surfactants on the determination of Cu, Pb, and Cd by ASV. **Water Research**, v. 18, p. 1119-1123, 1984.

17 - BOND, A.; LUSCOMBE, D. The influence of ultra-violet irradiation on the determination of nickel and cobalt in natural waters by adsorption voltammetry. **Journal of Electroanalytica Chemistry**, v. 214, p. 21-29, 1986.

- 18 - BOYLE, E. A.; SCLATER, F. R.; EDMOND, J. M. The distribution of dissolved copper in the Pacific. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 37, p. 38-44, 1977
- 19 - BUBB, J. M.; LESTER, J. N. The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. **The science of the total environment**, v. 100, p. 207-233, 1991.
- 20 - CALLIARI, Lauro. Aspectos Sedimentológicos e Ambientais na Região Estuarina da Lagoa dos Patos. Porto Alegre, 1980. 190 p. Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 21 - CAMERON, W. M.; PRITCHARD, D. Estuaries, p. 306-324. In: M. N. HILL (ed), *The Sea*, v.II. John Wiley and Sons. New York, 1963.
- 22 - CAMPOS, Maria Lúcia; BENDO, Anderson; VIEL, Fabíola. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação. **Química Nova**, v. 25, p. 808-813, 2002.
- 23 - CAMPOS, Maria Lúcia; MELLO, Lígia; ZANETTE, Dilson; SIERRA, Maria Marta; BENDO, Anderson. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no uso da especiação do cobre por voltametria. **Química Nova**, v. 24, p. 257-261, 2001.
- 24 - CASARET, L. J.; DOWLL, J. *Toxicology: The science of Poisons*. 3rd edition. New York: Macmillan Publishing Co. Inc. 1986. 974 p, 1986.
- 25 - CHAVICCHIOLI, Andrea; GUTZ, Ivano Gebhardt. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, p. 913-921, 2003.
- 26 – COLOMBO, Carlo; van den BERG, Constant. Simultaneous determination of several metals in seawater using stripping voltammetry with mixed ligands. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 29-40, 1997.
- 27 - COLVARA, Wilson Alves. Estudo da bioacumulação de cádmio e chumbo em jundiá (RHAMDIS sp.). Pelotas, 2003. 51 p. Monografia (Graduação em Bacharelado em Química), Instituto de Química e Geociências - Universidade Federal de Pelotas.

28 - CONCEIÇÃO, Cirilo Cezar. Utilização de radiação de microondas na determinação de metais pesados em águas e amostras biológicas por voltametria de redissolução anódica. Rio de Janeiro, 1990. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química), Departamento de Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

29 - CROSBY, N. T. The determination of metals in foods. A review. **The Analyst**, v. 102, p. 225-263, 1977.

30 - DESIMONI, Elio; PALMISANO, Francesco; SABBATINI, Luigia. Simultaneous determination of tin and lead at the parts-per-billion level by coupling differential pulse anodic stripping voltammetry with a matrix exchange method. **Analytical Chemistry**, v. 52, p. 1889-1892, 1980.

31 - DONAT, John; BRULAND, Kenneth. Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1,2-dione dioxime complexes. **Analytical Chemistry**, v. 60, p. 240-244, 1988.

32 - ELLWOOD, Michael, van den BERG, Constant. Determination of organic complexation of cobalt in seawater by cathodic stripping voltammetry. **Marine Chemistry**, v. 75, p. 33-47, 2001.

33 - ENSAFI, Ali, ZAREI, K. Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent. **Talanta**, v. 52, p. 435-440, 2000.

34 - ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2 Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p. ISBN 85-8307-739-5

35- FAYER, L.M.. FAO Fishers Technical Paper, nº 158, 1976.

36 - FELLEBERG, Gerard. Introdução aos problemas da poluição ambiental. São Paulo: Editora da USP, 1980. 195 p. ISBN 92-5-301253-6

37 - FERNÍCOLA, Nádía Andréa Gutierrez. Contaminación de alimentos com agentes inorgánicos. Boletim da SBCTA, Out/dez 1984, p. 18.

