

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL**

**ANÁLISE DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO  
EM ÁGUAS NATURAIS E DE ABASTECIMENTO  
EM RIO GRANDE/RS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Aline Rocha Borges**

**Rio Grande/RS-Brasil  
2009**

**ANÁLISE DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO  
EM ÁGUAS NATURAIS E DE ABASTECIMENTO  
EM RIO GRANDE/RS**

**Por**

**Aline Rocha Borges**

**Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental. Área de Concentração em Química Analítica da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental**

**Orientador: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani  
Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski**

**Rio Grande/RS-Brasil**

**2009**

**Universidade Federal do Rio Grande – FURG**  
**Escola de Química e Alimentos**  
**Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação

**ANÁLISE DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO  
EM ÁGUAS NATURAIS E DE ABASTECIMENTO  
EM RIO GRANDE/RS**

Elaborada por  
**Aline Rocha Borges**

**Como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre em Química Tecnológica e Ambiental**

**Comissão Examinadora**

---

**Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani**  
(Orientador-Presidente)

---

**Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski (FURG)**  
(Co-Orientador)

---

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Goreti Rodrigues Vale (UFRGS)**

---

**Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel (FURG)**

Rio Grande, 17 de fevereiro de 2009.

## AGRADECIMENTOS

À toda minha família, especialmente aos meus pais, agradeço por todo apoio e amor incondicional em todos os momentos.

Ao Orientador Márcio Milani pelo carinho e incentivo. Trabalhar com Márcio significou mais que aprendizados analíticos e interpretações de resultados, foram momentos de extrema dedicação e amizade. Obrigada pela oportunidade de conviver contigo e pelas palavras sempre carinhosas. Serei eternamente grata!

Aos professores Luis Felipe Hax Niencheski, Maria Goreti Rodrigues Vale e Ednei Gilberto Primel por terem aceitado participar desta banca.

Ao Professor Luis Felipe Hax Niencheski pelas valiosas sugestões neste trabalho.

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

Aos meninos da Iniciação Científica que tanto me ajudaram e que também fizeram parte desse trabalho: Bruno Nogueira, Guilherme Pêgas, Vitor Zizemer e Oda Shamah. Muito Obrigada!

Ao grupo de trabalho do Laboratório de Hidroquímica: Lucia, Vanderlen, Karina, Janice, Liara, Ágata, Charlene, Sérgio e Idel.

Àqueles que se tornaram meus grandes amigos: Meibel, Carlos e Fabíula. Dividi com vocês horas de trabalho, alegrias e muitas... muitas conversas. Vocês estarão sempre em meu coração. Sei que a nossa amizade é verdadeira e para as amizades verdadeiras o tempo nunca passa e as distâncias não existem.

Às amigas “Alaricas”: Gisele, Elisa, Adriana e Carolina. Obrigada pelos momentos de risos, brincadeiras e que com certeza ficarão marcados pra sempre em minha vida.

Ao meu namorado Bruno, por ser a pessoa que mais me incentivou a seguir a diante. Obrigada por toda paciência, amizade e amor. Hoje, quero te agradecer, porque você fez, faz e fará sempre parte de minha história!

Agradeço a Deus por mais uma conquista em minha vida. Entender a vontade de Deus, nem sempre é fácil, mas crer que Ele tem um plano para nossa vida, faz a caminhada sempre valer a pena!!

## RESUMO

Universidade Federal do Rio Grande – FURG

Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

### **ANÁLISE DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO EM ÁGUAS NATURAIS E DE ABASTECIMENTO EM RIO GRANDE/RS**

Autora: Aline Rocha Borges

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani

Co-Orientador: Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski

Rio Grande, 17 de fevereiro de 2009.

A presença de metais traço no ambiente está associada às fontes naturais e antropogênicas. O aumento das concentrações desses elementos pode resultar em um desequilíbrio do ecossistema tornando-se um risco potencial para o meio. O metal cromo tem seus efeitos relacionados com sua concentração e com o estado de oxidação em que se apresenta, já que seu estado trivalente é considerado essencial, enquanto que seu estado hexavalente é considerado extremamente tóxico. O objetivo deste trabalho é realizar a especiação química do cromo após ter sido realizada a revalidação analítica, englobando faixa linear de trabalho, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão. Este estudo é essencial tanto pela questão ambiental quanto sanitária, já que a especiação foi realizada em cinco pontos do Estuário da Lagoa dos Patos - dois na Zona Portuária e três no Saco da Mangueira, entre os meses de março e setembro de 2008 e também na Estação de Tratamento de Água que ocorreram entre os meses de janeiro e setembro de 2008. Foram realizadas determinações das frações de Cr (III) ativo, Cr (VI) e Cr (III) não ativo, por Voltametria de Redissolução Catódica. A Fração de Cromo Total foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica. Também foram realizadas *in situ* determinações dos seguintes parâmetros físico-químicos: salinidade, pH, Eh, oxigênio dissolvido e temperatura; além dos nutrientes nitrogenados. As determinações não identificaram o metal no estado de oxidação mais tóxico (cromo hexavalente), também não foi identificada a fração de Cr (III) ativo. O metal foi identificado na forma de Cr (III) não-ativo, ou seja, na forma trivalente e complexada por ligantes naturais estáveis. As concentrações de cromo total estiveram sempre abaixo do limite estabelecido pelos órgãos reguladores competentes. Portanto, mesmo com as atividades industriais e portuárias existentes na região, não foram identificadas concentrações ou espécies de cromo que caracterizam um ambiente impactado.

Palavras-chave: metal; voltametria; qualidade ambiental.

## **ABSTRACT**

Federal University of Rio Grande - FURG

Post-Graduate Program in Chemistry and Environmental Technology

### **ANALYSIS OF CHEMICAL SPECIATION OF CHROMIUM IN NATURAL WATERS AND SUPPLY OF RIO GRANDE / RS**

Author: Aline Rocha Borges

Advisor: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani

Co-Advisor: Prof. Dr. Luis Felipe Hax Niencheski

Rio Grande, 17<sup>th</sup> February 2009.

The presence of metals in the environment is associated with the natural or anthropogenic source. The increase in concentration of these elements may result in an ecosystem unbalanced becoming a potential risk for the environment. The chromium, studied in this assignment, has its effects related to its concentration and the redox state, since its trivalent state is considered essential, whereas its hexavalente state is considered extremely toxic. Thus, the aim of this assignment is to carry out the chemical speciation of chromium after the analytical method has been revalidatidated, comprising linear strip of assignment, limits of detection and quantification, accuracy and precision. This study is essential for baths the environmental and the sanitary matter, since the speciation was carried out in five points of the estuary of the Patos Lagoon - two in the Port Zone and tree at "Saco da Mangueira" (March to September 2008), and also in the local Water Treatment Station (January to September 2008). Cathodic stripping voltammetry was used to determine the following fractions: active Cr (III), Cr (VI) and non-active Cr (III). The fraction of Total Chromium was determined by Atomic Absorption Spectrometry. Determinations of the following chemical-physical parameters were carried out *in situ*: salinity, pH, Eh, dissolved nutrients. Metal in the more toxic forms, hexavalente chromium and active Cr (III) were not identified. The metal was identified in the trivalent form and complexed by steady natural ligands, here named non-active form. The concentration of total chromium was always below the limit established by the Brazilian regulatory agencies. Therefore, even with the industrial and port activities existent in the studied region, neither concentrations nor species of chromium characterizing an impacted environment were identified.

Keys-words: metal, voltammetry, environmental quality

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Localização dos Pontos de Coleta no Estuário da Lagoa dos Patos.....	33
Figura 2.2 - Representação esquemática para a Especificação de Cromo.....	42
Figura 2.3 - Equipamento Polarográfico utilizado para a Especificação Química do Cromo.....	42
Figura 2.4 - Espectrofotômetro utilizado na determinação dos nutrientes nitrogenados (amônio, nitrito e nitrato).....	51
Figura 2.5 - Representação da Faixa de Trabalho e Linearidade na revalidação do Método Analítico.....	52
Figura 2.6 - Voltamogramas para diferentes quantidades de DTPA a ser adicionada a 9 mL de amostra.....	53
Figura 2.7 - Variações na Altura de Pulso.....	54
Figura 2.8 – Variações na Frequência.....	54
Figura 2.9 – Variações no Tempo de Deposição.....	55
Figura 2.10 - Abertura de amostra com salinidade sob influência do Forno de Microondas e seguidas adições de padrão.....	56
Figura 2.11 - Tempo de Irradiação Ultravioleta para abertura das amostras com salinidade.....	56
Figura 2.12 - Determinação Voltamétrica para amostra com salinidade com a abertura de amostra realizada com Irradiação Ultravioleta.....	57
Figura 2.13 - Comparativo das médias mensais das concentrações de cromo total nas águas que margeiam o PV.....	65
Figura 2.14 - Comparativo das médias mensais das concentrações de cromo total nas águas que margeiam o DS.....	65

Figura 2.15 – Relação salinidade - Cromo Total para as águas que margeiam o PV.....	66
Figura 2.16 – Relação salinidade -Cr (III) não ativo para as águas que margeiam o PV.....	66
Figura 2.17 – Relação salinidade - Cromo Total para as águas que margeiam o DS.....	66
Figura 2.18 – Relação salinidade -Cr (III) não ativo para as águas que margeiam o DS.....	66
Figura 2.19 - Comparativo das médias de amônio, nitrato e nitrito, para RE.....	71
Figura 2.20 - Comparativo das médias de amônio, nitrato e nitrito, para IF.....	71
Figura 2.21 - Comparativo das médias amônio, nitrato e nitrito, para RE.....	72
Figura 2.22 – Relação do amônio com o Cromo Total .....	72
Figura 2.23 – Relação do amônio com Cr (III) não ativo.....	72
Figura 2.24 – Relação do Cr (III) não ativo com a salinidade.....	73
Figura 2.25 – Relação do Cromo Total com a Salinidade.....	73
Figura 2.26 – Comparativo entre as três regiões do Saco da Mangueira na concentração de Cr (III) não ativo.....	73
Figura 3.1 - Processo para o Tratamento de água desenvolvido na Companhia Riograndense de Saneamento.....	75
Figura 3.2 - Companhia Riograndense de Saneamento.....	79
Figura 3.3 - Canal Adutor.....	79
Figura 3.4 - Tanque contendo a água tratada.....	79
Figura 3.5 - Polarograma de Amostra sem salinidade com abertura realizada no Ultravioleta.....	82
Figura 3.6 – Polarograma das variadas concentração de peróxido de hidrogênio a ser adicionado a 9 mL de amostra para sofrer abertura em Forno Microondas.....	82
Figura 3.7 – Polarograma de abertura de amostra da Corsan realizada com Forno Micrrondas e Peróxido de Hidrogênio.....	83
Figura 3.8 – Polarograma das variadas adições de DTPA a 9 mL de amostra voltamétrica para determinação de cromo em água doce.....	84



Figura 3.9 – Porcentagem de Cr (III) não ativo nas águas bruta e tratada.....87

Figura 3.10 –Eficiência do Tratamento na Remoção de Cr Total e Cr (III) não ativo.88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros de funcionamento utilizados no Forno de Microondas para abertura de amostra com salinidade.....	38
Tabela 2.2 - Parâmetros voltamétricos aplicados na Especificação Química do Cromo.....	43
Tabela 2.3 - Parâmetros Analíticos utilizados no Absorção Atômica para a determinação da fração total de cromo.....	44
Tabela 2.4 - Dados para construção da reta analítica na determinação de amônio.....	46
Tabela 2.5 - Dados para construção da reta analítica na determinação de nitrito.....	48
Tabela 2.6 - Parâmetros físico-químicos, nutrientes nitrogenados e frações de cromo no Complexo Portuário.....	58
Tabela 2.7 - Valores médios dos parâmetros físico-químicos entre os anos 2006, 2007, 2008 nas águas que margeiam o Porto Velho.....	60
Tabela 2.8 - Valores médios dos parâmetros físico-químicos entre os anos 2006, 2007, 2008 nas águas que circundam a construção do Dique Seco.....	62
Tabela 2.9 - Valores médios dos nutrientes nitrogenados nas águas que margeiam o Porto Velho nos anos de 2006, 2007 e 2008.....	63
Tabela 2.10 - Valores médios dos nutrientes nitrogenados nas águas que margeiam Dique Seco nos anos de 2006, 2007 e 2008.....	63
Tabela 2.11 - Resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos, nutrientes nitrogenados e frações de cromo nas águas do Saco da Mangueira.....	69
Tabela 3.1 - Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cromo na água de abastecimento da Cidade de Rio Grande/RS.....	85
Tabela 3.2 – Média das concentrações de Cr Total para água bruta e tratada em alguns estudos e órgãos de fiscalizações.....	88

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>1.1 Apresentação</b> .....	15
<b>1.2 Considerações Gerais</b> .....	16
1.2.1 Controle de Qualidade para Determinação de Metais Traço.....	19
1.2.2 As Técnicas Analíticas.....	20
<b>1.3 Justificativa</b> .....	24
<b>1.4 Objetivos</b> .....	26
<b>CAPÍTULO II - ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO CROMO EM ÁGUAS NATURAIS</b> .....	27
<b>2.1 Introdução</b> .....	28
<b>2.2 Materiais e Métodos</b> .....	29
2.2.1 Preparo de Reagentes e Soluções.....	29
2.2.2 Áreas de Estudo.....	30
2.2.2.1 Complexo Portuário.....	31
2.2.2.2 Saco da Mangueira.....	31
<b>2.3 Procedimento de Coleta</b> .....	34
<b>2.4 Otimização para determinação voltamétrica de amostras com salinidade</b> .....	34
2.4.1 DTPA.....	35
2.4.2 Altura de Pulso.....	35
2.4.3 Frequência.....	36
2.4.4 Tempo de Deposição.....	36
2.4.5 Preparo de Amostras.....	36
2.4.5.1 Irradiação Ultravioleta.....	37
2.4.5.2 Irradiação por Microondas.....	38

<b>2.5 Revalidação do Método Analítico</b> .....	38
2.5.1 Faixa Linear de Trabalho.....	39
2.5.2 Limites de Detecção e Quantificação.....	39
2.5.3 Precisão.....	40
2.5.4 Exatidão.....	40
<b>2.6 Protocolo para Determinação das Amostras de Cromo em Águas Naturais</b> .....	40
2.6.1 Frações Lábeis .....	40
2.6.2 Fração Não-Lábil.....	43
2.6.3 Fração Total.....	43
<b>2.7 Protocolo para Determinação de Nutrientes Nitrogenados</b> .....	44
2.7.1 Amônio.....	44
2.7.1.1 Reagentes.....	45
2.7.1.2 Construção da Reta Padrão.....	45
2.7.1.3 Determinação das Amostras.....	46
2.7.2 Nitrito.....	46
2.7.2.1 Reagentes.....	47
2.7.2.2 Construção da Reta Padrão.....	47
2.7.2.3 Determinação das Amostras.....	48
2.7.3 Nitrato.....	49
2.7.3.1 Reagentes.....	49
2.7.3.2 Preparo da Coluna de Cádmio.....	50
2.7.3.2.1 Rendimento da Coluna.....	50
2.7.3.3 Determinação das Amostras.....	50
<b>2.8 Resultados</b> .....	51
2.8.1 Revalidação do Método Analítico.....	51
2.8.1.1 Faixa Linear de Trabalho.....	52
2.8.1.2 Limites de Detecção e Quantificação.....	52
2.8.1.3 Precisão.....	52
2.8.1.4 Exatidão.....	53
2.8.2 Otimização para determinação de amostras com salinidade.....	53
2.8.2.1 DTPA.....	53
2.8.2.2 Altura de Pulso.....	54
2.8.2.3 Frequência.....	54
2.8.2.4 Tempo de Deposição.....	55

2.8.2.5 Preparo das Amostras no Forno Microondas.....	55
2.8.2.6 Tempo de Irradiação Ultravioleta.....	56
2.8.3 Determinações de Amostras Coletadas no Complexo Portuário.....	57
2.8.3.1 Parâmetros Físico-Químicos.....	59
2.8.3.2 Nutrientes Nitrogenados.....	61
2.8.3.3 O Cromo no Complexo Portuário.....	64
2.8.3.4 Relação da Salinidade com Cromo Total e Cr (III) não-ativo.....	66
2.8.4 Determinações de Amostras Coletadas no Saco da Mangueira.....	67
2.8.4.1 Parâmetros Físico-Químicos.....	67
2.8.4.2 Nutrientes Nitrogenados.....	70
2.8.4.3 Relação do Amônio com Cromo Total e Cr (III) não ativo .....	72
2.8.4.4 Relação da Salinidade com Cromo Total e Cr (III) não-ativo .....	73
2.8.4.5 O Cromo no Saco da Mangueira.....	73
<b>2.9 Conclusões.....</b>	<b>75</b>

### **CAPÍTULO III – ESTUDO DA ESPECIAÇÃO DO CROMO NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO DE RIO GRANDE/RS.....76**

<b>3.1 Introdução.....</b>	<b>77</b>
<b>3.2 Materiais e Métodos.....</b>	<b>79</b>
<b>3.3 Otimização para Determinação Voltamétrica de Amostras sem Salinidade.....</b>	<b>80</b>
3.3.1 Preparo das Amostras com irradiação ultravioleta.....	80
3.3.2. Preparo das Amostras com Irradiação no Microondas.....	80
3.3.3 DTPA .....	80
<b>3.4 Determinação das Amostras.....</b>	<b>80</b>
<b>3.5 Resultados.....</b>	<b>81</b>
3.5.1 Preparo das Amostras .....	81
3.5.1.1 Preparo das Amostras utilizando Irradiação Ultravioleta.....	81
3.5.1.2 Preparo das Amostras com Forno de Microondas e Peróxido de Hidrogênio.....	82
3.5.2 DTPA.....	83
3.5.3 Parâmetros Físico-Químicos.....	84
3.5.3 O Cromo na Água de Abastecimento.....	87
<b>3.6 Conclusões.....</b>	<b>90</b>

<b>CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES DO TRABALHO.....</b>	<b>92</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>94</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>102</b>

**CAPÍTULO I**  
**INTRODUÇÃO**

## 1.1 Apresentação

Esse trabalho foi elaborado com o objetivo de realizar a especiação química de cromo em ambientes aquáticos em torno do município de Rio Grande/RS. Foi estudada a região do baixo estuário da Lagoa dos Patos e a água de abastecimento do município de Rio Grande/RS.

Para a realização deste trabalho, a dissertação compõe-se de quatro capítulos:

No Capítulo I – Introdução – são apresentadas as Justificativas, as Considerações Gerais relacionadas ao cromo, à Especiação Química e às Técnicas Analíticas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho e por fim os Objetivos.

O Capítulo II – Análise da Especiação Química do Cromo em Águas Naturais – compreendeu a determinação de cromo em cinco pontos de estudo no Estuário da Lagoa dos Patos, sendo dois no Complexo Portuário e três no Saco da Mangueira. Também foi abordada a revalidação da metodologia analítica para determinação voltamétrica de águas com salinidade.

No Capítulo III – Análise da Especiação Química do Cromo na Água de Abastecimento de Rio Grande/RS – foram coletadas amostras de água antes e após o tratamento realizado na Estação de Tratamento de Água de Rio Grande. Também foi realizada a revalidação da metodologia analítica para determinação voltamétrica de águas sem salinidade.

E no Capítulo IV – Conclusões Gerais do Trabalho – aborda todos os aspectos discutidos nos capítulos anteriores de maneira a contextualizá-los.



## 1.2 Considerações Gerais

A presença de metais traço no ambiente está associada ao intemperismo, à erosão continental, que são as chamadas fontes naturais (*background*) e às atividades antropogênicas adjacentes à costa, que são as conhecidas fontes culturais. As fontes industriais e urbanas foram identificadas como a causa primária da poluição por metais traço (Windom et al., 1994; Clark, 1997). Em geral, áreas dominadas por rochas naturalmente enriquecidas por metais, refletem suas características também na água e no sedimento (Rodrigues, 2007).

Os metais traço são altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Segundo Baumgarten e Niencheski (1990) e Blasco et al. (2000), estes elementos, normalmente, se apresentam em concentrações muito baixas estando associados a outros elementos químicos e que ao entrar em contato com águas de rios ou de estuários podem reagir com o material em suspensão, podendo ser transportados para o sedimento por floculação e sedimentação. Esse fluxo de água-sedimento garante um ambiente com alta produtividade (Chaise et al., 2005).

Estes contaminantes influenciam a qualidade dos ambientes aquático, terrestre e atmosférico, devido a sua bioacumulação pelos seres vivos, pela exposição química, ambiental e/ou ocupacional (Neves, 1994). A principal característica que distingue os metais dos outros poluentes tóxicos é a sua não biodegradabilidade, passando por um ciclo ecológico global, no qual a água é o principal caminho. Não sendo sintetizados nem destruídos pelo homem e por serem bioacumulados, os metais podem alterar e contaminar a cadeia trófica.

Segundo Baumgarten e Niencheski (1990), o aumento das concentrações desses elementos pode resultar em um desequilíbrio do ecossistema tornando-se um risco potencial para a biota. Esse risco estende-se aos oligoelementos que são os elementos que em baixas concentrações são indispensáveis para o metabolismo de alguns organismos, porém em concentrações acima de determinados níveis tornam-se perigosos aos seres vivos. O Cromo é exemplo desta classe, já que seus efeitos estão relacionados com a concentração ou com o estado de oxidação em que se apresenta.

O Cromo foi descoberto em 1795 na Rússia por P. S. Pallas, mas o elemento foi isolado somente em 1797 pelo químico francês Luis-Nicholas Vauquelin a partir do tratamento de cromato de chumbo ( $PbCrO_4$ ) com ácido clorídrico (HCl) diluído. O óxido crômico ( $CrO_3$ ), resíduo da reação, quando aquecido em presença de carvão produz o Cromo metálico (Arfsten et al., 1998).

Segundo Kotas e Stasicka (2000), o Cromo pode existir em diversas formas de oxidação exibindo estados que variam de (0) a (VI). No entanto, apenas dois deles, trivalente e hexavalente, são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente. As formas Cr (IV) e Cr (V) são instáveis sendo intermediárias em reações de oxidação do estado trivalente e redução do estado hexavalente com agentes oxidantes e agentes redutores, respectivamente.

O Cr (III) é reconhecido como um elemento essencial aos seres humanos, atuando no metabolismo de carboidratos e lipídios, com sua função relacionada ao mecanismo de ação da insulina, como mencionado por Felcman (2001). Estudos apontaram que a toxicidade do Cr (III) é bem menor do que de outros elementos essenciais como cobre, iodo, zinco, manganês e selênio (Lindemann, 1996). Por outro lado, o Cr (VI) é uma espécie altamente tóxica, podendo causar dermatites, lesões mutagênicas e carcinogênicas de fígado, pulmão, rins e medula (Cieslak-Golonda, 1996; Pechova e Pavlata, 2007).

Rodrigues (2007) comenta que para uma avaliação de biodisponibilidade e toxicidade dos metais no meio aquático é importante distinguir a fração dissolvida nas águas daquela associada ao material particulado em suspensão. As partículas em suspensão são representadas por uma combinação de materiais orgânicos e inorgânicos e que devido a elevada área superficial, as partículas em suspensão são as principais carreadoras de metais.

A toxicidade e os aspectos relacionados com a mobilidade e biodisponibilidade dependem fundamentalmente da sua forma química. Kotas e Stasicka (2000) apresentam que a disponibilidade e a relação no ambiente entre estas duas formas dependem de vários processos, que incluem a transformação química e fotoquímica, a precipitação/dissolução, as reações de adsorção/dessorção e de oxidação/redução.

A partir da Revolução Industrial, ocorrida em meados do século XVIII, o cromo passou a ser utilizado na pigmentação para indústria têxtil, na fabricação de refratários, na produção de tintas, como compostos de proteção de manufaturados de madeira ou couro (Kotas e Stasicka, 2000; Ferreira, 2002), na produção de lâmpadas, em fundições, soldagem de ligas metálicas e outros (Silva e Pedroso, 2001). Fruto da atividade industrial, a presença e a concentração de cromo nos efluentes dependem principalmente dos compostos aplicados nos processos tecnológicos, assim como pH dos resíduos inorgânicos e/ou orgânicos provenientes do material de descarte (Kaczynski e Kieber, 1993).

As condições físico-químicas e a presença de ligantes inorgânicos e orgânicos determinam a solubilidade, os fenômenos de sorção e as reações redox que envolvem o cromo. Assim, fica clara a importância de estudar a especiação do cromo, pois as formas

químicas presentes nos efluentes industriais podem interferir de modo antagônico no ambiente em estudo.

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 2008) a *análise da especiação química de um elemento consiste em toda atividade analítica de identificação e/ou quantificação de uma ou mais espécies químicas*. A especiação permite: (a) diferenciar os estados de oxidação; (b) diferenciar a coordenação entre íons, formas catiônicas, neutras, protonadas e desprotonadas; (c) diferenciar espécies monoméricas e poliméricas e (d) caracterizar os diferentes graus de associações homogêneas e heterogêneas dos metais com componentes naturais (Kotas e Stasicka, 2000).

A legislação brasileira estabelece limites apenas para concentração total do metal presente em ambientes hídricos. O limite máximo estabelecido pela Resolução n° 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) para o teor de cromo total em águas doce e salgada foi de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, segundo Milani (2004), a concentração total do metal traço não fornece informações sobre sua toxicidade e reatividade, sendo então recomendada no mínimo sua determinação na fração dissolvida para melhor avaliar o risco ambiental.

Tão importante quanto a quantidade é a qualidade com que a água chega ao consumo humano. Um dos princípios estipulados pela Organização Internacional das Nações Unidas (ONU, 2008) diz que “*a utilização da água implica o respeito à lei. A gestão da água impõe um equilíbrio entre os imperativos de sua proteção e as necessidades de ordem econômica, sanitária e social.*” Por isto, um efetivo controle e fiscalização são imprescindíveis para se ter uma água de qualidade. Dentre os compostos preocupantes quando se fala em contaminação estão os metais, por isso a análise da especiação química do cromo, é extremamente relevante contribuindo com os estudos a cerca da qualidade da água de abastecimento público que é consumida pela população, proveniente da Estação de Tratamento de água de Rio Grande/RS.

A análise da especiação química do cromo torna-se de fundamental importância também no Estuário da Lagoa dos Patos, já que os estuários constituem os únicos sistemas costeiros semi-fechados onde ocorre interação dinâmica entre as águas doces, as águas marinhas, o sistema terrestre e a atmosfera. Os estuários apresentam características únicas que resultam em elevada produtividade biológica, o que os torna uma importante zona de alimentação para numerosas formas de peixes e crustáceos de relevância comercial, por isso, além da importância ecológica, os estuários geram bens e serviços para comunidades locais (Barbosa, 2006).

Outro aspecto relevante apontado por Barbosa (2006), diz respeito às margens dos estuários que são, em geral, locais privilegiados para a implantação de atividades urbanas, industriais, portuárias, pesqueiras e turísticas, o que conduz a uma presença urbanística bastante acentuada. Por estes múltiplos usos surgem os impactos causados pelas atividades antrópicas que podem modificar as características originais destes ecossistemas. Os resíduos de atividades antrópicas mais comuns na zona costeira são provenientes de esgotos domésticos e industriais. Contaminantes tipicamente associados a esses resíduos incluem os metais traço e os nutrientes nitrogenados. Como em geral, os estuários estão localizados na interface entre ecossistemas terrestres e aquáticos, representam um risco adicional para a contaminação ambiental local.

### 1.2.1 Controle de Qualidade para Determinação de Metais Traço

A qualidade de um resultado analítico e de sua interpretação depende, fundamentalmente, dos cuidados adotados para evitar a contaminação das amostras, seja durante a coleta, preparo ou execução das análises. Atualmente, a alta sensibilidade obtida pelas técnicas analíticas disponíveis, torna premente a necessidade de adotar procedimentos que assegurem alta seletividade.

Milani (2004) realizou uma revisão dos procedimentos para análises de constituintes traços, apontando que todos os materiais utilizados devam ser transparentes, eventualmente brancos e não metálicos para evitar a contaminação das amostras.

O processo de lavagem dos utensílios a serem utilizados é primordial para qualidade analítica. Nesse trabalho foi seguido o procedimento adotado pelo Laboratório de Hidroquímica da FURG, que prevê uma lavagem prévia com água destilada, seguido por imersão em ácido clorídrico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (HCl) Merck® para os objetos de polietileno e quartzo e os demais em ácido nítrico  $5 \text{ mol L}^{-1}$  (HNO<sub>3</sub>)® Merck durante 5 dias. Após a lavagem com ácido, o material é enxaguado com água ultra-pura em excesso e permanece imerso em água ultra pura durante 5 dias. Finalmente o material é enxaguado com água ultra-pura, seco em capela de fluxo laminar e embalado em sacos de polietileno ou com filme de policloreto de vinila (PVC).

O processo de lavagem requer que o analista esteja usando Equipamentos de Proteção Individual, como por exemplo, óculos, avental e luvas, em função da elevada concentração das soluções de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) e clorídrico (HCl) utilizados.

### 1.2.2 Técnicas Analíticas

Os cuidados com o manuseio das amostras e com o material a ser utilizado para a análise são de extrema importância vindo ao encontro da evolução dos métodos analíticos, o que é decorrência da necessidade de identificação de um número cada vez maior de compostos e da exigência da determinação de concentrações cada vez menores.

Nas últimas décadas observa-se um ciclo que vai do desenvolvimento de novos métodos analíticos à adoção de legislações que exigem um controle mais rígido dos níveis de contaminação por espécies químicas, passando pela compreensão dos processos que levam à degradação do ambiente e dos mecanismos responsáveis pelo desenvolvimento de algumas doenças (Kuban et al., 2005).

Algumas técnicas podem ser utilizadas na caracterização do cromo, mesmo o metal estando em baixíssimas concentrações no ambiente, tais como:

- Espectrometria de Absorção com Atomização Eletrotérmica, do inglês *ETAAS*: utilizada na análise da especiação química por Zhu et al., 2005; Krishna et al., 2005; Al-Shahawi et al., 2005 e Blas et al., 2007 dentre outros.

- Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *ICP-MS* utilizada na análise da especiação química por Krishna et al., 2005; Chen et al., 2007, utilizada na determinação de Cromo Total por Hammer et al., 2005; Chan et al., 2006; Richter et al., 2007; Alonso et al., 2007; Hammens et al. 2007 e na determinação de Cr (VI) por Rahman et al. 2005 e Scanar et al., 2005 dentre outros.

- Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *ICP-OES* na análise da especiação química por Menegário et al., 2005; Parodi et al., 2005; Sumida et al., 2005; Gil et al., 2005; Vilain et al. 2007, na determinação de Cromo Total por Bezerra et al. 2007; Alonso et al. 2007; Bolsan et al., 2007, Giusti et al. 2007; Hammens et al. 2007 dentre outros.

- Espectrometria de Fluorescência, do inglês *FASS* utilizada na análise da especiação química por Chen et al., 2005; na determinação de Cromo Total por Minami et al. 2005; Botté et al. 2007 e na determinação de Cr (VI) Amany et al. 2007 dentre outros.

- Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica, do inglês *CAdSV* analisando a especiação química do cromo nos trabalhos de Boussemart et al., 1992; Li e Xue, 2001, na determinação de Cr (III) por Kumar et al. 2005 e na determinação de Cr (VI) por Molgorzata et al. 2006, Safavi et al. 2006, dentre outros.

Para este estudo foram utilizadas as técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite e Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica utilizando Onda Quadrada. A seguir são descritas algumas características destas técnicas.

a) Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica utilizando Onda Quadrada

Aleixo (2008) descreve a voltametria como uma técnica eletroquímica na qual as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas de corrente elétrica *versus* potencial, feitas durante a eletrólise em uma cela eletroquímica constituída. O potencial e a corrente elétrica resultante são registrados simultaneamente. A curva da corrente elétrica *versus* potencial aplicado durante a eletrólise é chamada de voltamograma.

Quando o eletrodo de trabalho é constituído de um Eletrodo Gotejante de Mercúrio (EGM), a técnica é chamada Polarografia. Os equipamentos atualmente disponíveis no mercado utilizam três eletrodos e eles são conectados a um potenciostato, que é responsável pela variação do potencial aplicado e pela leitura da corrente elétrica.

Quando se trabalha na região catódica – ocorrência de reações de redução, há necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções. O oxigênio dissolvido é eletroativo e produz ondas polarográficas na região catódica, mascarando a corrente produzida pela espécie eletroativa, por isso é necessário remover o O<sub>2</sub> dissolvido da solução antes de realizar as medidas. A desaeração da solução pela passagem de um gás inerte assegura a obtenção de bons resultados analíticos (Conceição, 1990; Aleixo, 2008).

A Voltametria possui uma grande vantagem que é a possibilidade de pré-concentrar o analito no próprio eletrodo de trabalho, associando velocidade analítica com o mínimo manuseio de amostra. Não há necessidade de etapas prévias de purificação ou de separação de interferentes, além do baixo custo com instrumentação para o limite de detecção atingido, o que não ocorre com os demais métodos analíticos além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras com baixas concentrações de partículas sólidas dispersas.

A pré-concentração faz com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu volume minúsculo, seja muito maior que na solução, obtendo-se assim um sinal analítico bem maior relativamente à concentração presente na solução, explicando-se o aumento da sensibilidade da técnica.

A deposição é feita eletroliticamente aplicando-se o potencial de deposição durante um determinado tempo e com agitação da solução. 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.

Na redissolução ocorre a redução do metal e conseqüentemente a sua deposição sobre a superfície do eletrodo. Após completar-se a deposição do metal, a agitação cessa e durante alguns segundos deixa-se a solução 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. Devido às rápidas velocidades de varredura usadas na onda quadrada, um voltamograma inteiro é registrado em uma única gota de mercúrio (Wang, 1985; Rupp e Zuman, 1992; Milani, 2004; Aleixo, 2008).

#### b) Absorção Atômica em Forno de Grafite

O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raias características devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos. Cada espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda iguais aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir.

O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama apropriada. A chama cumpre, assim, a função da célula na absorciometria convencional. A extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento da amostra.

Esta técnica permite a análise de grande número de elementos traço e minerais. A solução da amostra é injetada dentro de um tubo de grafite de 3-5 cm de comprimento, o qual é brevemente aquecido em etapas para produzir vapor atômico do analito.

No geral, o programa de aquecimento, compreende uma etapa de secagem para evaporar o solvente (70-120 °C); uma etapa de pirólise para remover a matéria orgânica ou os

componentes voláteis da matriz (350-1250 °C); uma etapa de atomização (2000-3000 °C) e um ciclo de limpeza e temperatura máxima a fim de queimar o analito remanescente. Requer uma otimização cuidadosa de todos os parâmetros do aquecimento durante o desenvolvimento de um método para obter resultados reproduzíveis e exatos.

Correia et al. (2003) diz que as técnicas espectrométricas são bem estabelecidas e largamente utilizadas nos laboratórios de pesquisa, de aplicações e de controle de qualidade para a determinação de elementos metálicos, semimetálicos e não metálicos em diversos tipos de amostras.

Entre as técnicas espectroanalíticas, a ETAAS ocupa uma posição de destaque devido à elevada sensibilidade, seletividade, à pequena quantidade de amostra necessária para realizar a análise e à possibilidade de tratamento térmico da amostra durante o programa de aquecimento, tornando possível introduzir amostras nas formas sólida, líquida e gasosa ou em suspensões (Correia et al., 2003).



### 1.3 Justificativa

O desenvolvimento desse estudo se justifica pela necessidade de apresentar dados sobre a especiação química do cromo, já que sua presença foi identificada em diferentes trabalhos realizados nos ambientes aquáticos próximos ao município de Rio Grande.

A determinação da concentração total do metal é um parâmetro ambiental de importância relativa, já que a toxicidade do cromo está relacionada diretamente com seu estado de oxidação. Sabe-se que o cromo hexavalente é extremamente tóxico, enquanto o trivalente é essencial ao organismo (Cieslak-Golonda, 1996; Felcman, 2001; Silva e Pedroso, 2001). No entanto, só é possível essa diferenciação quando realizada a análise da especiação química.

Os dados pretéritos disponíveis de Niencheski et al., (1994) e Baraj et al., (2003) dentre outros, revelaram a presença de cromo em organismos e no material em suspensão no Estuário da Lagoa dos Patos, além do Programa de Monitoramento do Porto realizado pelo Laboratório de Hidroquímica nos anos de 2006 e 2007 que identificou a presença de cromo também na coluna d'água.

Segundo Baumgarten e Niencheski (1998), o estudo ambiental do complexo portuário é importante por sua característica de atividade intermediária entre mercados consumidores além de corresponder a uma zona de riscos ambientais variados, já que estão localizados na interface entre ecossistemas terrestres e aquáticos.

Já o Saco da Mangueira é uma enseada que mantém contato direto com o Canal de Acesso ao Porto de Rio Grande, atuando como um viveiro e um local de trânsito de várias espécies comercializáveis. Franciscato (1994) apontou a presença de cromo no sedimento, no entanto só enfocando a concentração de cromo total. Nas margens do Saco da Mangueira existem diversas indústrias (refinaria de petróleo, indústrias de fertilizantes e processadoras de soja) e núcleos habitacionais que utilizam a pesca como fonte de renda e alimentação. Por isso, o futuro da pesca artesanal local depende de uma correta preservação desta e de outras enseadas do estuário da Lagoa dos Patos (Castello, 1985).

No que se refere à água de abastecimento, a importância do estudo é de ordem ambiental e também sanitária. A água bruta passa por diversos fatores naturais e antropogênicos até chegar na estação de tratamento; já a água tratada passa por diversas etapas até estar apta ao abastecimento público, é importante o conhecimento de quanto esse tratamento é eficiente na retenção de cromo. Recentemente, Primel et al. (2008) realizou um estudo nesse local investigando a ocorrência de agrotóxicos e de metais, dentre eles o cromo. As determinações foram do cromo total, não enfocando a especiação química do metal.

Por todos os motivos citados, a análise da especiação química do cromo torna-se extremamente importante, já que somente com estudo do estado de oxidação do metal é possível avaliar o nível de toxicidade presente no ambiente.

## **1.4 Objetivos**

### **Objetivo Geral**

- Realizar a análise da especiação química de cromo em águas naturais e na água de abastecimento da cidade de Rio Grande/RS.

### **Objetivos Específicos**

- Revalidar uma metodologia analítica para determinação voltamétrica de cromo indicando: faixa de trabalho, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão.
- Estabelecer um protocolo analítico para realizar a análise da especiação química do cromo em amostras com diferentes salinidades, definindo o procedimento de coleta, as condições de conservação, o preparo das amostras e as determinações voltamétricas das diferentes frações do cromo.
- Definir os locais a serem amostrados nas proximidades do município de Rio Grande, com base em dados pretéritos.
- Definir a frequência de amostragem e parâmetros auxiliares a serem analisados para complementar o estudo de especiação.
- Realizar coleta de amostras e determinações analíticas pertinentes, seguidas da interpretação dos resultados definindo a especiação química do cromo nas amostras coletadas.

## **CAPÍTULO II**

### **ANÁLISE DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO EM ÁGUAS NATURAIS**

## 2.1 Introdução

O município de Rio Grande possui cerca de 180.000 habitantes. Nele, encontram-se diferentes corpos lagunares, sendo o maior deles, a Lagoa dos Patos que compreende uma área com mais de 10.000 km<sup>2</sup>, que estende-se na direção nordeste-sudoeste (NE-SW), entre a Latitude 30°30'S e 32°12'S possuindo contato direto com o Oceano Atlântico, gerando um ambiente extremamente complexo e rico em processos biogeoquímicos (Baumgarten e Niencheski, 1990; Seeliger et al., 1998). Devido a sua localização privilegiada e ao seu porto marítimo, Rio Grande é uma cidade cujas principais atividades econômicas estão ligadas com o mar (Almeida et al., 1993).

Segundo Seeliger et al. (1998), a descarga de água doce para o Estuário da Lagoa dos Patos varia consideravelmente entre verão/outono e inverno/primavera (6 a 5.300 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> da Bacia de Camaquã e 41 a 25.000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> da Bacia do Guaíba). Como o fluxo de água pelo Canal São Gonçalo é controlado por barragens artificiais para impedir a penetração de água salgada do estuário para a Lagoa Mirim, somente durante períodos de grande acúmulo de água na Lagoa Mirim, estas barragens são abertas. Como consequência, a descarga de água doce na porção norte do estuário é variável (700-3000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) sendo normalmente mais intensa durante inverno e primavera.