- 38 - FISCHER, Eric; van den BERG, Constant. Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, p. 273-280, 1999.
- 39 - FLORENCE, T. M. Trace element speciation by anodic stripping voltammetry. **The Analyst**, v. 117, p. 551-553, 1992.
- 40 - FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E. Trace metals species in sea water. **Critical Review Analytical Chemistry**, v. 9, p. 219-226, 1980.
- 41 - FRIEDRICH, Ana Cláudia. Hidroquímica da Lagoa Mirim - RS. Rio Grande, 2004. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica), FURG, Universidade Federal do Rio Grande.
- 42 - GARCIA, Eugenia Gimenez; ANDREU, Vicente; BOLUDA, Rafael. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, p. 19-25, 1996.
- 43- GHONEIM, M.; HASSANEIN, A.; HAMMAM, E.; BELTAGI, A. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co, and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 367, p. 378-383, 2000.
- 44 - GOYER, Rodolf; CHILSON, James. Metallic contaminants and human health. New York: Academic Press, 1972, 324 p.
- 45 - HAIR, Joseph. Multivariate Data Analysis: with reagerdings. 4 ed. New Jersey: Prentice-Hall. 1995.
- 46 - HARTMANN, Carlos; SILVA, Fernandes; MENDES, C. A. B. Estudo por Sensoriamento Remoto de Frentes Costeiras na Região da Desembocadura da Laguna dos Patos, RS. In: ANAIS DO 6º SBSR, 24-29, 1990, Manaus. p. 577-586.
- 47 - HERRERA-MELIÁN, J.; HERNÁNDEZ-BRITO, J.; GELADO-CABALLERO, M.; PÉREZ-PEÑA, J. Direct determination of cobalt in unpurged oceanic seawater by high speed adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 299, p. 59-67, 1994.

- 48 - HUNGSPREUGS, M.; DHARMVANJI, S.; UTOOMPRUKPORN, W.; WINDOM, H. L. A comparative study of the trace metal fluxes of the Bang Pakong and the Mae Klong Rivers, Thailand. **The Science of the Total Environment**, v. 89, p. 97-98, 1990.
- 49 - HUTCHINSON, Tom; FITCHKO, Jervis. Heavy metal concentration and distributions in River Mouth Sediments around the Great Lakes. *Proceedings Internat. Conf. On Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems*, Ottawa Ontario, p 69-78, 1974.
- 50 - IHNAT, M.; GAMBLE, D. S.; GILCHRIST, G. F. R. Determination of trace element levels in natural freshwaters by ICP-MS. **International Journal of Environment and Analytical Chemistry**. v. 53, p. 63-78, 1993.
- 51 - JACKSON, John. Heavy metals and other inorganic toxic substances. In: Guidelines of Lake Management. Japan: Ed. MATSUI, S., 1991. P. 65-90. ISBN 87-87257-16-5
- 52 - JARDIM, Wilson; BARBOSA, Antônio; CAMPOS, Reinaldo. Determinação de elementos-traço: relatório de dois exercícios interlaboratoriais. **Química Nova**, v. 20, p. 644-646, 1997.
- 53 - KANTIN, R. Hidrologie et qualité des eaux de la region sud de la lagune dos Patos (Brésil) et la plateforme continentale adjacente. Bourdeaux, 1983. 185p. Tese (Doutorado em Oceanografia), Universidade de Bourdeaux.
- 54 - KING, W. G.; RODRIGUEZ, J. M.; WAI, C. M. Losses of trace concentrations of cadmium from water during storage. **Analytical Chemistry**, v. 46, p. 771-773, 1974.
- 55 - KOMY, Z.; ROEKENS, E.; van GRIEKEN, R. Analysis of rain water by differential-pulse stripping voltammetry in nitric acid medium. **Analytica Chimica Acta**, v. 204, p. 179-187, 1988.
- 56 - LEITE, Maurício Augusto. Análise do aporte, da taxa de sedimentação e da concentração de metais na água, plâncton e sedimento do Reservatório de Salto Grande, Americana-SP. São Carlos, 2002. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental), Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

57 - LIMSON, Janice; NYOKONG, Tebello. Substituted catechols as complexing agents for the determination of bismuth, lead, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 344, p. 87-95, 1997.

58 - LOCATELLI, Clinio; TORSI, Giancarlo. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 80-89, 2001.

59 - LUTHER, George; WILK, Zbigniew; RYANS, Robert. On the speciation of metals in the water column of a polluted estuary. **Marine Pollution Bulletin**, Great Britain, v. 17, p. 535-542, 1986.

60 - MAGNA ENGENHARIA Ltda. Levantamento Cadastral dos Usuários da Água na Bacia Hidrográfica da Lagoa Mirim. Porto Alegre. 1997. 1 CD-ROM

61 - MARTIN, J. M.; MEYBECK, M.; SALVADORI, F.; THOMAS, A. Pollution chimique des estuaries: état actuel des connaissances. Centre National pour l'exploitation des océans (CNEXO), 1976. 283 p. Série Rapports Scientifiques et Techniques, 22.

62 - MARTINO, Manuela; TURNER, Andrew; NIMMO, Malcolm. Distribution, speciation and particle-water interactions of nickel in the Mersey Estuary, UK. **Marine Chemistry**, v. 88, p. 161-177, 2004.

63 - MARTINOTTI, W.; QUEIRAZZA, G.; GUARINONI, A.; MORI, G. In-flow speciation of copper, zinc, lead and cadmium in fresh waters by square wave anodic stripping voltammetry. Part II: Optimization of measurement step. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p.183-191, 1995.