Almeida et al. (1993) comenta que as águas que margeiam a cidade de Rio Grande são utilizadas pela população para recreação, contato primário e pesca de várias espécies de peixes e crustáceos comercializáveis, o que gera empregos sazonais. No entanto, os efluentes, principalmente domésticos e industriais, podem comprometer a qualidade dessas águas causando um prejuízo ambiental, econômico e social para a região. Ao longo do tempo, a cidade de Rio Grande teve um aumento considerável de poluição em todas as suas formas devido, principalmente, ao aumento populacional e da atividade do setor industrial (Santos et al., 1997).

Uma vez que o sistema estuarino é complexo e frágil, Baumgarten et al. (1998) defende que o município deve adotar um controle contínuo de gerenciamento da qualidade das águas e margens, visando à manutenção da qualidade ambiental. A deficiência no saneamento básico constitui uma realidade nos municípios brasileiros, mas especial atenção deve ser dada às cidades que se situam as margens de estuários.

As águas que margeiam o Porto Velho e o terminal de construção do Dique Seco estão enquadradas pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEPAM, 1995) e CONAMA (2005) como águas do Tipo Salobra e Classe 2, que são destinadas a contato secundário a pesca

amadora. Portanto, surge a preocupação em caracterizar o metal cromo neste ambiente, já que possui diversos tipos de influências que poderiam caracterizar possíveis fontes de contaminação para o ambiente em questão.

Também será estudada a possível relação do metal cromo com os nutrientes nitrogenados (nitrito, nitrato e amônio). Niencheski e Windom (1994), a partir de um balanço de massa no estuário da Lagoa dos Patos, uma região ocupada por uma refinaria de petróleo e indústrias de fertilizantes, entre outras, demonstraram que o aporte antropogênico associado a estas instalações foi o principal responsável pelas altas concentrações de nitrogênio e fósforo inorgânico dissolvido na região. Filho et al. 2003, comenta que os sistemas estuarinos são os principais fornecedores de nutrientes para região costeira, pois recebem e concentram o material originado de sua bacia de drenagem e podem vir a receber aportes significativos por ação antrópica.

Embora os nutrientes sejam constituintes indispensáveis para a produtividade de um corpo hídrico, quando em excesso podem desencadear processos indesejáveis e desequilíbrios ambientais, como já mencionado por Niencheski e Baumgarten (1997), por isso suas concentrações não podem exceder os níveis estipulados pela legislação para que a qualidade ambiental seja preservada.

## 2.2 Materiais e Métodos

### 2.2.1 Preparo de Reagentes e Soluções

A água utilizada para o preparo de todas as soluções passou pelo processo de Osmose reversa e deionização garantindo assim altíssima pureza, sendo chamada por isso de uma água ultrapura.

Na determinação polarográfica de cromo foi utilizado como eletrólito de suporte a solução de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ )  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada a partir de 25,27 g do sal Merck® em 50 mL de água ultrapura. A solução passou por banho-maria até completa dissolução, após, para purificação, foi adicionado 100  $\mu\text{L}$  de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  p.a Merck®)  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  e ainda quente a solução foi filtrada á vácuo em sistema de filtração Sartorius em membrana de acetato de celulose com  $0,45 \mu\text{m}$  de porosidade.

Para neutralização da amostra foi utilizada a solução tampão de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada a partir da dissolução de 4,1 g de acetato de sódio Suprapur® em 25 mL de água ultrapura. Após, foram adicionados 2,4 mL de ácido acético

(CH<sub>3</sub>COOH) Suprapur<sup>®</sup> mantendo o pH em 5,2 nas amostras com salinidade e 3,5 mL de ácido acético mantendo o 6,2 nas amostras sem salinidade.

Como complexante foi utilizado 4,91 g de ácido dietilenotriaminpentacético (DTPA p.a Fluka<sup>®</sup>) 2,5 mol L<sup>-1</sup>, preparado com 20 mL de água ultrapura, após é transferido para um balão de 50 mL e aferido com água ultrapura. A solução foi mantida em banho-maria sendo acrescentados 8 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol L<sup>-1</sup> para completa dissolução da solução.

A solução de hidróxido de sódio (NaOH p.a Merck<sup>®</sup>) 6 mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela dissolução de 2,4 g deste sal em 30 mL de água ultrapura, sendo aferido a 100 mL no balão volumétrico.

A solução estoque foi preparada com 19,42 g de cromato de potássio (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) p.a Merck<sup>®</sup>, em 50 mL e aferido a 1000 mL em balão volumétrico. Desta solução foi retirada uma alíquota de 100 µL e aferido a 100 mL em balão volumétrico finalizando a solução em 1 mmol L<sup>-1</sup>.

A solução padrão foi preparada retirando uma alíquota de 12,5 µL da solução estoque, finalizando 25 mL de uma solução de 0,5 µmol L<sup>-1</sup>.

O nitrogênio, White Martins S.A., utilizado na desaeração das amostras levadas a célula eletrolítica, possui uma umidade máxima de 5 ppm e teor de oxigênio de 5 ppm. O oxigênio presente no nitrogênio foi eliminado borbulhando os gases em uma solução de vanadato de amônio e em água ultrapura.

Os eletrodos foram lavados com água ultrapura seguido por lavagem com solução de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> e finalizando com enxágüe com água ultrapura.

O ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> foi preparado pela diluição do ácido Suprapur<sup>®</sup> em água ultrapura.

Para transferência de volumes até 1000 µL, foram utilizadas pipetas da marca Brand<sup>®</sup>, e para volumes superiores as pipetas foram da marca Mate<sup>®</sup>.

### 2.2.2 Áreas de Estudo

Para a análise da especiação química do cromo em águas naturais, o ambiente estudado foi o Estuário da Lagoa dos Patos para uma melhor caracterização o ambiente foi subdividido em duas regiões distintas: o Complexo Portuário e o Saco da Mangueira.

### 2.2.2.1 Complexo Portuário

Segundo Barbosa (2006), o Porto de Rio Grande é a mais importante saída marítima de cargas do sul do Brasil, atendendo à navegação lacustre e marítima de longo curso. Estende-se desde a região norte da cidade do Rio Grande (Porto Velho), incluindo a região leste (Porto Novo) e sudeste (Superporto).

A região do Porto Velho, representado na Figura 2.1 pela sigla “PV”, é uma área com atividades de carga e descarga de produtos hortifrutigranjeiros, materiais de construção e de atividades operacionais e industriais pesqueiras, entre outras, por isto a preocupação com a conservação desta área, já que pode apresentar diversas fontes de contaminação, o que justifica a escolha desse local de amostragem.

Também será estudada a área onde está sendo construído um Dique Seco, representado na Figura 2.1 pela sigla “DS”, situada no Canal de Acesso. As construções no local e o manuseio de maquinário às margens do ambiente hídrico podem estar influenciando-o de maneira negativa. Outra justificativa para a escolha desse local reside na necessidade de conhecer os possíveis impactos decorrentes durante a construção do Dique Seco.

O Canal do Rio Grande sofre impactos diretos e indiretos com navegação, atividades portuárias e o estabelecimento de indústrias de fertilizantes e processamento de pescado, implantação de um Pólo Naval e a refinaria de petróleo, embora esta última não esteja em pleno funcionamento. Vários estudos para a determinação de cromo já foram feitos na região do complexo portuário, podendo ser citados:

- Windom et al. (1994) determinou Cromo Total existente no material em suspensão,
- Baraj et al. (2003) detectou Cromo Total em moluscos designados para alimentação humana. Foi constatado que as amostras não continham concentrações acima do permitido pela legislação brasileira, além de atenderem às legislações estrangeiras.

- Os dados do Programa de Monitoramento do Porto dos anos de 2006 e 2007, também reportam a presença de Cromo Total sem que as concentrações ultrapassassem os valores máximos permitidos pela legislação vigente que é de  $21153 \text{ nmol L}^{-1}$  (CONAMA, 2005).

Na Figura 2.1 são visualizados os locais de coleta no Complexo Portuário.

### 2.2.2.2 Saco da Mangueira

A região estuarina da Lagoa dos Patos possui várias enseadas marginais de baixa profundidade, dentre essas, destaca-se o Saco da Mangueira. Essa enseada orienta-se na



direção nordeste-sudoeste do estuário. Possui uma forma oval, semi-fechada, com uma área submersa de 23 km<sup>2</sup> e uma profundidade média entre 1 e 1,5 m.

Segundo Cabrera (2005), por intermédio de uma abertura, ou canal, as águas correm ora no sentido Saco da Mangueira-Canal do Rio Grande (vazante do Saco da Mangueira), ora no sentido inverso (enchente da enseada).

As águas do Saco da Mangueira como servem para contato primário, é uma área de proteção de comunidades aquáticas e à criação natural e/ou intensivo cultivo de espécies destinadas à alimentação humana se encaixam como Classe B pela FEPAM (1995), baseado na Resolução nº357 do CONAMA (2005).

No Saco da Mangueira serão estudados os seguintes locais:

- nas proximidades de indústrias de fertilizantes, representado na Figura 2.1 por “IN”. A seleção desse local justifica-se pela afirmação de que os despejos de resíduos das indústrias de fertilizantes contêm metais (Santos, 2008). Além de metais, também há registros da presença de compostos amoniacaais na região (Baumgarten e Niencheski, 2006; Niencheski e Baumgarten, 2007). A contaminação das águas do Saco da Mangueira representa um risco ambiental, de saúde e sócio-econômico.

-nas adjacências de uma refinaria de petróleo, representado na Figura 2.1 pela sigla “RE”. As refinarias de petróleo representam um foco de contaminação por metais, por seus efluentes apresentarem altas concentrações de complexos metálicos, dentre eles de cromo (Midugno et al., 2007; Santos, 2008). A toxicidade desses elementos varia de acordo com temperatura, salinidade, pH e número de oxidação e, adicionalmente, podem apresentar comportamento sinérgico com outros elementos metálicos, potencializando o impacto sobre a saúde da biota que compõe o meio ambiente.

- na parte sul do Saco da Mangueira, representado na Figura 2.1 com a sigla “PR”, este ponto foi escolhido por estar distante tanto dos despejos industriais como domésticos. Portanto, seria um local de mínima contaminação servindo como um ponto de referência para o estudo.

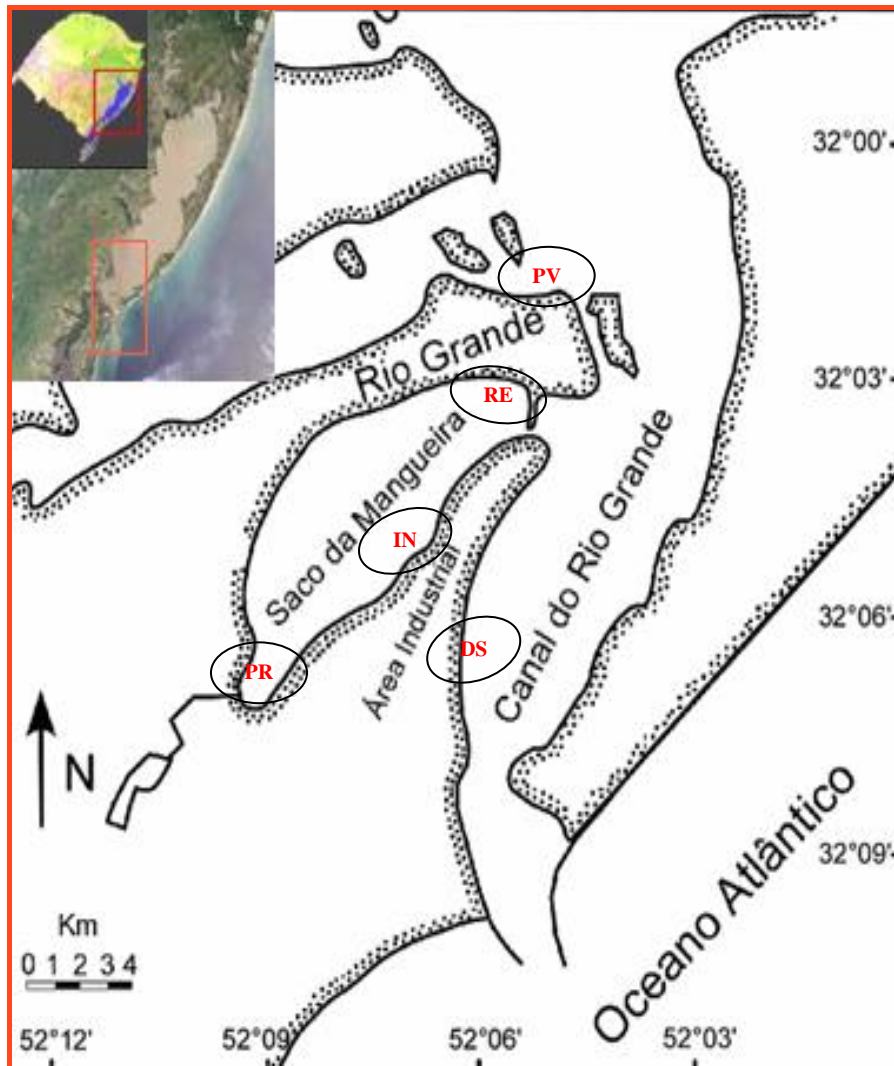


Figura 2.1 - Localização dos Pontos de Coleta no Estuário da Lagoa dos Patos

PV = Porto Velho (S 32° 02 730; WO 52° 05 031)

DS = Dique Seco (S 32° 05 552; WO 52° 06 010)

IN = Indústrias de Fertilizantes (S 32° 05 068; WO 52° 07 281)

RE = Refinaria de Petróleo (S 32° 03 781; WO 52° 06 231)

PR = Ponto Referência (S 32° 07 765; WO 52° 09 089)

### 2.3 Procedimento de Coleta

As coletas foram realizadas com o auxílio de uma pequena embarcação de alumínio com motor 15 HP “Prof. Moralles”, da FURG, nos dias 07 de março, 08 de maio, 14 de agosto e 30 de setembro de 2008.

Com auxílio de uma bomba peristáltica e de uma mangueira Masterflex<sup>®</sup> de aproximadamente 5 m, foram recolhidos 2 L de amostra. Na região do Porto Velho e Dique Seco a profundidade da coleta variou entre 1,5 a 2,5 m, com distância de aproximadamente 60 m da costa. Já no Saco da Mangueira a profundidade média de coleta não foi superior a 1 m.

Imediatamente após a coleta, as amostras foram reservadas em frascos de polietileno devidamente limpos, conforme descrito no item 1.2.1, e condicionadas em caixas de isopor sendo refrigeradas até chegada ao Laboratório de Hidroquímica. Foram verificados *in situ*, pH, Eh, salinidade, oxigênio dissolvido e temperatura da água.

Também foram coletados aproximadamente 500 mL de amostra para a determinação dos nutrientes nitrogenados (nitrito, nitrato e amônio), estas amostras foram recolhidas em frascos de polietileno e conservadas ao gelo até sua chegada ao laboratório.

Foram medidos *in situ*: Salinidade com salinômetro da marca YSI Modelo 30/10 FT, o pH com pHmetro Mettler Toledo Modelo MP 120, o oxigênio dissolvido com oxímetro da Mettler Toledo Modelo 128 e o eH com eHmetro Mettler Toledo Modelo MP 120.

### 2.4 Otimização para Determinação Voltamétrica de Amostras com Salinidade

Segundo Sander et al. (2003), o método para determinação de cromo em nível de traços, na presença do complexante DTPA e nitrato foi descrita pela primeira vez por Zarebski em 1977.

Os parâmetros básicos adotados neste trabalho para a determinação do teor de cromo segue o método proposto por Boussemart et al. (1992), que utiliza nitrato de potássio (KNO<sub>3</sub>), acetato de sódio (CH<sub>3</sub>COONa) e DTPA. No entanto, alguns parâmetros foram otimizados. São eles: DTPA, Altura de Pulso, Frequencia, Tempo de Deposição e o Preparo das Amostras.

### 2.4.1 DTPA

Vários estudos têm sido feitos para explicar as reações do Cr (VI) e Cr (III) com DTPA (Golimowski et al., 1985; Boussemart et al., 1992; Romanus et al., 1991), as diferentes sensibilidades do Cr (VI) e Cr (III), o tempo da existência do Cr (III) após contato com DTPA e outros fenômenos (Sander e Koschunsky, 2000; Torrance e Gatford, 1987).

A função do DTPA é formar um complexo eletroativo com o Cr (III), no entanto este possui a capacidade de formar complexos com inúmeros metais como Chumbo, Ferro, Cobalto e Níquel, já estudados por Boussemart et al. (1992). Por isso, se for adicionada baixa concentração de DTPA, este passa a ser disputado pelos metais ocasionando interferência no pico do cromo, gerando com isso um baixo sinal analítico. No entanto, se a concentração de DTPA adicionado for muito alta, ocorre à formação de um complexo com Cr (III) que não é eletroquimicamente ativo, que também acaba por gerar baixo sinal analítico. Assim, existe um intervalo ótimo de concentração do ligante para cada amostra no qual se estabelece uma relação linear entre a concentração de cromo e a intensidade corrente.

O Cr (VI) existente na amostra passa, por convecção, já que existe agitação mecânica, à superfície do eletrodo na qual está sendo aplicado um potencial de -1,1 V, sendo reduzido a Cr (III). Pela ação do DTPA ocorre a complexação formando o complexo Cr (III)-H<sub>2</sub>DTPA, o qual é eletroquimicamente ativo. Com a varredura de potencial de -1,1 a -1,5 V o íon metálico complexado é reduzido a Cr (II)-H<sub>2</sub>DTPA. Pela ação do nitrato ocorre sua reoxidação formando novamente o complexo Cr (III)-H<sub>2</sub>DTPA. A ação do nitrato tem papel fundamental, já que a tendência é a predominância da forma Cr (III)-DTPA que é eletroquimicamente inativa. No entanto, ao longo do tempo o complexo eletroativo [(Cr<sup>3+</sup>)H<sub>2</sub>DTPA] tende a gerar o complexo não-eletroativo [(Cr<sup>3+</sup>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>DTPA]<sup>3+</sup>. Por isso a determinação precisa ser feita no máximo após 30 minutos da adição dos reativos. Já com Cr (III) presente na amostra, sua complexação com o DTPA irá acontecer ainda em solução e a partir daí, por convecção entra em contato com a superfície do eletrodo para ser posteriormente reduzido, conforme já descrito. Boussemart et al. (1992) e Li e Xiu (2001) discutem esse comportamento e empregam essa metodologia para interpretar o ambiente.

Para o teste ocorreu a adição gradativa do complexante. A variação ocorreu com adições de 0, 25, 50, 75, 100 e 125 µL de DTPA 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

#### 2.4.2 Altura de Pulso

Foi realizada a determinação polarográfica, mantendo os parâmetros polarográficos variando somente a altura de pulso entre 0,015; 0,020; 0,050 e 0,075 V.

#### 2.4.3 Frequência

As determinações foram realizadas usando a técnica voltamétrica de redissolução catódica com varredura de onda quadrada. Nas condições já citadas foi realizada a variação da frequência entre 25, 75, 100 e 120 Hz.

#### 2.4.4 Tempo de Deposição

Durante o tempo de deposição ocorre a redução do Cr(VI) a Cr(III), formação do complexo eletroativo e posterior deposição sobre a superfície do eletrodo.

O tempo de deposição foi otimizado sendo aplicado tempos de 15, 30, 60, 90, 120 e 150 s.

#### 2.4.5 Preparo das Amostras

Segundo Allen e Hansen (1996) e Gho et al. (2001), a concentração e natureza dos ligantes orgânicos e inorgânicos exercem um papel fundamental no estudo da especiação química de metais em sistemas aquáticos naturais. Uma das principais propriedades destes ligantes é a capacidade de formar complexos estáveis com metais e, em virtude disso, reduzir o potencial tóxico destas espécies.

Estes ligantes compreendem uma grande variedade de compostos, geralmente, minerais, partículas orgânicas incluindo as substâncias húmicas, microorganismos e tecidos biológicos e partículas inorgânicas cobertas por material orgânico (Shi et al., 1998; Grassi et al., 2000). Sodré et al. (2004) comenta que na fração dissolvida, os principais compostos responsáveis pela complexação de espécies metálicas são os compostos orgânicos em solução, principalmente em substâncias húmicas aquáticas.

A determinação dos teores de metais na fração não-lábil e na fração total, contendo o material particulado, está associada uma etapa de digestão que leva à solubilização da espécie

de interesse, seja pela completa destruição dos ligantes naturais, ou pela degradação parcial de compostos espúrios. A presença da matéria orgânica dissolvida, por exemplo, pode resultar em interferências na determinação de metais quando se emprega espectrometria de absorção atômica, quimiluminescência e técnicas voltamétricas de redissolução, como mencionado por Sodré et al. (2004).

Segundo Van den Berg (1988), a presença da matéria orgânica em análises voltamétricas pode comprometer a determinação da concentração de metais por meio da formação de metalo-complexos estáveis, além de competir com a espécie de interesse pela superfície do eletrodo de trabalho, reduzindo assim a sensibilidade da medida e provocando o aparecimento de sinais interferentes.

#### 2.4.5.1 Irradiação Ultravioleta

Golimowski e Golimowska (1996) comentam que o uso da irradiação ultravioleta para a decomposição de matrizes orgânicas surgiu entre 1960 e 1970, com a idéia pioneira da utilização deste meio para promover a decomposição de matéria orgânica em água de mar visando a determinação de elementos e compostos inorgânicos. Nos anos seguintes, essa metodologia foi aplicada com grande frequência em amostras de águas naturais (rios, lagos, mar, chuva, neve, orvalho) para a determinação voltamétrica do conteúdo total de metais (Cavicchioli e Gutz, 2003).

Batley (1989) comenta que as técnicas eletroanalíticas são particularmente vulneráveis à presença de material orgânico dissolvido. Isto acontece porque gera sinais espúrios ou afeta a linha base, reduzindo assim a relação sinal/ruído, ou também por interagir com o analito, levando à formação de adutos, eventualmente, eletroquimicamente inertes. A utilização da irradiação ultravioleta proporciona condições para que as reações geralmente ocorram por via radicalar e, conseqüentemente, em tempos mais curtos do que as reações térmicas convencionais. A irradiação da amostra por ondas eletromagnéticas da região ultravioleta pode ser útil tanto na decomposição de interferentes, tais como substâncias orgânicas, como na derivatização de analitos.

O aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas nas aplicações em laboratórios e indústrias (Cavicchioli e Gutz, 2003), sendo esta a utilizada neste estudo.

Os testes foram realizados da seguinte maneira: em 6 ampolas de quartzo com tampa foram colocados 50 mL de amostra com salinidade, coletadas no estuário da Lagoa dos Patos, estas amostras foram irradiadas durante 1, 3, 4, 5, 7 e 8 horas. O objetivo foi verificar, além da eficiência, o tempo ideal de exposição à irradiação ultravioleta.

#### 2.4.5.2 Irradiação por Microondas

Segundo Conceição (1990), na Química Analítica, o uso da irradiação por microondas data de meados de 1970 pelos trabalhos de A. Abu Samra e J. S. Morris, no qual a irradiação foi utilizada como fonte de calor para a digestão ácida de amostras. Mais tarde estes mesmos autores realizaram estudos comparativos na digestão de diferentes tipos de amostras e com diferentes procedimentos.

Os testes realizados foram executados da seguinte maneira: no microondas CEM MES 1000 foram colocados aproximadamente 60 mL de amostra com salinidade em cada tubo de teflon para passarem pela irradiação. Os parâmetros utilizados estão citados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Parâmetros de funcionamento utilizados no Forno de Microondas para abertura de amostra com salinidade

Estágios	Potência (W)	Pressão (Psi)	Rampa de Aquecimento	Patamar	Ventilação
1	100	50	12:00	60:00	100
2	0	0	10:00	10:00	100

## 2.5 Revalidação do Método Analítico

Segundo Ribani et al. (2004), cada vez mais está sendo exigida qualidade nas medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, já que dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis é indispensável a Validação do Método.

Neste estudo será realizada a revalidação do método voltamétrico, englobando Curva Analítica, Faixa Linear de Trabalho, Limite de Detecção, Limite de Quantificação, Exatidão e Precisão.

### 2.5.1 Faixa Linear de Trabalho

Faixa linear é definida como a faixa de concentrações na qual a sensibilidade pode ser considerada constante, correspondendo a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (Ribani et al., 2004; Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), 2003).

Para a definição da faixa de trabalho, foi utilizado o método proposto pelo INMETRO (2003). Em uma amostra com salinidade foram feitas 8 adições de 50  $\mu\text{L}$  com cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  em intervalos iguais de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400  $\mu\text{L}$ . Para cada adição foram feitas três leituras e o cálculo da concentração foi feito pela média das correntes elétricas medidas.

### 2.5.2 Limites de Detecção e Quantificação

Ribani et al. (2004) caracteriza o Limite de detecção (LD) como a menor concentração da substância em estudo que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento analítico. O LD foi calculado considerando o critério de três desvios padrões (3s). O desvio padrão (s) é calculado a partir de 7 repetições da determinação da concentração de uma amostra de teor característico. A concentração de cada réplica foi determinada pelo método da adição de padrão, sendo que para cada adição foram feitas, no mínimo três replicadas.

Foram preparadas 7 celas polarográficas, cada uma com 9 mL de amostra sem salinidade com uma concentração de cromo conhecida em  $3 \text{ nmol L}^{-1}$ . Em cada cela foram adicionadas frações de 50  $\mu\text{L}$  do padrão cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . O LD é calculado pela multiplicação do desvio padrão das 7 amostras analisadas por 3,3.

Também foi calculado o Limite de quantificação (LQ) que é caracterizado por Ribani et al. (2004) e pelo INMETRO (2003) como a menor concentração da substância em estudo que pode ser medida com um nível aceitável de precisão e exatidão utilizando um determinado procedimento experimental.

Foi adotado o critério que considera o LQ igual a três vezes o LD.



### 2.5.3 Precisão

Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas e semelhantes e foi expressa através da precisão do método. A concentração de cromo dessa amostra foi determinada conforme o procedimento adotado para análise das amostras (ver item 2.6.1), tendo sido feitas sete réplicas e para cada réplica foram feitas 3 adições de solução padrão. A intensidade de corrente de cada ponto da curva do método de adição de padrão é resultado da média de 3 leituras.

Foi calculado o desvio padrão relativo (RSD), também conhecida como coeficiente de variação (CV), dividindo o desvio padrão das 7 determinações pela média das concentrações e multiplicando por 100.

### 2.5.4 Exatidão

A exatidão, avaliada em termos de recuperação que foi determinada a partir da fortificação em três níveis (2, 6 e 9 nmol L<sup>-1</sup>) de uma amostra previamente filtrada, irradiada e cuja concentração de cromo foi previamente determinada. Para cada nível de fortificação foram realizadas 7 réplicas e calculadas as recuperações conforme expresso na Equação 2.1:

$$\text{Recuperação (\%)} = (C_1 - C_2 / C_3 \times 100) \quad (2.1)$$

Em que:

C<sub>1</sub> = concentração determinada na amostra adicionada (nmol L<sup>-1</sup>),

C<sub>2</sub> = concentração determinada na amostra não adicionada (nmol L<sup>-1</sup>),

C<sub>3</sub> = concentração adicionada (nmol L<sup>-1</sup>).

## 2.6 Protocolo para a determinação das frações de cromo em águas naturais

### 2.6.1 Frações Lábeis: Cr (III) ativo e Cr (VI)

Chegando ao laboratório uma alíquota de 200 mL foi seqüencialmente filtrada através de membranas de acetato de celulose com porosidades de 0,45 µm e 0,20 µm, usando um sistema de filtração Sartorius, a vácuo, em uma bancada de fluxo laminar.

Em uma cela polarográfica foram adicionados 9 mL do filtrado obtido, juntamente com os seguintes reagentes: 1 mL de  $\text{KNO}_3$   $5 \text{ mol L}^{-1}$ , que age como eletrólito de suporte e intensificador de sinal, e 100  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$   $2,5 \text{ mol L}^{-1}$  como tampão mantendo o pH em 5,2. É feita a purga com nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), isento de oxigênio pelo borbulhamento em solução de vanadato de amônio durante 5 minutos para eliminação do oxigênio da amostra.

Após a remoção do oxigênio foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  do complexante DTPA  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ . O complexante foi adicionado por último, pois com um longo tempo de reação do complexante com o cromo pode haver a formação de um complexo não eletroativo, como já descrito por Boussemart et al. (1992). São executados os comandos conforme Tabela 2.2.

São realizadas três repetições e anotadas as intensidades de corrente formadas.

É feita a primeira adição de padrão com 50  $\mu\text{L}$  de cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ , são feitas três leituras de intensidade de corrente e calculada a média. Cada adição de padrão contribui com  $2,5 \text{ nmol L}^{-1}$ .

São realizadas mais duas adições de padrão de 50  $\mu\text{L}$  de cromato de potássio  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  sob o mesmo procedimento. A concentração é calculada pelo método de adição de padrão através das médias das correntes elétricas medidas

Para a determinação foi utilizada Voltametria de Redissolução Catódica e Onda Quadrada. O polarograma obtido corresponde à fração de Cr (III) ativo + Cr (VI).

Em outra cela polarográfica foram adicionados os reativos anteriormente mencionados e a determinação polarográfica foi feita transcorrida uma hora. O polarograma obtido corresponde à concentração de Cr (VI), já que após uma hora o complexo Cr (III)-DTPA não gera mais sinal analítico (Boussemart et al. 1992). A diferença entre a concentração do cromo lábil e do Cr (VI) é igual a concentração de Cr (III) ativo. Um esquema para a determinação voltamétrica das frações de Cromo pode ser visualizado na Figura 2.2.

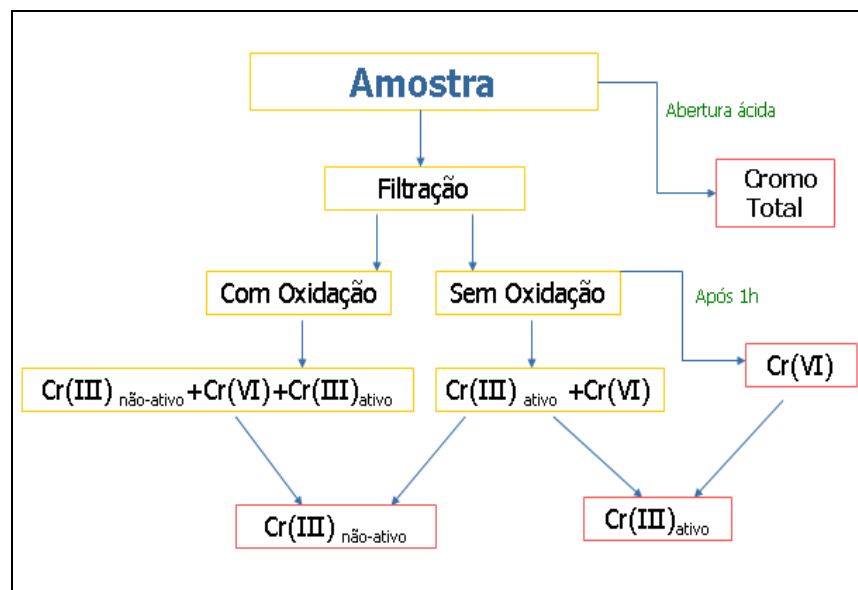


Figura 2.2 - Representação esquemática para a especiação de cromo

A determinação por Voltametria de Redissolução Catódica foi realizada utilizando um Polarógrafo da marca EG&G PARC (potenciostato Modelo 384B e o conjunto de eletrodos Modelo 303A, com três eletrodos: eletrodo de trabalho com gota de mercúrio suspensa (HMDE), eletrodo de referência de Ag/AgCl 3 mol L<sup>-1</sup> KCl e eletrodo auxiliar de platina), o equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 2.3.



Figura 2.3 - Equipamento Polarográfico utilizado para a Especiação Química do Cromo

Tabela 2.2 – Parâmetros voltamétricos aplicados na Especificação Química do Cromo

<b>Parâmetros Eletroquímicos</b>	
Tempo de Purga, s	300
Potencial Inicial, V	-1,1
Potencial Final, V	-1,5
Tempo de Equilíbrio, s	10
Potencial de Deposição, V	-1,4
Tempo de deposição, s	60
Frequência, Hz	100
Altura de Pulso, V	0,020
Incremento de varredura, V	0,002

### 2.6.2 Fração Não-Lábil: Cr (III) não-ativo

Após passar pelo processo de filtração citado no item 2.6.1, as amostras foram transferidas para ampolas de quartzo para sofrer abertura com irradiação ultravioleta com lâmpada de 100 W durante 8 horas. Este processo tem o objetivo de destruir a matéria orgânica deixando o metal livre para se analisado.

Com a amostra irradiada, foram adicionados os reagentes na cela polarográfica, como já citado no item 2.6.1 e a determinação também foi realizada por Voltametria de Redissolução Catódica, conforme representado na Figura 2.2.

A determinação da fração não-lábil, analisada por Voltametria de Redissolução Catódica, teve os mesmos parâmetros eletroanalíticos expostos na Tabela 2.2.

A concentração da fração não lábil foi calculada conforme descrito no item 2.6.1

### 2.6.3 Fração Total

A fração total corresponde à concentração de cromo dissolvido (cromo lábil + não-lábil) mais a concentração de cromo presente no material em suspensão. Assim a alíquota da amostra não deve ser filtrada, necessitando passar por um processo que assegure a

solubilização do cromo presente no material em suspensão, além da destruição da matéria orgânica presente.

Para a determinação desta fração a amostra geralmente é submetida a um ataque à quente por uma mistura nítrico-clorídrico, no entanto nessas condições, a determinação voltamétrica do cromo não é possível, fato já evidenciado por Boussemart et. al. (1992), por isso a abertura de amostra foi feita em Forno de Microondas e a determinação ocorreu por espectrometria de absorção atômica.

Uma alíquota de 100 mL da amostra foi transferida para tubos de teflon, sendo adicionados 3 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 2 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ). Os parâmetros utilizados para a determinação por absorção atômica são descritos na Tabela 2.3.

O equipamento utilizado foi o ZEISS modelo AAS-5 com mostrador automático.

Tabela 2.3 - Parâmetros Analíticos utilizados no Absorção Atômica para a determinação da fração total de cromo

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (°C s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo de Permanência (s)</b>
Secagem	85	5	5
Secagem	95	7	10
Secagem	120	7	10
Pirólise	900	300	3
Atomização	2300	0	3
Limpeza	2350	500	3

## 2.7 Protocolo para Determinação dos Nutrientes Nitrogenados

### 2.7.1 Amônio ( $\text{NH}_4^+$ )

Amônio foi determinado pelo Método Colorimétrico descrito por Solorzano (1969; apud: BAUMGARTEN et al., 1996).

#### 2.7.1.1 Reagentes:

**R<sub>1</sub>**: Fenol

Pesar 3,8 g de fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), dissolver com 20 mL de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Dissolver 0,04 g de sódio nitroprusiato dissódico dihidratado em 60 mL de água destilada. Misturar as duas soluções e aferir a 100 mL com água destilada.

Guardar a solução na geladeira em frasco de vidro

**R<sub>2</sub>:** Solução tampão de citrato

Pesar 48 g de citrato tri-sódico dihidratado ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ) e 0,08 g de hidróxido de sódio (NaOH). Dissolver os reagentes em um béquer com 120 mL de água destilada na chapa a 100°C. Deixar ferver até chegar ao volume de 100 mL. Deixar esfriar e guardar na geladeira.

**R<sub>3</sub>:** Solução DTT (cloro) Hipoclorito

Pesar separadamente 0,2 g de ácido diclorocianúrico DTT ( $C_3C_{12}Na_3NaO_3 \cdot 2H_2O$ ) e 1,6 g de hidróxido de sódio (NaOH). Dissolver em 60 mL de água destilada fervida e completar a 100 mL.

**Solução Estoque Padrão:** ( $NH_4^+$ )

Secar aproximadamente 0,8 g de cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) a 100°C na estufa.

Esfriar em dessecador durante 4 h.

Dissolver 0,535 g do cloreto de amônio em 1000 mL de água destilada fervida, esta solução contém 10 mmol L<sup>-1</sup>.

2.7.1.2 Construção da Reta Padrão

Branco: Serão feitos 3 brancos de 20 mL com água recém-destilada

Padrão de Amônio: 5 mmol L<sup>-1</sup>

Balão volumétrico: 100 e 50 mL

Tabela 2.4: Dados para construção da reta analítica na determinação de amônio

N° do balão	Volume do balão (mL)	Concentração da solução ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Volume ( $\mu\text{L}$ )
1	100	1	10
2	50	2	10
3	50	4	20
4	50	6	30
5	50	10	50
6	50	20	100
7	50	30	150
8	50	40	200

Após serem feitas as diluições coloca-se 20 mL nos tubos de centrífuga adicionando os reativos em ordem crescente:

$$R_1 = 1 \text{ mL}$$

$$R_2 = 750 \mu\text{L}$$

$$R_3 = 1 \text{ mL}$$

A seguir guardar as amostras no escuro por no mínimo 6 h e máximo 30 h. Faz-se a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 630nm e em cubeta de 1 cm.

### 2.7.1.3 Determinação das Amostras

Volume dos reativos adicionados para 20 mL de amostra:

$$R_1 = 1 \text{ mL}$$

$$R_2 = 750 \mu\text{L}$$

$$R_3 = 1 \text{ mL}$$

Deixar as amostras no escuro por no mínimo 6 h e no máximo 30 h.

Fazer a leitura no comprimento de onda de 630 nm e utilizar cubeta de 5 cm.

### 2.7.2 Nitrito

Nitrito foi determinado pelo Método Colorimétrico proposto por Aminot e Chaussepied (1983; apud: BAUMGARTEN et al., 1996).

### 2.7.2.1 Reagentes

#### **R<sub>1</sub>**: Solução de Sulfanilamida

Em 300 mL de água destilada, diluir 50 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl,  $d=1,18$ ) e após dissolver 5 g de sulfanilamida. Guardar em frasco bem fechado e no refrigerador. Essa solução é estável indefinidamente.

#### **R<sub>2</sub>**: Solução de N- (1-Naftil) Etilenodiamina diclorohidrato

Em 500 mL de água destilada, dissolver 0,5 g desse composto ( $C_{10}H_7NH(CH_2)_2NH_2 \cdot 2HCl$ ).

Guardar a solução em frasco escuro e no refrigerador. Deverá ser renovada quando desenvolver uma coloração escura.

#### **Solução Padrão Estoque de Nitrito: $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$**

Secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 4 h 0,6 g nitrito de sódio anidro ( $\text{NaNO}_2$ ).

Esfriar em dessecador e pesar exatamente 0,345 g. Diluir a água destilada aferindo a 1L. Conservar em frasco de vidro escuro. Essa solução é estável por vários meses no refrigerador, mas deve ser renovada todo ano.

#### **Solução Padrão de Trabalho de Nitrito (ST): $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$**

Retirar 5 mL da solução estoque e aferir a 500 mL com água destilada.

Essa solução deverá ser renovada a cada bateria de análises. Só se conserva por algumas horas.

### 2.7.2.2 Construção da Reta Padrão

Preparar uma bateria de padrões, conforme a tabela a seguir:



Tabela 2.5 - Dados para construção da reta analítica na determinação de nitrito

N° do balão	Concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Volume do Balão (mL)	Volume ( $\mu\text{L}$ )
Branco (triplicata)	0	-----	-----
1	0,5	250	25
2	1	250	50
3	1,5	250	75
4	2	250	100
5	2,5	100	50
6	5	100	100
7	10	100	200
8	15	100	300
9	20	100	400

Amostra: 15mL

$R_1=300\mu\text{L}$

$R_2=300\mu\text{L}$

Ler em cubeta de 1 cm e 5 cm

Adicionar o  $R_1$  e agitar.

Deixar repousar de 2 a 8 minutos

Juntar 1 mL do  $R_2$  e agitar

Esperar de 10 min a 2 h e medir a densidade ótica a 543 nm.