64 - MAYER, Leonardo S. Methods for the examination of waters of associated materials. Campinas: Editora da Universidade Estadual de Campinas, 1987. 378 p.

65 - Methods for the Determination of the Metals Aluminium, Cadmium, Chromium, Cobalt, Copper, Iron, Lead, Manganese, Nickel, Uranium, Vanadium and Zinc in Marine, Estuarine and Other waters by Stripping Voltammetry or Concentration and Atomic Absorption spectrophotometry 1987, Londres, 1987.

- 66 - MILANI, Idel Cristiana Bigliardi; NIENCHESKI, Luis Felipe; MILANI, Marcio Raimundo. Minimização da contaminação na determinação de metais traço em águas naturais. Rio Grande, Seminário e Workshop de Engenharia Oceânica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, 2004.
- 67 - Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 1986. Resolução 20 de 18 de Junho de 1986. D. O. U. Executivo, 11356.
- 68 - MOLLER, Osmar. Hydrodynamique de la Lagune dos Patos (30°S Brésil): mesures et modélisation. Bourdeaux, 1996. 199 p. Tese (Doutorado em Oceanografia), L'Universite Bourdeaux.
- 69 - MOLLER, Osmar; PAIM, P. S.; SOARES, I. Facteurs et mecanismes de la circulation des eaux dans l'estuarie de la lagune dos Patos. **Bulletim Institute de Geologie du Bassin d'Aquitaine**, v. 49, p. 15-21. 1991.
- 70 - MOOR, J. W.; RAMAMOORTHY, S. Heavy Metals in natural Waters. Applied monitoring and assessment. Springer-Verlag: 1984. 268p. ISBN 3-527-26521
- 71 - NEVES, Maria Francisca. Determinação de metais em amostras de água de Goiânia e Anápolis (GO) por voltametria de redissolução anódica. Brasília, 1994. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Ciências Exatas – Universidade de Brasília, Departamento de Química.
- 72 - NIENCHESKI, Luís Felipe; BAUMGARTEN, Maria da Graça; FILMANN; Gilberto; WINDOM, Herbert. Nutrients and Suspended Matter behavior in the Patos Lagoon Estuary (Brazil). In: PERILLO, G. M. E.; PICCOLO, M. C.; PIZO-QUIVIRA, M. P. **Estuaries in South America**. Berlim: Springer, 1999. P. 67-81.
- 73 - NIENCHESKI, Luís Felipe et al. Monitoramento ambiental do porto do Rio Grande (Relatório final). Rio Grande, 2001. 176p.
- 74 - NIENCHESKI, Luis Felipe; WINDOM, Herbert; SMITH, Ralph. Distribution of Particulate Trace Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, p. 96-102, 1994.

- 75 - NÜRNBERG, H. W. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. **Analytica Chimica Acta**, v. 164, p. 1-21, 1984.
- 76 - O'NEILL, Paul. Environmental Engineering. 3rd edition. London: McGraw Hill Book Company, 1985. 532 p. ISBN 0-17-856486-0
- 77 - Organización mundial de la Salud, Série de informes técnicos n° 647. Límites de exposición profesional a los metales pesados que se recomiendan por razones de salud. Ginebra, 1980.
- 78 - ORNELAS, Ricardo Bello. Determinação de Zn, Cu e Pb em água, sedimento e peixes do Lago Paranoá – DF. Brasília, 1991, 197 p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química - Universidade de Brasília.
- 79 - OSTERYOUNG, J.; SCHREINER, M. M. **Analytical Chemistry**, v.57, 101 A, 1985
- 80 - PEREIRA, Régis da Silva. Processos que regem a qualidade da água da Lagoa dos Patos, segundo o modelo DELFT3D. Rio Grande, 2003. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica). FURG - Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- 81 - PIOLA, Alberto; MOLLER, Osmar; PALMA, Elbio. El Impacto del Plata sobre el océano Atlántico. **Ciencia Hoy**, v. 14, p. 28-37, 2004.
- 82 - PREGO, Ricardo; GARCIA, Antônio. Cadmium, copper and lead contamination of the seawater column on the Prestige shipwreck (NE Atlantic Ocean). **Analytica Chimica Acta**, in press, 2004.
- 83 - PROGRAMA PRÓ-MAR DE DENTRO – JICA. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Secretaria da Coordenação e Planejamento. 2000. 4º Seminário Mar de Dentro – JICA.
- 84 - REDDY, C. N.; PATRICK Jr., W. H. Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants. **Journal of Environmental Quality**. v. 6, p. 259-262, 1977.
- 85 - ROBARDS, Kevin; WORSFOLD, Paul. Cadmium: Toxicology and analysis. **The Analyst**, v. 116, p. 549-568, 1991.

86 - RODRIGUES, Érica Maria. Implementação de métodos para a determinação de metais por voltametria e sua aplicação em efluentes líquidos. Rio de Janeiro, 2001. 116 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química), Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense.