Anotar o valor obtido.

### 2.7.2.3 Determinação das Amostras

Em 50 mL de amostra, adicionar 1 mL do reativo  $R_1$  e agitar, deixar repousar de 2 a 8 min.

Juntar 1 mL do  $R_2$  e agitar, esperar de 10 min a 2 h e medir a densidade ótica a 543 nm, ler em cubeta de 1 cm.

Anotar o valor obtido.

### 2.7.3 Nitrato

Nitrato foi determinado pelo Método Colorimétrico proposto por Aminot e Chaussepied (1983; apud: BAUMGARTEN et al., 1996).

#### 2.7.3.1 Reagentes

**R<sub>1</sub>**: Solução de Sulfanilamida

**R<sub>2</sub>**: Solução de N-Naftil etilenodiamina

Solução Padrão Estoque de Nitrito (SE) com  $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$

Solução trabalho de nitrito com concentração de  $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .

#### **Solução Padrão Estoque de Nitrato (SE) com $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$**

Secar 0,8 g de nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) anidro a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 h e esfriar em dessecador. Dissolver 0,506 g desse composto em água destilada e aferir a 1 L.

Essa solução deve ser guardada em frasco escuro e no refrigerador. Conserva-se por vários meses, mas deve ser renovada, no mínimo anualmente.

#### **Solução Concentrada de Cloreto de Amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )**

Dissolver 125 g desse reagente em 500 mL de água destilada.

#### **Solução Diluída de Cloreto de Amônio**

Diluir 40 vezes a solução anterior, ou seja, 25 mL dessa solução diluídos a 1L de água destilada.

#### **Preparo das Soluções a Partir da Solução Estoque**

Solução Padrão de  $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$  e  $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$

Retirar 1 mL da Solução Padrão Estoque de  $\text{N-NO}_3^-$  ( $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ ) e, num balão volumétrico, diluir a 500mL com água destilada.

Para o padrão de nitrito, seguir o mesmo procedimento, mas usando a Solução Padrão estoque de  $\text{N-NO}_2^-$  ( $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ N-NO}_2^-$ ) como matriz de diluição.

### 2.7.3.2 Preparo da coluna de cádmio

Colocar água destilada na coluna ficando sem bolhas. Tapar a saída e agitar, fazer isso até sair toda sujeira da resina e a água sair limpa. Não deixar entrar ar na coluna.

Lavar o recipiente com destilada e colocar a solução preparada de cloreto de amônio diluída.

Ligar o sistema e tirar as bolhas que restaram (dobra a saída da coluna, tirar a tampa superior, completar com água destilada e fecha a tampa superior, em seguida solta a saída também para passar a solução). Fazer isso com todas as colunas. Deixar o sistema funcionando por 2 h.

#### 2.7.3.2.1 Rendimento da coluna

Transferir para uma proveta de 100 mL os padrões em separado de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$

Preencher uma proveta de 100 mL com água destilada

Adicionar a cada proveta 2 mL de solução concentrada de cloreto de amônio

Passar, em separado, cada porção na coluna (água destilada,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ), e quando chegar no nível de 30 mL passados, recolher 5 mL.

Após recolhida a solução, adicionar 100  $\mu\text{L}$  dos reativos  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ .

Fazer padrão de  $\text{NO}_2^-$  (não passar na coluna, apenas recolher 5 mL e colocar os reativos)

Cálculo da % (rendimento) da coluna

$$\frac{\text{Absorbância da amostra}}{\text{Absorbância Padrão NO}_2^-} \times 100$$

#### 2.7.3.3 Determinação das amostras

Deixar passando pela coluna um pouco de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) diluído

Colocar 400  $\mu\text{L}$  de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) concentrado nas amostras.

Agitar um pouco as amostras

Colocar as mangueirinhas no tubo das amostras e deixar passar 10 mL pela coluna

Desligar o aparelho, colocar os tubinhos de recolhimento e recolher 5 mL

Recolher as próximas amostras, lavar as mangueirinhas com de água destilada, secar e coloca rnas novas amostras, repetir este procedimento para todas as outras amostras.

Para 20 mL de amostra adicionar:

R<sub>1</sub>=300 µL deixar repousando de 2 a 8 min

R<sub>2</sub>=300 µL agitar e esperar de 10 min a 2 h e verificar a densidade ótica a 543 nm em cubeta de 1 cm. Para a determinação de todos os nutrientes nitrogenados foi utilizado o espectrofotômetro marca GBC UV/VIS 911A, representado na Figura 2..



Figura 2.4 – Espectrofotômetro utilizado na determinação dos nutrientes nitrogenados (amônio, nitrito e nitrato)

## 2.8 Resultados

### 2.8.1 Revalidação do Método Analítico

Para a revalidação do método analítico não foi utilizado o material de referência certificado (MRC), porque a amostra é acidificada a pH inferior a 2 com ácido nítrico. Durante a irradiação ultravioleta do MRC, uma fração expressiva do nitrato é reduzida a nitrito, que é um interferente do sinal na determinação voltamétrica do cromo. Portanto, não foi possível utilizar MRC para avaliar a exatidão do método, mas foi feita opção por adotar o método da recuperação, a partir de soluções com concentrações conhecidas de cromo.

### 2.8.1.1 Faixa Linear de Trabalho

Construída a curva de calibração foi obtida a reta com coeficiente de correlação  $r = 1,000$  ( $n=9$ ), apresentando linearidade até a concentração de  $20 \text{ nmol L}^{-1}$ . Esses resultados concordam com os estudos de Boussemart et al. (1992) que também verificaram uma linearidade de até  $20 \text{ nmol L}^{-1}$ , já Li e Xue (2001) encontra uma faixa linear até  $60 \text{ nmol L}^{-1}$ , o que para este estudo não é necessário visto o histórico dos ambientes em questão. Na Figura 2.5 está representada a curva de calibração.

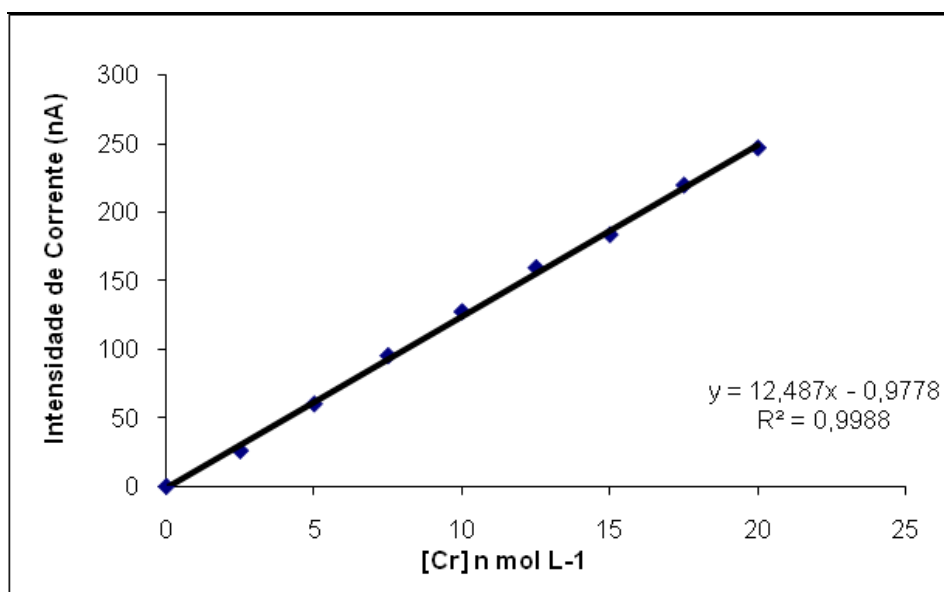


Figura 2.5 - Representação da Faixa de Trabalho e Linearidade na revalidação do Método Analítico

### 2.8.1.2 Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ)

Foi encontrado um LD de  $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$ . O resultado mostrado neste estudo coincide perfeitamente com os dados obtidos por Boussemart et al. (1992) e Li e Xue (2001), que apresentam igualmente o mesmo LD.

O Limite de Quantificação foi calculado pela multiplicação do desvio padrão por 3, sendo igual a  $0,3 \text{ nmol L}^{-1}$ .

### 2.8.1.3 Precisão

Com um desvio padrão relativo (RSD) de  $\pm 3\%$  ( $n=7$ ). Em métodos de análise de traços ou impurezas, dependendo da complexidade da amostra, são aceitos RSD de até 20%,

Ribani et al. (2004). Esse RSD encontrado se iguala ao encontrado por Boussemart et. al (1992) e Li e Xue (2001) que também apontaram 3% de RSD.

#### 2.8.1.4 Exatidão

A solução problema resultou em  $0,7 \text{ nmol L}^{-1}$ . As soluções adicionadas foram de 2, 6 e  $9 \text{ nmol L}^{-1}$ , resultaram em soluções de 2,7, 6,7 e  $9,7 \text{ nmol L}^{-1}$ . A média por porcentual recuperado foi de 104%, mostrando que o ensaio é exato para a finalidade analítica.

### 2.8.2 Otimização do Procedimento Analítico

#### 2.8.2.1 DTPA

Com a variação de DTPA nas determinações voltamétricas foi possível verificar que  $100 \mu\text{L}$  é a quantidade ideal de complexante a ser adicionada a  $9 \text{ mL}$  de amostra. É possível visualizar na Figura 2.6, que uma quantidade inferior a isto representa um pico não representativo e com quantidades superiores o pico tende a deslocar de potencial, ou até mesmo desfigurando completamente o pico.

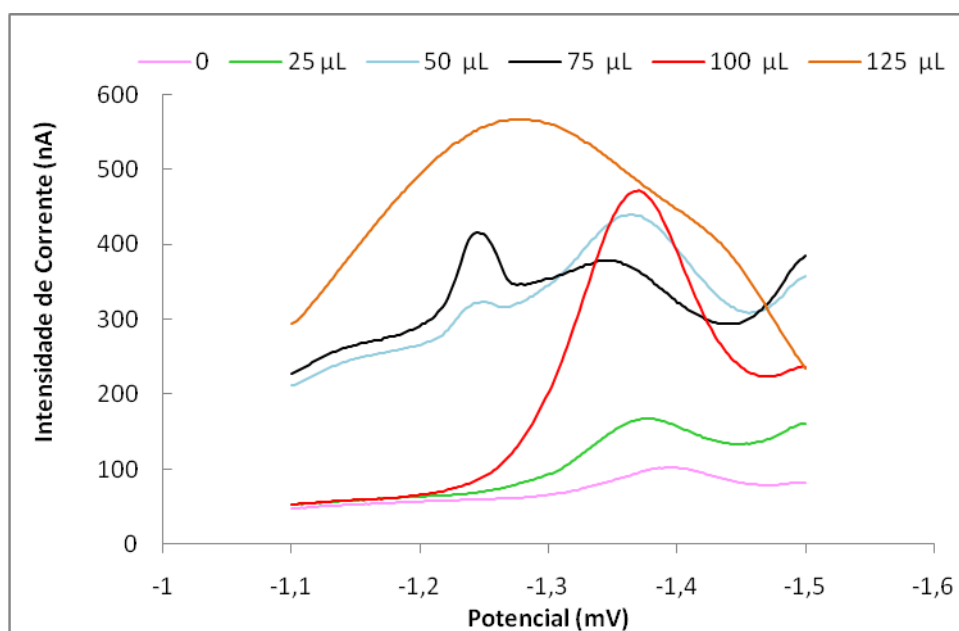


Figura 2.6 – Voltamogramas para diferentes quantidades de DTPA a ser adicionada a  $9 \text{ mL}$  de amostra.

### 2.8.2.2 Altura de pulso

Para a altura de pulso, os testes demonstraram que o pico mais nítido produzido foi de 0,020 V. Utilizando altura de pulso menor, o pico formado é muito pequeno. Já com alturas de pulso maiores o pico descaracteriza não sendo representativo. Está representado na Figura 2.7 o teste realizado com a variação de altura de pulso.

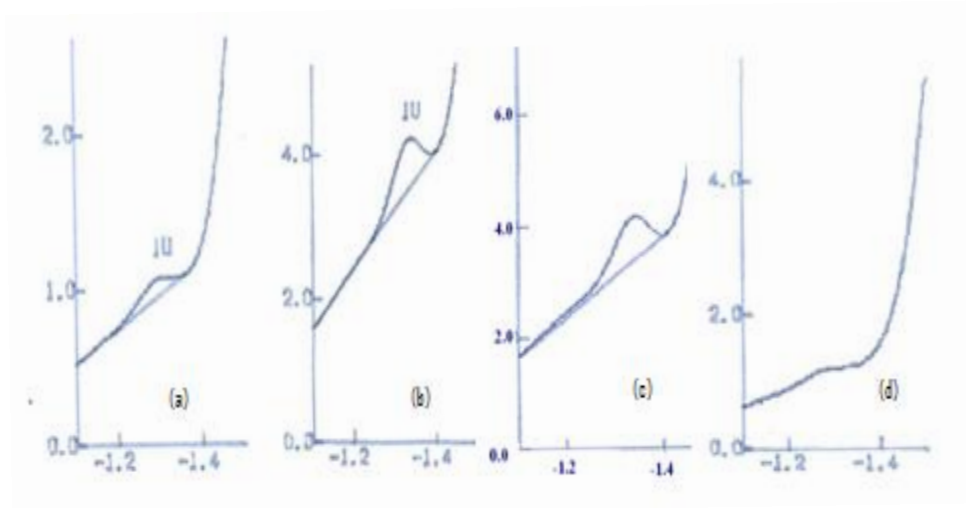


Figura 2.7 – Variações na Altura de Pulso

(a) 0,015V (b) 0,020V (c) 0,05 V (d) 0,075 V

### 2.8.2.3 Freqüência

A freqüência que mais correspondeu com o melhor pico foi de 100 Hz, como mostrado na Figura 2. 8.

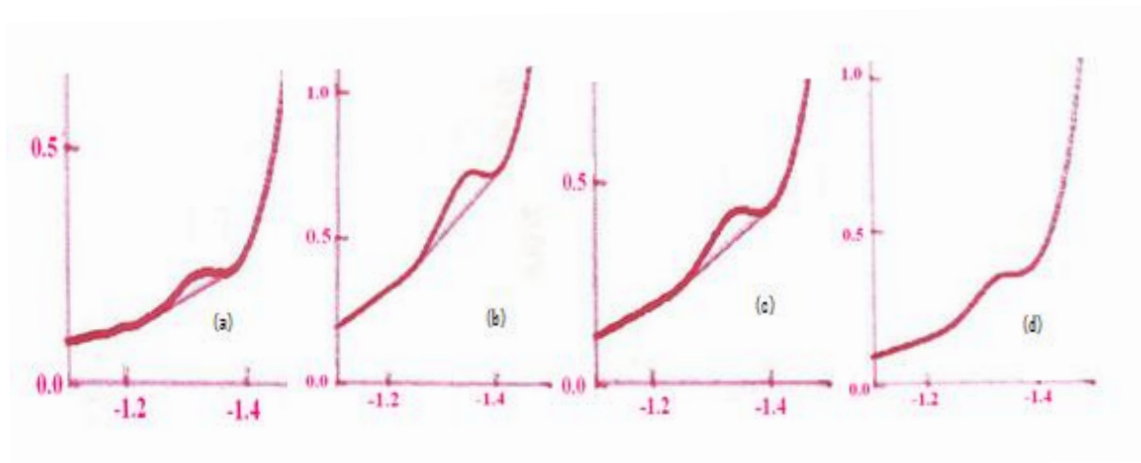


Figura 2.8 – Variações na Freqüência

(a) 25Hz (b) 75 Hz (c) 100 Hz (d) 120 Hz

#### 2.8.2.4 Tempo de Deposição

O tempo de deposição que variou de 5 a 150 s, concentrou-se no melhor pico em 60 s. como mostrado na Figura 2.9. Boussemart et al. (1992) necessitou de 120 s para obter seus melhores resultados. Neste estudo foi possível alcançar os melhores resultados com a metade do tempo apontado pela literatura Boussemart et al. (1992) Li e Xue (2001).

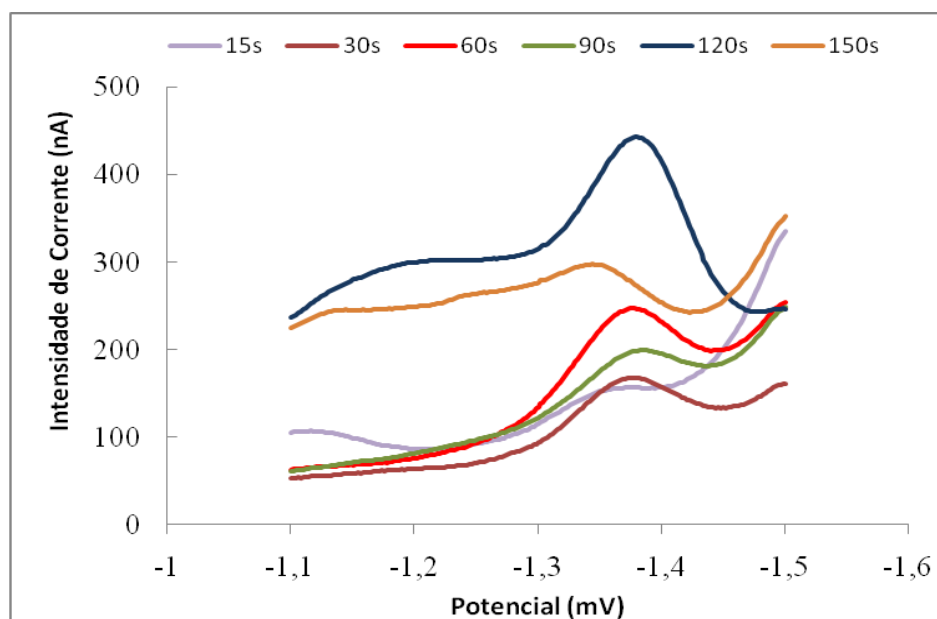


Figura 2.9 – Variações com o Tempo de Deposição

#### 2.8.2.5 Preparo das Amostras no Forno Microondas

A amostra com salinidade que passou por abertura no Forno de Microondas não gerou um resultado positivo por não haver a formação de picos após a adição da solução padrão. Na Figura 2.10 é representada tal abertura com adições do padrão cromato de potássio  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



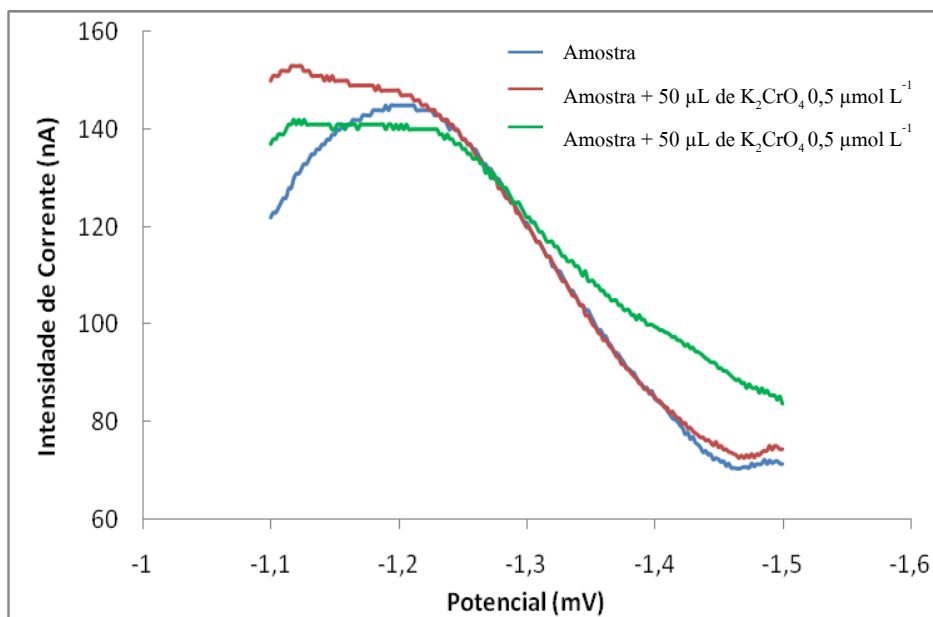


Figura 2.10 - Abertura de amostra com salinidade sob influência do Forno de Microondas e adições de padrão.