87 - ROGERS, L. B. Trace metal analysis in water by Proton-Induced. **Journal of Chemical Education**, v. 63, p. 134-141, 1986.

88 - RUPP, Elinore; ZUMAN, Petr; SESTAKOVA, Ivana; HORAK, Vaclav. Polarographic determination of some pesticides. Application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 40, p. 2016-2021, 1992.

89 - SALIN, R; **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.106, p. 251-262,1980.

90 - SALOMONS, Winder; FÖRSTNER, Ulrich. Metals in the hydrocycle. Berlin: Springer Verlag, 1984. 349 p. ISBN 0387127550.

91 - SALVATORE, Daniele; BALDO, Maria-Antonietta; UGO, Pablo; MAZZOCCHIN, Gian-Antônio. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. Part 2: Application to rain and sea waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 219, p. 19-26, 1989.

92 - SCHAVARTSMAN, Sander. Intoxicações agudas. 3^a edição. São Paulo: Savier Editora de livros médicos Ltda., 1985. 443 p. ISBN 85-249-0282-5

93 - SHAULE, Bernhard; PATTERSON, Clair. Lead concentration in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. **Earth Planetary Science Letters**, v. 54, p. 97-116, 1981.

94 - SHILLER, Alan. Syringe filtration methods for examining dissolved and colloidal trace element distributions in remote field locations. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 3953-3957, 2003.

95 - SILVA, JOUCILÉIA BORBA B. A polarografia na análise de metais pesados em alimentos enlatados. Pelotas, 1993. 145 p. Dissertação(Mestrado em Química), Instituto de Química - Universidade Federal de Pelotas.

- 96 - SILVA, Maria Raimunda Chagas Silva; Estudo de sedimento da bacia hidrográfica do Moji-guaçu, com ênfase na determinação de metais. São Carlos, 2002. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
- 97 - SITTON, Melissa. Estudo polarográfico de Fe(III) e Cu(II) em diversas matrizes utilizando eletrólito de suporte à base de citrato e EDTA. Campinas, 2001. 84 p. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- 98 - SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Principles of instrumental analysis. New York: Saunders College Publishing, 1992. 675 p. ISBN 0-19-853476-0
- 99 - SOUZA, Djanaine de; MACHADO, Sérgio; AVACA, Luis. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.
- 100 - STATHAM, Paul; HOWARD, Andrew. Inorganic trace analysis philosophy and practice. New York: Wiley, 1993, 250 p. ISBN: 0-47194-144-1
- 101 - STIGLIARNI, Willian; JAFFÉ, Peter; ANDERBEG, Stefan. Heavy metal in the Rhine Basin. **Environmental and Science Technology**, v. 27, p. 786-793, 1993.
- 102 - SZYMANOWSKA, A.; SAMECKA-CYMERMAN, A.; KEMPERS, A. Heavy Metals in Three Lakes in West Poland. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 43, p. 21-29, 1999.
- 103 - TOPPING, G. Cooperative Report 11, International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen, 1982.
- 104 - TRAIN, R. E. Quality criteria for water. Washington: EPA: Castle House, 1979. 255 p. ISBN 84923132129
- 105 - TURNER, A.; NIMMO, M.; THURESSON, K. Speciation and sorptive behaviour of nickel in a organic-rich estuary (Beaulieu, UK). **Marine Chemistry**, v. 63, p. 105-118, 1998.
- 106 - Van den BERG, Constant. Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 215, p. 111-121, 1986

- 107 - Van STADEN, J. F.; MATOETOE, M. C. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. **Analytica Chimica Acta**, v. 411, p. 201-207, 2000.
- 108 - VASCONCELOS, Maria Tereza; LEAL, Maria Fernanda. Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters of the Oporto coast in Portugal, using pre-concentration in a Chelamine resin column. **Analytica Chimica Acta**, v. 353, p. 189-198, 1997.
- 109 - WENCHUAN, Q.; DICKMAN, M.; SUMIN, W. Multivariate analysis of heavy metal and nutrient concentrations in sediments of Taihu Lake, China. **Hydrobiologia**, v. 450, p. 83-89, 2001.
- 110 - WINDOM, Hebert; NIENCHESKI, Luis Felipe; SMITH, Jr, Ralph. Biogeochemistry of nutrients and trace metals in the estuarine region of the Patos Lagoon (Brazil). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 48, p. 113-123, 1999.
- 111 - WINDOM, Herbert; BYRD, James; SMITH Jr, Ralph; HUAN, Feng. Inadequacy of NASQAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 1137-1142, 1991.
- 112 - WRIGHT, J. L. C.; MCINNES, A. G.; SHIMIZU, S.; SMITH, D. G.; WALTER, J. A. Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by voltammetry. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 56, p. 1898-1903, 1978.
- 113 - WU, Qingguo; BATLEY, Graeme. Determination of sub-nanomolar concentrations of lead in sea water by adsorptive stripping voltammetry with xylenol orange. **Analytica Chimica Acta**, v. 309, p. 95-101, 1995.
- 114 - YABE, Maria., OLIVEIRA, Elisabeth de. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, p. 551-556, 1998.
- 115 - ZAFFARONI, E. ;TAVARES, V. E. O Licenciamento Ambiental dos Produtores de Arroz Irrigado no Rio Grande do Sul, Brasil. Disponível em: <http://www.ambiental.net/agroverd/licenciaarrozrs.htm> Acesso em: 22 jan.2002.

116 - ZHANG, Hao; VAN DEN BERG, Constant; WOLLAST, Roland. The determination of interactions of cobalt (II) with organic compounds in seawater using cathodic stripping voltammetry. **Marine Chemistry**, v. 28, p. 285-300, 1990.

ANEXO A. RESULTADOS BRUTOS DE NUTRIENTES E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Tabela A.1 – Resultados brutos de nutrientes e parâmetros físico-químicos analisados no cruzeiro de outono, por Friedrich, 2004 [41].

| Estação | Cond (uS) | pH | OD (mg/L) | MS (mg/L) | [N-NH ₄] (mg/L) | [P-PO ₄] (mg/L) | [N-NO ₂] (mg/L) | [N-NO ₃] (mg/L) | [S-SiO ₄] (mg/L) | N/P | Ptot (mg/L) | Ntot (mg/L) | O&G (mg/L) |
|---------|--------------|------|--------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------|----------------|----------------|---------------|
| 1 | 89 | 7,65 | 7,69 | 74,00 | 0,379 | 0,021 | 0,0034 | 0,08 | 4,78 | 49,72 | 0,058 | 0,081 | 5,000 |
| 2 | 94,6 | 7,25 | 8,49 | 81,20 | 0,147 | 0,026 | 0,0023 | 0,04 | 9,51 | 16,56 | 0,085 | 7,686 | 0,500 |
| 3 | 96,9 | 7,7 | 8,33 | 82,40 | 0,068 | 0,019 | 0,0016 | 0,03 | 9,29 | 11,55 | 0,037 | 0,032 | 4,600 |
| 4 | 97,6 | 7,65 | 8,33 | 65,60 | 0,040 | 0,020 | 0,0030 | 0,05 | 8,22 | 10,26 | 0,027 | 3,526 | 0,100 |
| 5 | 86,6 | 7,73 | 8,01 | 53,60 | 0,051 | 0,021 | 0,0068 | 0,06 | 7,93 | 12,92 | 0,052 | 0,071 | 0,200 |
| 6 | 97,3 | 7,7 | 8,17 | 76,40 | 0,070 | 0,018 | 0,0014 | 0,03 | 8,35 | 12,27 | 0,054 | 9,981 | 0,300 |
| 7 | 107,2 | 7,6 | 8,17 | 88,00 | 0,068 | 0,017 | 0,0016 | 0,06 | 8,13 | 16,35 | 0,044 | 0,057 | 0,900 |
| 8 | 103,9 | 7,8 | 8,01 | 84,80 | 0,034 | 0,017 | 0,0047 | 0,04 | 7,36 | 10,59 | 0,040 | 4,908 | 6,500 |
| 9 | 97 | 7,71 | 8,17 | 86,80 | 0,051 | 0,012 | 0,0015 | 0,02 | 8,22 | 14,71 | 0,039 | 0,026 | 7,000 |
| 10 | 97,8 | 7,99 | 8,49 | 45,20 | 0,033 | 0,013 | 0,0024 | 0,03 | 7,76 | 11,98 | 0,036 | 0,037 | 1,300 |
| 11 | 100 | 7,85 | 8,17 | 51,60 | 0,021 | 0,011 | 0,0018 | 0,04 | 5,30 | 11,43 | 0,045 | 3,741 | 0,200 |
| 12 | 100,3 | 7,75 | 8,17 | 66,00 | 0,038 | 0,008 | 0,0014 | 0,02 | 6,75 | 17,47 | 0,031 | 7,201 | 3,900 |
| 13 | 89,1 | 6,96 | 6,97 | 59,20 | 0,034 | 0,020 | 0,0040 | 0,07 | 5,65 | 12,24 | 0,036 | 5,168 | 6,600 |
| 14 | 94,4 | 7,73 | 8,65 | 48,40 | 0,033 | 0,010 | 0,0033 | 0,05 | 7,45 | 19,08 | 0,013 | 2,139 | 1,000 |
| 15 | 91,2 | 7,78 | 8,73 | 39,20 | 0,043 | 0,007 | 0,0011 | 0,02 | 9,73 | 21,44 | 0,025 | 3,959 | 0,900 |
| 16 | 103,7 | 6,96 | 9,13 | 30,40 | 0,037 | 0,006 | 0,0031 | 0,04 | 3,34 | 31,30 | 0,010 | 6,527 | 0,100 |
| 17 | 101,8 | 7,75 | 8,73 | 34,80 | 0,044 | 0,010 | 0,0020 | 0,05 | 4,57 | 20,95 | 0,020 | 7,458 | 0,100 |
| 18 | 93,6 | 7,78 | 8,81 | 41,60 | 0,038 | 0,011 | 0,0057 | 0,04 | 5,23 | 17,14 | 0,039 | 8,145 | 6,900 |
| 19 | 75,9 | 7,68 | 7,85 | 47,60 | 0,036 | 0,008 | 0,0040 | 0,04 | 2,68 | 22,61 | 0,041 | 5,371 | 0,100 |
| 20 | 72,6 | 7,66 | 8,17 | 29,60 | 0,030 | 0,013 | 0,0023 | 0,06 | 11,18 | 15,81 | 0,037 | 5,154 | 0,000 |
| 21 | 99,7 | 8 | 9,77 | 40,40 | 0,034 | 0,001 | 0,0029 | 0,04 | 3,36 | 117,82 | 0,037 | 4,441 | 0,840 |
| 22 | 73,5 | 7,07 | 8,97 | 24,40 | 0,033 | 0,005 | 0,0025 | 0,04 | 5,85 | 31,90 | 0,148 | 7,681 | 1,300 |
| 23 | 71,3 | 6,98 | 6,73 | 29,20 | 0,047 | 0,026 | 0,0035 | 0,03 | 4,51 | 7,13 | 0,039 | 7,907 | 0,100 |
| 24 | 71,2 | 6,97 | 7,37 | 12,80 | 0,029 | 0,009 | 0,0045 | 0,05 | 2,49 | 18,68 | 0,020 | 6,068 | 0,500 |