#### 2.8.2.6 Tempo de Irradiação Ultravioleta

Como os testes de abertura com microondas não foram eficazes para a determinação voltamétrica de cromo, novo teste foi realizado utilizando a Irradiação Ultravioleta. Na Figura 2.11 está mostrada a influência do tempo de irradiação da amostra sobre o sinal analítico.

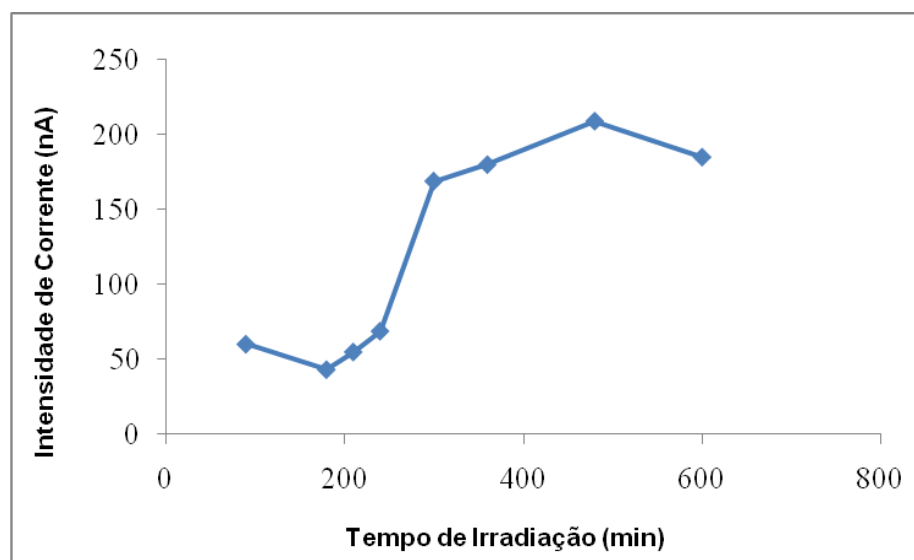


Figura 2.11 - Tempo de Irradiação Ultravioleta para abertura das amostras com salinidade

Visualizando a Figura 2.11 é possível perceber que o melhor tempo de irradiação foi de aproximadamente 480 min., sendo este tempo suficiente para a abertura de amostra. Na

literatura este tempo é de 60 min., no entanto foi empregada uma lâmpada dez vezes mais potente.

Após a definição do tempo ótimo de irradiação, houve a determinação voltamétrica para uma amostra. Na Figura 2.12 é representada sua determinação com duas adições de padrão.

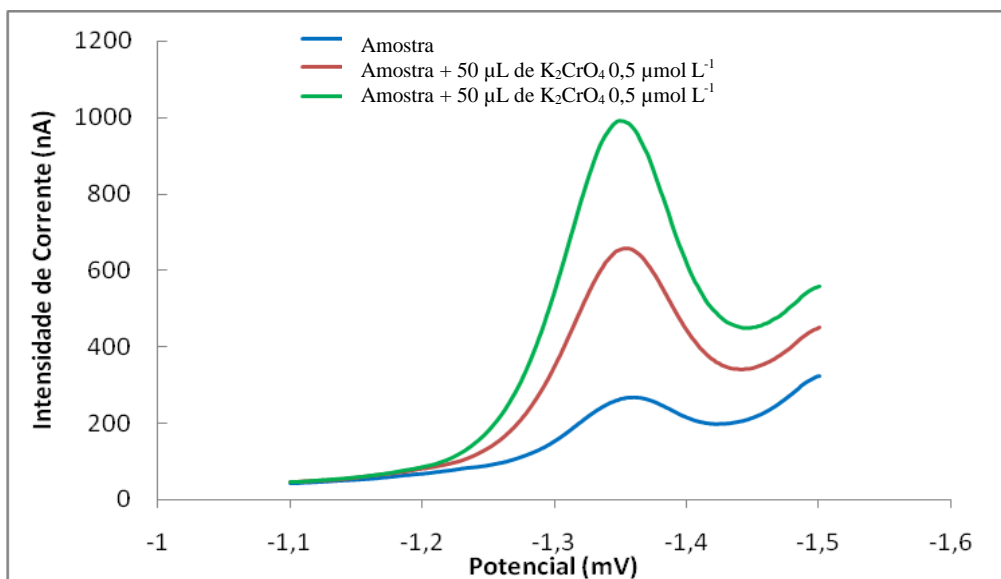


Figura 2.12 - Determinação Voltamétrica para amostra com salinidade com a abertura de amostra realizada com Irradiação Ultravioleta

### 2.8.3 Determinação de Amostras Coletadas no Complexo Portuário

Na Tabela 2.4 permite visualizar os resultados das amostras coletadas nos diferentes locais da área de estudo.

Tabela 2.6 – Resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos, nutrientes nitrogenados e frações de cromo no Complexo Portuário

<i>Áreas de Estudo</i>	PORTO VELHO				DIQUE SECO				Referências
<i>Período</i>	Mar/08	Mai/08	Ago/08	Set/08	Mar/08	Mai/08	Ago/08	Set/08	
<i>pH</i>	7,7	7,8	7,6	7,6	<b>7,9</b>	<b>8,0</b>	<b>7,6</b>	<b>7,7</b>	6,5 – 8,5*
<i>Eh</i>	188	86	119	202	<b>205</b>	<b>153</b>	<b>105</b>	<b>187</b>	
<i>Salinidade</i>	33	23	13	15	<b>33</b>	<b>21</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	
<i>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	7,7	8,2	8,3	6,7	<b>9,8</b>	<b>9,0</b>	<b>8,2</b>	<b>6,3</b>	>5*, >4**
<i>Saturação (%)</i>	82	85	84	77	<b>98</b>	<b>92</b>	<b>82</b>	<b>68</b>	100
<i>Temperatura (°C)</i>	22	16	15	21	<b>23</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>19</b>	
<i>Amônio (μmol L<sup>-1</sup>)</i>	19,0	14,7	6,4	4,3	<b>3,8</b>	<b>9,6</b>	<b>5,2</b>	<b>2,1</b>	< 50**
<i>Nitrito (μmol L<sup>-1</sup>)</i>	0,3	0,3	0,3	0,5	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	< 14**
<i>Nitrato (μmol L<sup>-1</sup>)</i>	28,6	8,0	4,0	4,7	<b>14,1</b>	<b>6,2</b>	<b>2,9</b>	<b>26,5</b>	< 50**
<i>Cr (VI) (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	
<i>Cr (III) ativo (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	
<i>Cr (III) não ativo (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	1,0	0,6	2,5	0,6	<b>2,5</b>	<b>0,32</b>	<b>1,2</b>	<b>0,5</b>	
<i>Cr Total (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	12,1	32,7	146,0	42,6	<b>36,5</b>	<b>25,0</b>	<b>38,4</b>	<b>69,2</b>	<961*; <21 154**

\* FEPAM - Classe C águas salobras (1995)

\*\* CONAMA- Classe 2 águas salobras (2005)

ND = Não-Detectado (&lt; LD)

LD = 0,1 nmol L<sup>-1</sup>

### 2.8.3.1 Parâmetros Físico-Químicos

As temperaturas das águas tiveram um comportamento sazonal, sem grandes alterações, variando entre 15 e 23 °C, como visto na Tabela 2.4. Embora este não seja um parâmetro citado na Resolução nº 357 do CONAMA (2005), os autores Fellenberg, 1980 e Abel, 1989 (apud BARBOSA, 2004) citam que com aumentos drásticos de temperatura, ocasionados pela utilização das águas para resfriamento industrial podem reprimir consideravelmente as espécies vivas, aumentar as perdas por evaporação e acarretar perda de oxigênio dissolvido na coluna d'água. Assim, os valores normais de temperatura medidos durante as campanhas de amostragens revelam a ausência daquele tipo de aporte antropogênico.

Segundo Seeliger et al. (1998), a região da Lagoa dos Patos é influenciada por um regime de ventos predominantemente NE-SW, sendo identificados como o principal fator forçante do sistema da Lagoa dos Patos. As trocas entre a Lagoa dos Patos e o Oceano Atlântico são dirigidas por gradientes de pressão resultantes da combinação do efeito de forças locais e não locais direcionando fluxos para a lagoa com ventos SW e para o oceano com os ventos NE. A distribuição de salinidade tem baixa relação com a variabilidade de maré para o Estuário da Lagoa dos Patos, mas correlaciona-se com o regime dos ventos e com variações na descarga de água doce (Vaz et al., 2006).

A alta salinidade encontrada na primeira campanha de amostragem foi fruto de entrada de água salgada favorecida pelo vento SW ocorrido no dia da amostragem e durante toda a semana anterior (FURG, 2008). Seeliger et al. (1998) comenta que durante os períodos de baixa descarga fluvial, como ocorre no verão, o vento força a água do mar através do canal de acesso para o estuário inferior e ocasionalmente até 150 km dentro da lagoa. Já nos meses com maiores índices de chuvas, a descarga de água é maior causando maiores diluições e refletindo nos menores teores de salinidades encontradas nos meses de agosto e setembro.

O pH variou entre 7,6 e 8 estando de acordo com o esperado para o estuário, já descrito por Seeliger et al. (1998); Baumgarten et al. (1998); Niencheski e Baumgarten (2000) que afirmam a possibilidade de uma variação de pH dentro desta faixa.

Segundo Baumgarten e Pozza (2001), o oxigênio dissolvido é um dos principais parâmetros para o controle dos níveis de poluição de águas. A taxa de saturação de oxigênio dissolvido esteve acima de 82% caracterizando os ambientes próximos da saturação. Essa característica manifesta-se especialmente no canal de acesso devido à pronunciada hidrodinâmica do local. Também Niencheski e Baumgarten (1997), em estudos anteriores, já

apontam a saturação como uma característica persistente da Lagoa dos Patos durante todo o ano na região estuarina.

O ambiente apresentou características oxidativas para todas as amostras coletadas, conforme evidenciado pelos valores do potencial redox que variaram entre +105 e +205 mV. Para altos valores de oxigênio dissolvido, os valores do potencial redox também são altos enquanto que em caso de concentração mais baixa de oxigênio ou sua ausência os processos redutivos são predominantes. Segundo Connel (1997), a contaminação, usualmente, age de maneira redutiva sendo que água poluída sempre tem medidas de potencial redox bem inferiores do que da água não poluída.

Na Tabelas 2.5, 2.6, 2.7 e 2.8 são mostrados valores de concentração máxima, média e mínima para o Estuário obtidos no Programa de Monitoramento do Porto, realizado nos anos de 2006 e 2007, e pelo presente estudo para as águas de contato com o Porto Velho e Dique Seco, respectivamente. Uma vez que o local identificado como Dique Seco não faz parte do Programa de Monitoramento, os valores apresentados para 2006 e 2007 são a média dos dois locais amostrados no Programa de Monitoramento mais próximos ao Dique Seco.

Tabela 2.7 - Valores médios dos parâmetros físico-químicos entre os anos 2006, 2007, 2008 nas águas que margeiam o Porto Velho. Entre parênteses estão os valores mínimos e máximos.

	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>Salinidade</b>	27 (21-33)	18 (0-34)	21 (13-32)
<b>pH</b>	8,0 (7,8-8,1)	7,9 (7,4-8,1)	7,6 (7,6-7,8)
<b>Oxigênio Dissolvido (mg L<sup>-1</sup>)</b>	6,9 (4,3-7,9)	7,6 (6,4-8,5)	7,7 (6,7-8,3)
<b>Saturação (%)</b>	87 (62-106)	89 (84-95)	82 (76-85)

Tabela 2.8 - Valores médios dos parâmetros físico-químicos entre os anos 2006, 2007, 2008 nas águas que circundam a construção do Dique Seco. Entre parênteses estão os valores mínimos e máximos

	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
<b>Salinidade</b>	30,6 (27,3-33,6)	21,8 (0,1-34)	20 (13-33)
<b>pH</b>	8,0 (7,9-8,1)	8,0 (7,8-8,1)	7,8 (7,6-8,0)
<b>Oxigênio Dissolvido (mg L<sup>-1</sup>)</b>	7,0 (4,7-7,7)	7,8 (7,2-8,9)	8,3 (9,8-6,3)
<b>Saturação (%)</b>	90 (66-103)	84 (91-80)	85 (68-98)

Comparando os teores de oxigênio dissolvido para PV e DS, fica evidente a semelhança entre os dados obtido neste estudo e os obtido em 2007. Porém, ambos são ligeiramente diferentes dos resultados obtidos em 2006, podendo indicar uma alteração das características locais.

Os parâmetros físico-químicos analisados revelaram que os ambientes estudados possuem características semelhantes entre si e próximas às características históricas desses locais, não sendo evidenciada qualquer anormalidade.

### 2.8.3.2 Nutrientes Nitrogenados

Segundo Aminot e Chaussepied, (1983; apud BAUMGARTEN, 1996), em águas costeiras não poluídas e no oceano, as concentrações de amônio, geralmente, são da ordem de 1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Day, (1987; apud BAUMGARTEN, 1996) propõe 5  $\mu\text{mol L}^{-1}$  como um valor normal para estuários não poluídos. Em meios anóxicos e em locais sujeitos ao aporte de efluentes urbanos, as concentrações são elevadas, sendo esse parâmetro um bom traçador de contaminação orgânica.

No presente estudo, a máxima concentração de amônio encontrada foi de 19  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Tabela 2.4), abaixo do Valor Máximo Permitido pela Resolução do CONAMA (2005) fixado em 50  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . As concentrações para as amostras das águas a beira do Porto Velho (PV) são consistentemente mais elevadas que do Dique Seco (DS), não sendo possível caracterizar o PV como um estuário não poluído (Day, 1987). Essa conclusão pode ser facilmente

sustentada pelo fato de que essa área do porto acaba recebendo efluentes domésticos não tratados. Sua presença também poderia estar relacionada com a liberação da água intersticial da coluna sedimentar perturbada pela movimentação da coluna d'água, já que a água intersticial é, enriquecida com amônio devido à decomposição de matéria orgânica previamente depositada.

A presença de compostos amoniacais nas águas que margeiam o Dique Seco pode estar relacionada à proximidade do Saco da Mangueira, já que esta enseada possui muitos efluentes clandestinos ricos em compostos amoniacais, de origem doméstica e industrial, que acabam tendo contato com o Canal de Rio Grande (Baumgarten, 1995).

No entanto, mesmo com esta proximidade, as águas que margeiam o Porto Velho se apresentaram mais impactado com amônio do que o Dique Seco, já que a hidrodinâmica dessa região do canal de acesso é mais acentuada que a do Porto Velho. Aznar (1993, apud Niencheski, 1997), já havia mostrado que a contaminação do efluente se sobressai até 600 m de distância do seu lançamento e que a partir daí, a hidrodinâmica e a profundidade, gradativamente, encarrega-se da diluição e diminuição da toxicidade. Rodrigues (2007) também considera a hidrodinâmica como um fator condicionante de qualidade das águas, pois atua diretamente nos fenômenos de transporte, diluição, deposição, ressuspensão de materiais, determinando a variabilidade das concentrações e fluxos de contaminantes

Outro fato a ser considerado é que pela localização de terminais pesqueiros no Porto Velho faz com que o sedimento de fundo deste ambiente seja formado, até cerca de 5cm, quase que completamente por escamas e restos de peixes, como já apontado por Niencheski e Baumgarten (1997). Foi sugerido que as fontes de contaminação orgânica deste local realmente podem ser o efluente não tratado, somado aos lançamentos de resíduos sólidos das indústrias de pescado do local.

Concluindo, a presença de amônio não representa um risco potencial para as águas próximas aos pontos PV e DS, embora indique que tais ambientes são afetados por aportes urbanos. Nas Tabelas 2.7 e 2.8, foram feitas comparações entre as concentrações de amônio deste estudo com os resultados obtidos pelo Programa de Monitoramento realizado pelo Laboratório de Hidroquímica nos anos de 2006 e 2007.

No ciclo do nitrogênio, os íons nitrito representam o estado de oxidação intermediário entre o amônio e o nitrato. Nas águas oceânicas, as concentrações são baixas podendo ser até menores que  $0,1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{N-NO}_2$ . Nas águas costeiras elas são na ordem de 0,01 a  $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  sendo considerados com isto como estuários não poluídos (Aminot e Chaussepied, (1983; apud Baumgarten, 1996).

Percebe-se, na Tabela 2.4, que associado a menor concentração de oxigênio houve um aumento na concentração de nitrito, coerente com o exposto por Baumgarten (1995) que comenta que em fracas concentrações de oxigênio, pode haver redução de nitrato (denitrificação), elevando as concentrações de nitrito.

Já o nitrato é a forma mais estável do nitrogênio em solução aquosa. É regenerado por via bacteriana (nitrificação) a partir do nitrogênio orgânico. Nas águas costeiras as concentrações normais são na ordem de 10 a 15  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (Aminot e Chaussepied, 1983; apud: Baumgarten, 1996). Neste estudo, as concentrações de nitrato também estão a baixo do definido pelos órgãos de fiscalização ambiental brasileiros.

Tabela 2.9 – Valores médios dos nutrientes nitrogenados nas águas que margeiam o Porto Velho nos anos de 2006, 2007 e 2008. Entre parênteses estão os valores mínimos e máximos

<b>Nutrientes Nitrogenados (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
Amônio	4,4 (0,86-10,7)	7,1 (3,4-11)	11,1 (4,3-19)
Nitrito	0,5 (0,3-0,9)	0,3 (0,2-0,3)	0,4 (0,3-0,5)
Nitrato	5,3 (2,5-8,3)	11,7 (3,5-33)	11,3 (8,0-28)

Tabela 2.10 - Valores médios dos nutrientes nitrogenados nas águas que margeiam Dique seco nos anos de 2006, 2007 e 2008. Entre parênteses estão os valores mínimos e máximos

<b>Nutrientes Nitrogenados (<math>\mu\text{mol L}^{-1}</math>)</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
Amônio	1,3 (0,2-2,1)	5,7 (4,3-7,9)	5,2 (2,1-9,6)
Nitrito	0,5 (0,2-0,7)	0,4 (0,2-1,0)	0,2 (0,1-0,3)
Nitrato	3,8 (1,9-4,6)	10,3 (1,4-32,0)	12,4 (2,0-26,5)



Comportamento semelhante ao oxigênio dissolvido é observado para amônio e nitrato, pois é observado um claro aumento das concentrações de amônio e nitrato nos anos de 2007 e 2008 em relação a 2006. É possível atribuir essa alteração ao aumento das atividades industriais no município e com isto tenha ocorrido aumento no despejo de compostos. Por exemplo, as atividades portuárias de cargas e descargas de grãos e farelos vegetais são acompanhadas por perdas, que se acumulam na coluna sedimentar e ao se decompor contribuem para os acréscimos dos nitrogenados (Baumgarten et al., 1998). No entanto, em nenhum momento neste estudo foram verificados valores acima do estipulado pela legislação vigente. Este comportamento já tem sido também verificado por Baumgarten et al. (1995); Niencheski e Baumgarten (1997).

#### 2.8.3.3 O Cromo no Complexo Portuário

Em ambientes com caráter oxidante, como a dos ambientes em estudo, o pH, a concentração de  $O_2$ , a natureza e a concentração dos redutores, mediadores oxidantes e agentes complexantes desempenham um papel importante. Segundo Rai et al. (1989) e Cranston e Murray (1989), estes fatores parecem ser responsáveis pela ocorrência de quantidades significativas de Cr (III) em muitas águas com alto potencial oxidativo, sendo por vezes a espécie predominante.

As amostras coletadas no PV e DS não revelaram a presença de cromo na forma lábil, ou seja, Cr (VI) e Cr (III) ativo. Esse fato é característico de ambientes naturais não impactados, já que não existem as formas potencialmente tóxicas, estando o cromo no estado trivalente e complexado com ligantes orgânicos naturais.

Estudos mostram que na especiação do Cr (III) os complexos aqua/hidroxo podem estar presentes nas águas naturais, apesar do Cr (III) apresentar uma forte tendência para formar complexos com a matéria orgânica, tais como aminoácidos, substâncias fúlvicas e húmicas, como já descrito por Nakaiama et al. (1981); Masscheleyn et al. (1992); Kaczynski e Kieber (1993) e. Além disso, complexos aqua/hidroxo de Cr (III) têm uma alta tendência a serem absorvidos por superfícies ativas, como por exemplo, material em suspensão, o que contribui para diminuição da sua mobilidade e biodisponibilidade em águas (Rai et al., 1989; Masscheleyn et al., 1993).