ANEXO B. CERTIFICADOS DE MATERIAL DE REFERÊNCIA

B.1 – MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE METAL TRAÇO EM ÁGUA DE RIO (SLRS-4)

Certified Reference Material

SLRS-4
River Water Reference Material for Trace Metals

The following table shows the twenty-two metals for which certified values have been established for SLRS-4. Certified values are based on the results of determinations by at least two independent methods of analysis. The uncertainties represent 95 percent confidence limits for an individual subsample. That is, 95 percent of samples from any bottle would be expected to have concentrations within the specified range 95 percent of the time.

| Trace Metals - Micrograms/Litre | | | |
|---------------------------------|-------|---|-------|
| Aluminum (c,g,j) [†] | 54 | ± | 4 |
| Antimony (d,h) | 0.23 | ± | 0.04 |
| Arsenic (c,e,h) | 0.68 | ± | 0.06 |
| Barium (d,j) | 12.2 | ± | 0.6 |
| Beryllium (c,e) | 0.007 | ± | 0.002 |
| Cadmium (d,e,m,n) | 0.012 | ± | 0.002 |
| Chromium (e,j,m) | 0.33 | ± | 0.02 |
| Cobalt (e,n) | 0.033 | ± | 0.006 |
| Copper (c,e,j,m) | 1.81 | ± | 0.06 |
| Iron (g,j,m) | 103 | ± | 5 |
| Lead (d,e,m,n) | 0.085 | ± | 0.007 |
| Manganese (c,g,j) | 3.37 | ± | 0.18 |
| Molybdenum (d,e) | 0.21 | ± | 0.02 |
| Nickel (e,j,m,n) | 0.67 | ± | 0.08 |
| Strontium (d,j) | 26.3 | ± | 3.2 |
| Uranium (d) | 0.050 | ± | 0.003 |
| Vanadium (c,e,n,j) | 0.32 | ± | 0.03 |
| Zinc (c,g,j,m) | 0.93 | ± | 0.10 |

| Other Metals - Milligrams/Litre | | | |
|---------------------------------|------|---|------|
| Calcium (f,i) | 6.2 | ± | 0.2 |
| Magnesium (f,i) | 1.6 | ± | 0.1 |
| Potassium (f,i) | 0.68 | ± | 0.02 |
| Sodium (f,i) | 2.4 | ± | 0.2 |

[†] - See overleaf for key to coding

NRC · CNRC

Figura B.1 – Certificado de análise de material de referência para água de rio

B.2 – MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO PARA DETERMINAÇÃO DE METAL TRAÇO EM ÁGUA DO MAR (NASS-4)

NRCC-NASS-4

Open Ocean Seawater

Producer: National Research Council of Canada

Institute for Environmental Research and Technology

Ottawa, Ontario, K1A 0R6 CANADA

Tel: +1 613 993 2359 Fax: +1 613 993 2451

CERTIFYING BODY: Marine Analytical Chemistry Standards Program

Date Certified: 93-04

Unit Size: 2L

Min. Wt.:

Unit Price: C\$145

| Measurand | Conc | Type | Error% | Remarks |
|-----------|----------|---------------|--------|---------|
| As | 0.00126 | certified | 7 | mg/L |
| Cd | 0.000016 | certified | 19 | mg/L |
| Co | 0.000009 | certified | 11 | mg/L |
| Cr | 0.000115 | certified | 9 | mg/L |
| Cu | 0.000228 | certified | 5 | mg/L |
| Fe | 0.000105 | certified | 15 | mg/L |
| Mn | 0.00038 | certified | 6 | mg/L |
| Mo | 0.00884 | certified | 7 | mg/L |
| Ni | 0.000228 | certified | 4 | mg/L |
| Pb | 0.000013 | certified | 38 | mg/L |
| U | 0.00268 | certified | 4 | mg/L |
| Zn | 0.000115 | certified | 16 | mg/L |
| Se | 0.000018 | non-certified | | mg/L |

Figura B.2 – Certificado de análise de material de referência para água do mar

ANEXO C. RESULTADOS DE ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERÊNCIA

C.1 – RESULTADOS DE ANÁLISE DO SLRS-4

Tabela C.1 - Resultados individuais das triplicatas de análise do material de referência certificado SLRS-4 pelo método polarográfico e valores médios.

| Metais | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | Média |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,082 | 0,082 | 0,085 | 0,083 |
| Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,012 | 0,015 | 0,018 | 0,015 |
| Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,630 | 0,650 | 0,640 | 0,640 |
| Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,032 | 0,035 | 0,036 | 0,034 |

ANEXO C.2 – RESULTADOS DE ANÁLISE DO NASS-4

Tabela C.2 - Resultados individuais das triplicatas de análise do material de referência certificado NASS-4 pelo método polarográfico, valores médios e desvios padrão.

| Metais | 1 ^a | 2 ^a | 3 ^a | Média | Desvio Padrão |
|-----------------------------|----------------|----------------|----------------|--------|---------------|
| Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,0118 | 0,0139 | 0,0119 | 0,0125 | 0,0012 |
| Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,0135 | 0,0150 | 0,0190 | 0,0158 | 0,0028 |
| Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,2300 | 0,2270 | 0,2300 | 0,2290 | 0,0017 |
| Co ($\mu\text{g L}^{-1}$) | 0,0124 | 0,0131 | 0,0114 | 0,0123 | 0,0009 |

ANEXO D. RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS PELA TÉCNICA POLAROGRÁFICA E DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Tabela D.1 - Resultados brutos dos teores dos metais em estudo ao longo das 24 estações de coleta no outono.

| Estação | Pb* | Ni* | Cd* | Pb** | Cd** | Ni** | Co** |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | (ug/L) |
| 1 | 6,04 | 0,13 | 0,09 | 2,670 | 0,240 | 0,988 | 0,259 |
| 2 | 4,67 | 1,16 | 0,20 | 1,687 | 0,172 | 0,476 | 0,147 |
| 3 | 3,44 | 0,07 | 0,24 | 1,156 | 0,094 | 0,235 | 0,160 |
| 4 | 4,66 | 18,84 | 0,23 | 0,910 | 0,117 | 0,850 | 0,178 |
| 5 | 3,30 | 1,06 | 0,24 | 1,012 | 0,067 | 0,590 | 0,165 |
| 6 | 2,76 | 0,94 | 0,22 | 0,926 | 0,067 | 0,598 | 0,180 |
| 7 | 4,90 | 1,13 | 0,56 | 1,330 | 0,100 | 0,785 | 0,142 |
| 8 | 7,30 | 9,23 | 0,21 | 1,470 | 0,072 | 0,987 | 0,147 |
| 9 | 3,62 | 0,16 | 0,36 | 1,026 | 0,089 | 0,246 | 0,145 |
| 10 | 2,71 | 0,64 | 0,22 | 0,906 | 0,083 | 0,323 | 0,112 |
| 11 | 3,43 | 0,54 | 0,05 | 1,179 | 0,089 | 0,426 | 0,151 |
| 12 | 2,89 | 0,80 | 0,03 | 0,959 | 0,060 | 0,984 | 0,121 |
| 13 | 4,72 | 0,85 | 0,08 | 1,960 | 0,220 | 0,956 | 0,149 |
| 14 | 2,34 | 0,66 | 0,03 | 1,540 | 0,194 | 0,936 | 0,171 |
| 15 | 3,06 | 0,59 | 0,02 | 1,006 | 0,110 | 0,646 | 0,140 |
| 16 | 4,71 | 0,78 | 0,09 | 1,680 | 0,206 | 0,237 | 0,180 |
| 17 | 6,98 | 0,87 | 0,30 | 2,200 | 0,150 | 0,226 | 0,155 |
| 18 | 4,44 | 1,13 | 0,17 | 1,026 | 0,110 | 0,221 | 0,199 |
| 19 | 2,19 | 0,94 | 0,03 | 0,758 | 0,050 | 0,259 | 0,186 |
| 20 | 3,79 | 0,73 | 0,05 | 1,297 | 0,067 | 0,379 | 0,180 |
| 21 | 2,77 | 0,78 | 0,04 | 0,926 | 0,072 | 0,479 | 0,175 |
| 22 | 4,28 | 0,92 | 0,06 | 1,412 | 0,167 | 0,587 | 0,215 |
| 23 | 4,03 | 6,85 | 0,10 | 1,750 | 0,206 | 0,880 | 0,300 |
| 24 | 4,34 | 1,22 | 0,32 | 2,000 | 0,217 | 0,855 | 0,258 |