Em estudo realizado por Boussemart (1992) em altas profundidades do Mar Mediterrâneo, considerado extremamente poluído, apenas em 30% das amostras foi verificada a presença de Cr (VI). A média das concentrações de cromo hexavalente e total foram de 1,85

e  $3,1 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectivamente. Messerschmidt (1991) estudou as águas contaminadas por efluentes de curtume, que também são reconhecidos por serem altamente impactados por cromo. Nesse estudo também não foi detectada a presença de Cr (VI), e as concentrações médias de Cr (III) e de Cr total foram de  $7,7$  e de  $25 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectivamente.

As Figuras 2.13 e 2.14 mostram os teores de cromo total para os locais amostrados (PV e DS) com relação aos teores do metal encontrados no Programa de Monitoramento nos anos de 2006 e 2007, nas mesmas estações climáticas em que foram coletadas amostras nesse estudo.

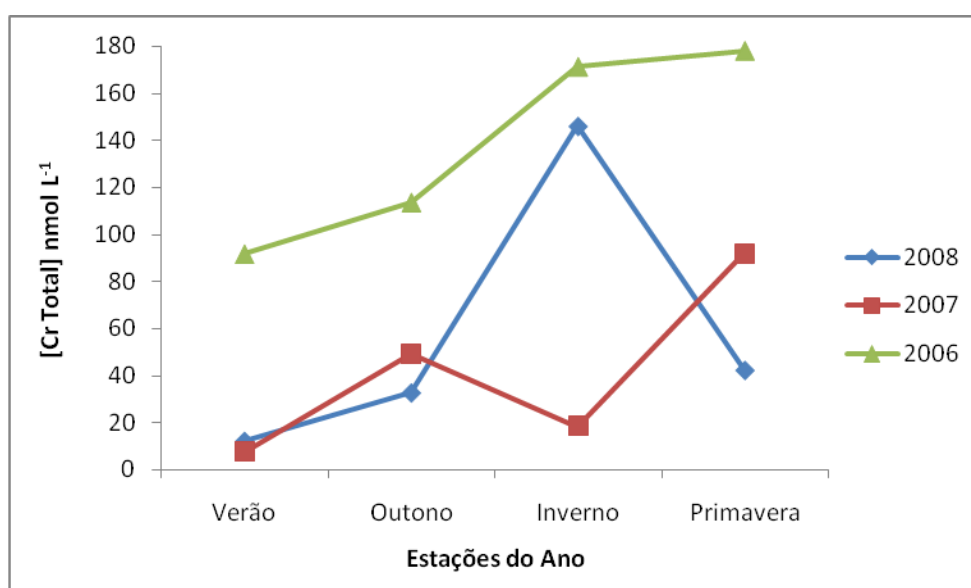


Figura 2.13 - Comparativo das médias mensais das concentrações de cromo total nas águas que margeiam o PV

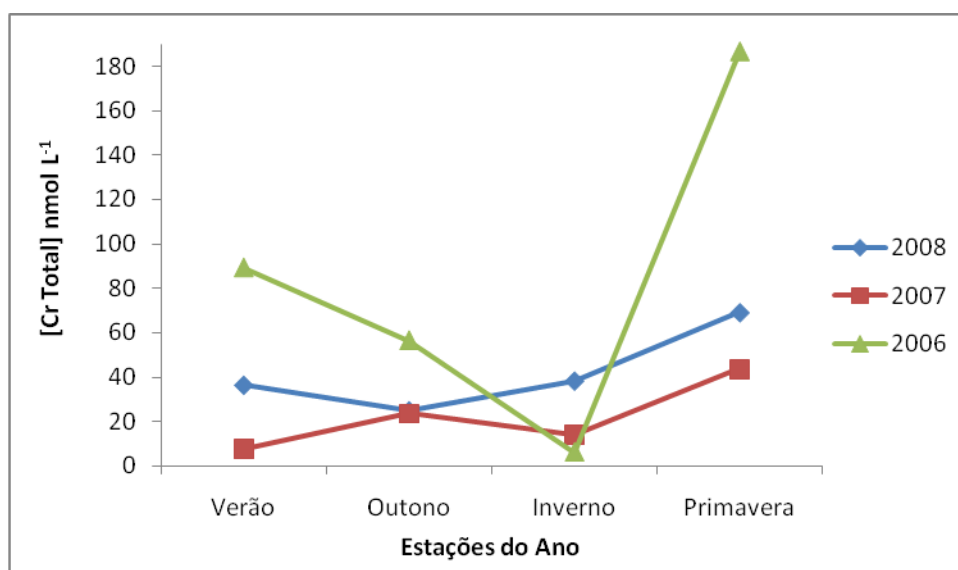


Figura 2.14 - Comparativo das médias mensais das concentrações de cromo total nas águas que margeiam o DS

Novamente, é observado um comportamento das concentrações de cromo total obtidas em 2006 ser diferente ao ser comparado aos demais anos. Em geral, as menores concentrações ocorreram no verão, com tendência a aumentar nas demais estações do ano, que poderia ser atribuído à entrada de água doce no estuário. É possível observar concentrações de cromo total consistentemente mais altas para PV que está, conforme anteriormente dito, mais sujeito ao aporte de esgoto doméstico não tratado. No entanto, em nenhuma ocasião houve concentrações a cima do limite estabelecido pela legislação.

#### 2.8.3.4 Relação da Salinidade com o Cromo Total e do Cr (III) não ativo

Nas Figuras 2.15 a 2.18, são mostradas as relações da salinidade com as frações de cromo total e Cr (III) não-ativo para as estações de amostragem do Complexo Portuário (PV e DS).

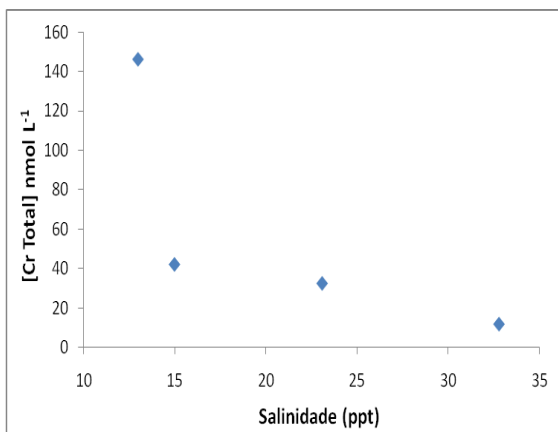


Figura 2.15 – Relação salinidade -Cr Total para as águas que margeiam o PV

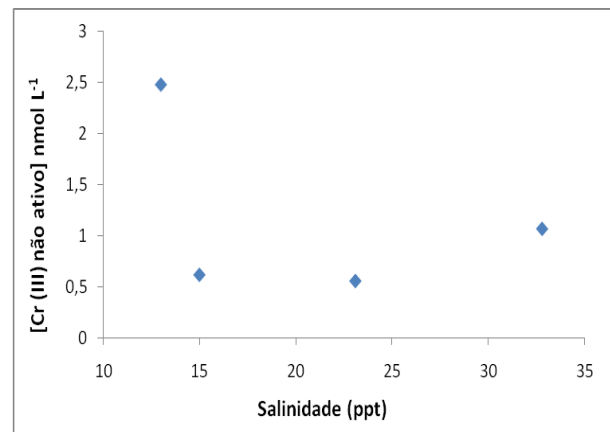


Figura 2.16 – Relação salinidade -Cr (III) não ativo para as águas que margeiam o PV

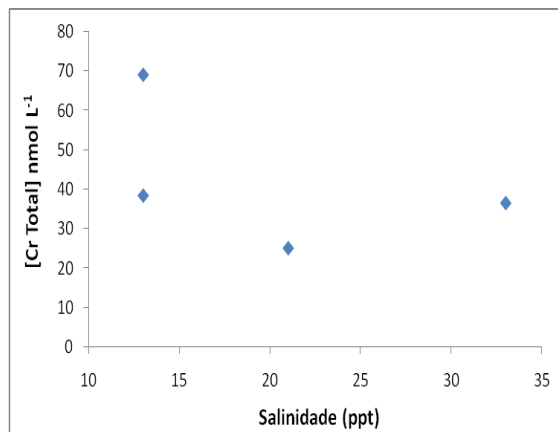


Figura 2.18 – Relação salinidade Cromo Total para as águas que margeiam o DS.

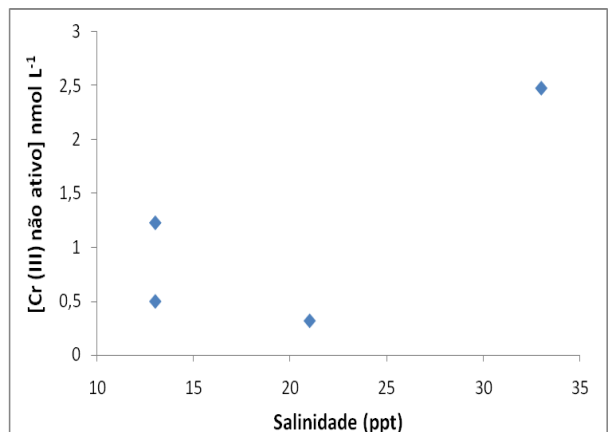


Figura 2.17 – Relação salinidade - Cr (III) não ativo para as águas que margeiam o DS.

O cromo total, para as duas estações, apresenta um comportamento próximo ao conservativo, ou seja, a concentração diminui com o aumento da salinidade. A variação da concentração de Cr (III) não-ativo (de 0,5 a 2,5 nmol L<sup>-1</sup>) é pequena se comparada com a variação na concentração de cromo total.

Segundo o modelo proposto por Windon et al. (1999), o estuário da Lagoa dos Patos é dividida em três zonas conforme a salinidade encontrada: primeira zona de 0 a 5-7, na qual ocorre um aumento da força iônica fazendo com que os cátions bivalentes ligados aos sítios de troca iônica sejam substituídos pelos cátions monovalentes presentes em excesso na água salgada, ocasionando um aumento nas concentrações dos metais. Já na segunda zona que compreende uma salinidade de 7 a 27 a remineralização pode afetar tanto a distribuição de nutrientes quanto a de metais na coluna d'água.

Em salinidades superiores a 27 deve predominar o comportamento conservativo, que é a estabilização de uma tendência linear entre a salinidade e a concentração de metais presentes. Windom et al. (1999) estudaram este comportamento para alguns metais, nos quais não incluía o cromo, logo como representado nas figuras 2.15 a 2.17, o cromo não se encaixa no modelo proposto.

#### 2.8.4 Determinações de Amostras Coletadas no Saco da Mangueira

##### 2.8.4.1 Parâmetros Físico-Químicos

Na Tabela 2.9 estão apresentados os parâmetros físico-químicos, as concentrações de nitrogenados e das frações do cromo encontradas para as amostras coletadas nas três estações do Saco da Mangueira (RE, PR, IN).

A temperatura das amostras apresentou características sazonais variando entre 15 e 21°C. O valor médio do pH da água ficou próximo de 8 podendo ser considerado normal, uma vez que águas naturais, em geral, tem pH compreendido entre 4 e 9 (Baumgarten, 1995 e Baumgarten, 2001).

Nos meses de abril os valores do potencial redox variaram para os três locais estudados, no entanto dos meses julho a agosto a característica oxidante é praticamente a mesma. O menor valor de potencial ocorreu próximo à refinaria de petróleo, o que caracteriza este ambiente como o menos oxidante e por isso com uma maior possibilidade de serem encontradas espécies poluidoras.

Os ambientes estudados apresentaram alta taxa de oxidação principalmente devido a presença de correntes e contracorrentes oriundas do eixo do estuário. A Tabela 2.9 destaca a parte sul do Saco da Mangueira como o local mais oxigenado, justificando sua escolha como ponto de controle, podendo ser caracterizado como o ambiente menos afetado pelos despejos industriais e domésticos. No entanto, a hidrodinâmica característica do local pode manter aprisionadas massas d'água com altas concentrações de nutrientes e metais, que devem ser consideradas na interpretação dos resultados.

Tabela 2.11 - Resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos, nutrientes nitrogenados e frações de cromo nas águas do Saco da Mangueira

<i>Áreas de Estudo</i>	<b>INDÚSTRIAS</b>				REFINARIA				<b>PONTO REFERÊNCIA</b>			
	<b>Abr/08</b>	<b>Jul/08</b>	<b>Ago/08</b>	<b>Set/08</b>	Abr/08	Jul/08	Ago/08	Set/08	<b>Abr/08</b>	<b>Jul/08</b>	<b>Ago/08</b>	<b>Set/08</b>
<i>pH</i>	<b>7</b>	<b>7,5</b>	<b>7,1</b>	<b>7,7</b>	7	7,6	8,1	8	<b>6,6</b>	<b>7,3</b>	<b>7,7</b>	<b>8</b>
<i>Eh</i>	<b>164</b>	<b>105</b>	<b>119</b>	<b>258</b>	101	85	119	257	<b>57</b>	<b>98</b>	<b>105</b>	<b>171</b>
<i>Salinidade</i>	<b>26,3</b>	<b>8,3</b>	<b>4,15</b>	<b>1,5</b>	30,7	7,7	3,9	1,8	<b>3,9</b>	<b>36</b>	<b>9,34</b>	<b>1,6</b>
<i>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	<b>8</b>	<b>7,6</b>	<b>8,4</b>	<b>7,4</b>	7,6	9,2	8,2	6,7	<b>9,5</b>	<b>6,7</b>	<b>8,9</b>	<b>9,1</b>
<i>Saturação (%)</i>	<b>85</b>	<b>76</b>	<b>86</b>	<b>62</b>	87	83	83	73	<b>100</b>	<b>61</b>	<b>90</b>	<b>99</b>
<i>Temperatura (°C)</i>	<b>21,6</b>	<b>18,3</b>	<b>15</b>	<b>18,5</b>	21,9	18	15	19,4	<b>20,5</b>	<b>17,2</b>	<b>15</b>	<b>20,8</b>
<i>Amônio (μmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>3,2</b>	<b>5,3</b>	<b>14,6</b>	<b>5,6</b>	4,7	4,8	12,1	4,6	<b>5,4</b>	<b>9,9</b>	<b>0,7</b>	<b>8,8</b>
<i>Nitrito (μmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>	<b>0,2</b>	0,5	0,5	0,5	0,2	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,9</b>	<b>0,7</b>
<i>Nitrato (μmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>3,8</b>	<b>5,5</b>	<b>5,0</b>	<b>5,2</b>	10,0	8,1	10,1	10,0	<b>5,9</b>	<b>11</b>	<b>2,0</b>	<b>11</b>
<i>Cr (VI) (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<i>Cr(III) ativo (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<i>Cr (III) não ativo (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	0,9	0,5	0,3	0,2	<b>1,3</b>	<b>1,1</b>	<b>0,9</b>	<b>0,6</b>
<i>Cr Total (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	<b>60</b>	<b>42</b>	<b>48</b>	<b>150</b>	21	40	58	100	<b>60</b>	<b>31</b>	<b>48</b>	<b>48</b>

ND = Não-Determinado (&lt; LD)

LD = 0,01nmol L<sup>-1</sup>

O mês de abril apresentou a maior salinidade em função de ser uma época com predominante entrada da água salina. No inverno, que se caracteriza pela maior precipitação, ocorre maior vazão de água doce dos tributários da Lagoa dos Patos, e é observada diminuição da salinidade. Para a coleta de setembro, o vento predominante estava na direção NE, o que favorece a entrada de água doce no Saco da Mangueira, como já afirmado por Castelo (1985). Ventos no quadrante NE, juntamente com alta descarga fluvial características do inverno, causam um decréscimo significativo na salinidade do estuário.

Apesar dos valores médios de salinidade nos três locais amostrados não terem sido significativamente diferentes entre si, a complexa hidrodinâmica do local permite que se encontre variação de salinidade entre as diferentes regiões do Saco da Mangueira. Na região próxima às indústrias de fertilizantes, pois já foi descrita a presença de bolsões de águas mais mixohalinas, formados por águas com maior tempo de residência, comparadas com as águas mais centrais da enseada (Cabrera, 2005).

#### 2.8.4.2 Os Nutrientes Nitrogenados

Almeida et al (1993), ao identificar os pontos de emissão de efluentes de várias origens, constatou que o Saco da Mangueira recebe aproximadamente 29% do total das emissões identificadas. Um dos efeitos destes aportes de esgotos é a alta produção orgânica.

Nas Figuras 2.19 a 2.21, são mostradas as concentrações médias dos nitrogenados obtidas neste estudo, reportadas por Niencheski e Baumgarten (2007) e os Valores Máximos Permitidos definidos pela legislação. Os valores encontrados nesse estudo estão de acordo com o divulgado por Niencheski e Baumgarten (2007), e ambos atendem as especificações estabelecidas pela legislação brasileira.

A avaliação da Tabela 2.9 evidencia que o local escolhido como ponto de referência (PR) desse estudo não apresenta concentrações muito abaixo das demais concentrações medidas nos pontos RE e IN. As concentrações mais altas para os nitrogenados são encontradas nos pontos PR e RE.

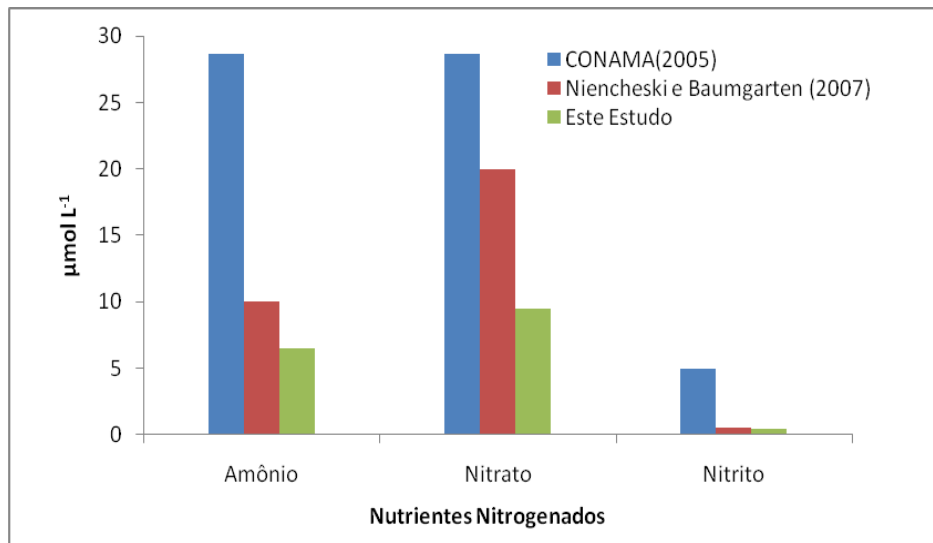


Figura 2.19 - Comparativo das médias de amônio, nitrato e nitrito, para RE.

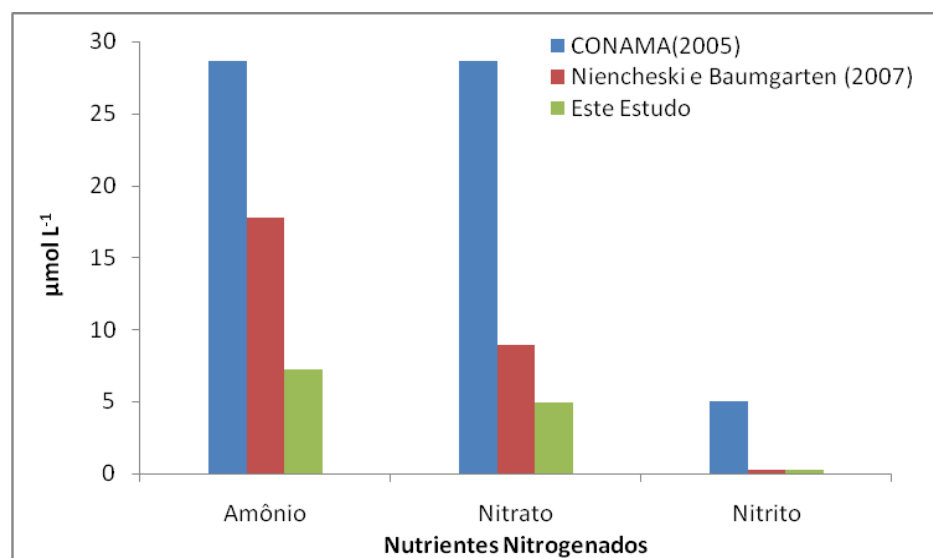


Figura 2.20 - Comparativo das médias de amônio, nitrato e nitrito, para IN.