* metais dissolvidos na coluna d'água analisados por Friedrich, 2004 [41] no inverno, pela técnica de absorção atômica

** metais dissolvidos na coluna d'água analisados polarograficamente neste trabalho

ANEXO E. PROCEDIMENTO PARA CONSTRUÇÃO DOS GRÁFICOS DAS FIGURAS 5.15 e 5.16

O gráfico mostrado na figura 5.15 foi construído após executar a análise de componentes principais, a qual gera automaticamente 4 novas colunas na entrada de dados, os quais representam as cargas fatoriais das 17 variáveis em estudo. A tabela E.1 mostra as cargas fatoriais referentes aos dois primeiros fatores resultantes da ACP.

Tabela E.1 – Cargas fatoriais das 17 variáveis para os Fatores 1 e 2 da ACP

| Variáveis | FATOR 1 | FATOR 2 |
|-----------|----------|----------|
| Cond | -0,6124 | 0,291281 |
| pH | -0,75257 | 0,206757 |
| OD | -0,57441 | -0,46588 |
| MS | -0,3982 | 0,815614 |
| NH4 | 0,362798 | 0,537641 |
| PO4 | 0,288575 | 0,782982 |
| NO2 | 0,444031 | -0,03547 |
| NO3 | 0,575892 | 0,27883 |
| SiO4 | -0,5006 | 0,516466 |
| NT | 0,057428 | -0,42865 |
| PT | 0,123538 | 0,037911 |
| N/P | 0,226692 | -0,48567 |
| OG | -0,06863 | 0,461631 |
| Pb | 0,771558 | 0,21464 |
| Ni | 0,444019 | 0,418214 |
| Cd | 0,817335 | 0,048485 |
| Co | 0,822102 | -0,17681 |

Para a construção do gráfico mostrado na Figura 5.16, salvaram-se os escores fatoriais gerados pela ACP e então o programa geram automaticamente 4 novas colunas na tabela de entrada de dados, os quais representam os escores fatoriais de cada um dos quatro fatores, relativo às 24 estações de amostragem. Após, acrescenta-se à mesma planilha uma nova coluna com números de 1 a 24 referentes a cada uma das estações. Na tabela E.2 encontram-se os escores fatoriais gerados para os dois primeiros fatores.

Tabela E.2 – Escores fatoriais referente as 24 estações para os dois primeiros fatores da ACP

| Estações | FATOR 1 | FATOR 2 |
|----------|----------|----------|
| 1 | 2,0447 | 1,915328 |
| 2 | -0,04755 | 1,035942 |
| 3 | -0,93526 | 1,038561 |
| 4 | -0,3238 | 0,542138 |
| 5 | 0,04645 | 0,575833 |
| 6 | -0,61867 | 0,238216 |
| 7 | -0,50192 | 1,241641 |
| 8 | -0,38668 | 1,190684 |
| 9 | -1,16734 | 0,71255 |
| 10 | -1,20675 | 0,085743 |
| 11 | -0,63426 | -0,24486 |
| 12 | -0,97752 | 0,08461 |
| 13 | 1,393552 | 1,051686 |
| 14 | 0,118974 | 0,063255 |
| 15 | -0,95391 | -0,47485 |
| 16 | 0,401888 | -1,5677 |
| 17 | 0,017624 | -0,82785 |
| 18 | -0,16028 | -0,679 |
| 19 | -0,0748 | -1,16521 |
| 20 | -0,07535 | -0,38155 |
| 21 | -0,8541 | -1,73806 |
| 22 | 0,778106 | -1,48886 |
| 23 | 2,060096 | -0,08185 |
| 24 | 2,056807 | -1,1264 |

Seleciona-se o gráfico “**Scaterplots categorizado em duas dimensões**”, escolhendo como categoria do eixo “x” a coluna das estações de coleta, como variável do eixo “x” a coluna dos escores fatoriais do Fator 1 e como variável do eixo “y” a coluna dos escores fatoriais do Fator 2. Como layout optou-se pelo modo “**overlaid**” e então o gráfico é plotado.