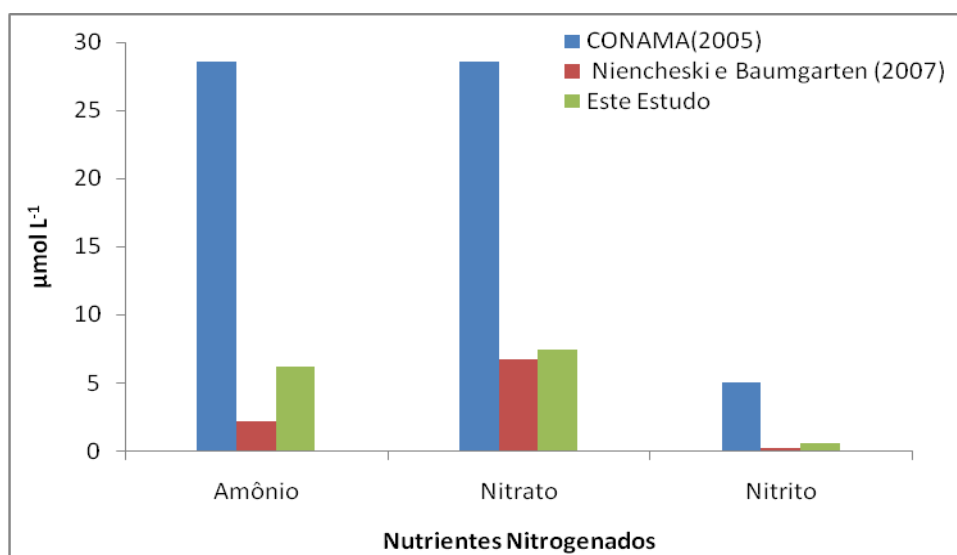


Figura 2.21 - Comparativo das médias amônio, nitrato e nitrito, para RE.

#### 2.8.4.3 Relação do amônio com o Cromo Total e com o Cr (III) não-ativo

Foi investigada a possível relação da presença do amônio com o cromo total. Está expressa na Figura 2.22 e 2.23 a relação entre o íon amônio e a concentração de cromo total. A relação existente não fica bem clara, existe uma leve declividade, no entanto a correlação nesses casos é muito baixa.

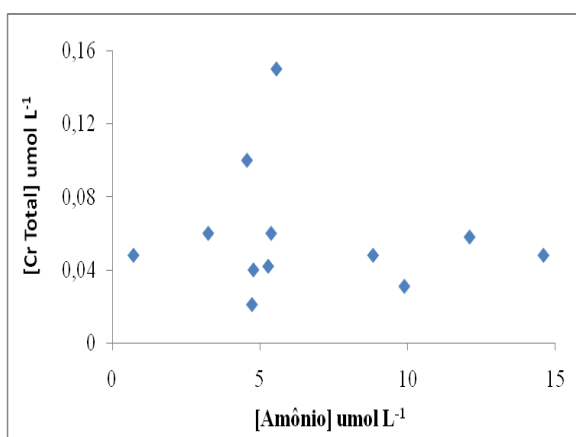


Figura 2.22 – Relação do amônio com o Cromo Total

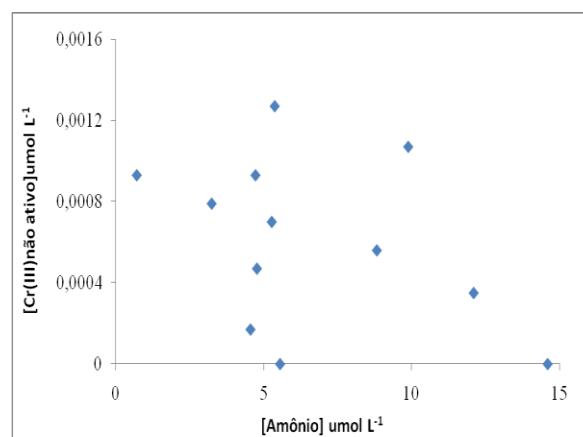


Figura 2.23 – Relação do amônio com Cr (III) não ativo

#### 2.8.4.4 Relação da Salinidade com Cromo Total e com o Cr (III) não ativo

Não é possível identificar nenhuma relação direta com a presença de metais e a salinidade. O que se evidencia é uma tendência do Cr (III) não ativo em aumentar sua concentração com o aumento da salinidade. Já a concentração de Cr Total não é possível fazer a mesma observação. Nas Figuras 2.24 e 2.25 está representada esta comparação.

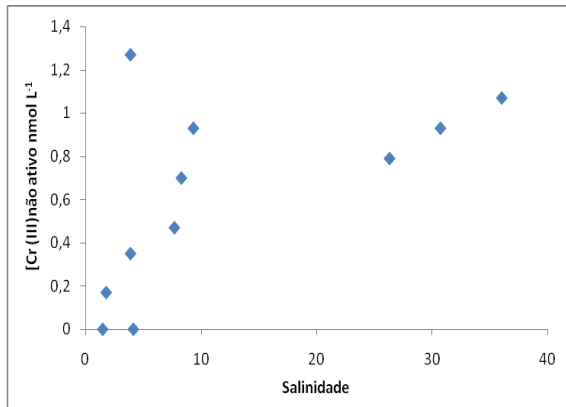


Figura 2.24 – Relação do Cr (III) não ativo com a salinidade

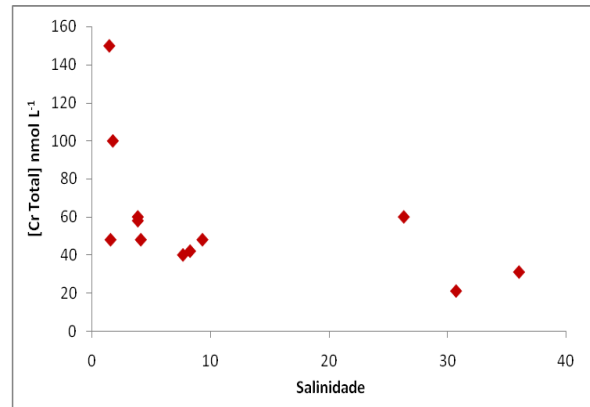


Figura 2.25 – Relação do Cromo Total com a salinidade

#### 2.8.4.5 O Cromo no Saco da Mangueira

De modo semelhante ao verificado para o estuário da Lagoa dos Patos, não foi evidenciada a presença de Cr (VI) nem Cr (III) ativo nos locais amostrados, somente pôde ser determinada a fração de Cr (III) não-lábil.

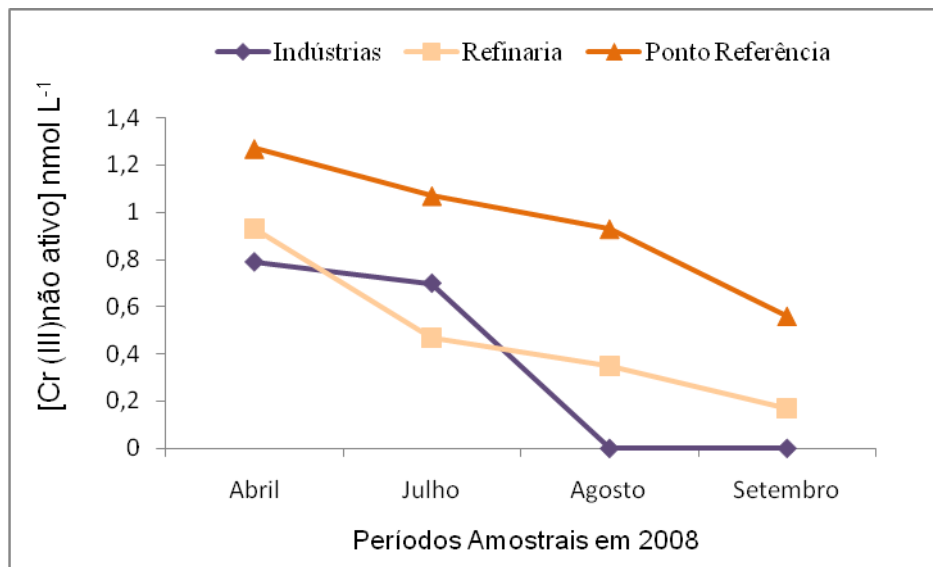


Figura 2.26 – Comparativo entre as três regiões do Saco da Mangueira na concentração de Cr (III) não ativo

No local escolhido como Ponto de Referência (PR) foram encontradas as maiores concentrações de cromo não-ativo (Figura 2.26) em todo período amostral. As áreas das Indústrias de Fertilizantes (IF) e da Refinaria de Petróleo (RE) apresentaram concentrações semelhantes. Excetuando para o último mês amostrado, as concentrações de cromo total (Tabela 2.9) são praticamente uniformes indicando, ao comparar com o perfil de concentração do cromo não-ativo, que a presença de maior concentração de matéria orgânica presente no PR pode estar fazendo com que o cromo trivalente seja complexado e permaneça em suspensão.

Por outro lado, a ausência de ligantes naturais em RE e IF levaria o Cr (III) a ser fortemente adsorvido pelo material em suspensão e sedimentar ou ser separado antes da determinação, fazendo com que o teor de cromo não-ativo em PR seja mais alto do que nos demais locais. Ao observar os teores de salinidade e mesmo Eh na Tabela 2.9 fica claro que as características físico-químicas das águas do PR são distintas dos dois outros pontos. Considerando que o PR está localizado muito próximo do deságüe do Riacho Verde no Saco da Mangueira, o local da amostragem fica sujeito a um aporte contínuo de água doce e suas características.

## 2.9 Conclusões

A revalidação analítica confirmou os parâmetros citados pela referência utilizada (Bussemart, 1992), embora tenham sido otimizados alguns parâmetros analíticos. Para água com salinidade ficou evidente que a abertura das amostras necessita ser realizada com irradiação ultravioleta durante 8 h., quando utilizada lâmpada de vapor de mercúrio de 100 W.

As concentrações de nutrientes nitrogenados e de cromo total estão na faixa considerada normal para estuários não contaminados, atendendo os valores estipulados pela legislação. Essas duas espécies estudadas, nitrogenados e cromo, não possuem relação direta, sendo independentes em suas formas disponíveis no ambiente. Assim, ficou evidenciado que o cromo não possui um comportamento nutriente-tipo. Também não ficou evidenciado que o cromo total e o Cr (III) não-ativo apresentem um comportamento conservativo.

O estudo revelou que o cromo no estuário se apresenta predominantemente na forma trivalente. Também ficou demonstrado que o metal encontra-se na forma não reativa, ou seja, o cromo trivalente está em uma forma não-lábil. Os resultados encontrados nesse trabalho fazem pensar que o cromo identificado ao longo do tempo em diversos estudos do Estuário da Lagoa dos Patos pode ter a mesma especiação química aqui apresentada. A não identificação de cromo hexavalente nas amostras analisadas indica que a população que utiliza a região estudada para lazer, ou para pesca de subsistência, não foi exposta à forma mais tóxica do cromo.

### **CAPÍTULO III**

#### **ANÁLISE DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO CROMO NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO DE RIO GRANDE/RS**

### 3.1 Introdução

A água é um excelente solvente e através do seu ciclo hidrológico permanece em contato com os constituintes do meio ambiente (ar e solo), dissolvendo muitos elementos e carreando outros em suspensão. Por outro lado, estima-se que cerca de quatro bilhões de metros cúbicos de contaminantes, provenientes principalmente de efluentes industriais, uso agrícola, dejetos domésticos e outros, atinjam o solo a cada ano e, conseqüentemente, a água (Freitas et al., 2002).

Os corpos hídricos quando utilizados como fonte de água potável devem atender aos padrões de potabilidade, os quais são definidos por um conjunto de parâmetros e padrões estabelecidos por normas e legislações sanitárias. A conceituação dada pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde (Brasil, 2008) para a água potável é “*toda água destinada para consumo humano cujos parâmetros microbiológicos, físicos, químicos e radioativos atendam ao padrão de potabilidade e que não ofereça riscos à saúde*”. Diversos fatores são preponderantes na qualidade da água potável como a concentração de coliformes, metais, agrotóxicos e nutrientes. Também estipula a concentração máxima permitida para Cromo Total na água potável em  $961 \text{ nmol L}^{-1}$ .

O acesso à água tratada, como parte do saneamento ambiental, está intimamente ligado às condições de saúde e higiene da população e conseqüentemente à possibilidade de desenvolvimento da sociedade. Por isso, seu controle de qualidade e a adoção contínua de um conjunto de ações pelos responsáveis dos sistemas de abastecimento da água, de modo a assegurar uma perfeita manutenção e distribuição. Logo, estudos aprofundados da qualidade hidroquímica das águas que chegam aos sistemas de abastecimento público devem ser incentivados sob pena de distribuir um produto cuja qualidade não atenda as especificações definidas pelos órgãos competentes.

O Canal São Gonçalo é a única saída natural das águas vindas da Lagoa Mirim. A principal atividade econômica da região da bacia da Lagoa Mirim é a cultura de arroz irrigado, na qual é intenso o uso de água, justamente nos meses de novembro a março que é um período com as menores precipitações, menores umidades e maiores taxas de evaporação. Neste período também é intenso o uso de agroquímicos. Segundo Garcia (1996), (apud Friedrich, 2004) através do uso de fertilizantes e pesticidas nas lavouras de arroz, pode haver transferência de metais para o solo, e conseqüentemente para água do lençol freático e ecossistemas adjacentes.

Segundo dados disponibilizados pela Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN, 2008), o município de Rio Grande possui uma estação de tratamento com capacidade para produzir  $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  de água tratada, abastecendo mais de 99% da população e o Distrito Industrial.

A água para o abastecimento público é captada no Canal São Gonçalo que, sob condições normais (sentido SO-NE) interliga as Lagoas dos Patos e Mirim, possui uma extensão de 62 km, sua largura varia de 200 a 300 m e sua profundidade média é de 6 m e seu principal efluente é o rio Piratini. O Canal São Gonçalo flui livremente, em quase 70% do tempo, no sentido da Lagoa Mirim para a Lagoa dos Patos (Rochedo, 2005).

A inversão do fluxo em decorrência de estiagem, que normalmente ocorre entre os meses de novembro e maio, permite a entrada da água do mar pela Barra de Rio Grande. Em consequência desse fenômeno, na década de 70 foi construída uma barragem eclusa no extremo do canal, próximo a Lagoa dos Patos com a finalidade de evitar a entrada de água de origem marinha na Lagoa Mirim permitindo o uso da água para irrigação e assegurando a qualidade as fontes para suprimento de água potável aos municípios do extremo sul do estado do Rio Grande do Sul.

Para o abastecimento público a água é captada no Canal São Gonçalo e é transportada por uma calha artificial até a estação de tratamento da CORSAN. O processo para o tratamento de água pode ser acompanhado pelo diagrama apresentado na Figura 3.1, na qual está representado o processo de tratamento: adição de sulfato de alumínio, cloração, fluoretação, filtração e bombeamento.

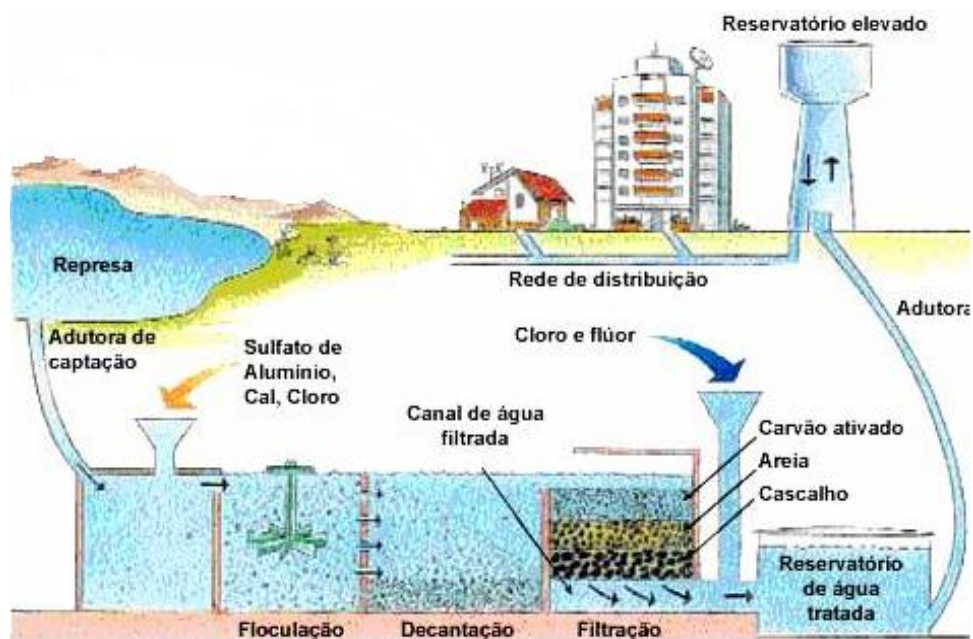


Figura 3.1 - Processo para o Tratamento de água desenvolvido na Companhia Riograndense de Saneamento

### 3.2 Materiais e métodos

As amostras foram coletadas na CORSAN (Figura 3.2) do município de Rio Grande/RS. Nos dias 31 de janeiro, 26 de fevereiro, 13 de março, 17 de abril, 19 de maio e 29 de setembro de 2008 foram realizadas as coletas em dois pontos: o primeiro correspondente à entrada da água na estação de tratamento, como mostrado na Figura 3.3; e o segundo após o tratamento finalizado, como mostrado na Figura 3.4. Foram verificados *in situ* pH, Eh, oxigênio dissolvido e temperatura da água, com os mesmos instrumentos citados no item 2.3. as soluções e os reagentes foram preparados conforme item 2.2.1.

As amostras para determinação do metal foram coletadas em pontos especialmente projetados para esse fim. Desse modo, as amostras puderam ser transferidas diretamente para frascos de polietileno de 250 mL devidamente descontaminados. Imediatamente após a coleta, as amostras eram levadas ao Laboratório de Hidroquímica para serem analisadas. A distância entre o Laboratório e a CORSAN pode ser percorrida em menos de 15 minutos.



Figura 3.2: Companhia Riograndense de Saneamento



Figura 3.3: Canal Adutor



Figura 3.4: Tanque contendo a água tratada



### 3.3 Otimização para determinação voltamétrica de amostras sem salinidade

Assim como realizado para água com salinidade, a água sem salinidade também passou por algumas otimizações. Para a abertura de amostras foram realizados testes no Ultravioleta e no Forno de Microondas.

#### 3.3.1 Preparo das amostras com irradiação ultravioleta

Os testes realizados procederam da seguinte maneira: em 5 ampolas de quartzo com tampa foram colocados 50 mL de amostra sem salinidade. Estas amostras foram irradiadas durante 1, 3, 4, 5, 7 e 8 horas. O objetivo foi verificar, além da eficiência desse procedimento de abertura, o tempo ideal de exposição a irradiação ultravioleta.

#### 3.3.2 Preparo das amostras com forno de microondas e peróxido de hidrogênio

Os testes realizados foram executados da seguinte maneira: em tubos de teflon foram colocados aproximadamente 60 mL de amostra, juntamente com peróxido de hidrogênio, as adições de peróxido de hidrogênio em cada tubo variaram em 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 mmol L<sup>-1</sup> de Peróxido de Hidrogênio 30%, após as amostras foram levadas ao Forno Microondas sob os mesmos parâmetros da Tabela 2.1.

#### 3.3.3 DTPA

O teste para a verificação desta estreita faixa de concentração do DTPA para a formação do complexo ativo do Cromo foi realizado utilizando os mesmos padrões analíticos propostos por Boussemart et al.(1992), no qual foi adicionado gradativamente o complexante. A variação ocorreu de 0, 25, 40, 75, 100 e 125 µL de DTPA 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.4 Determinação das amostras

Os procedimentos adotados para determinar as diferentes frações de cromo presente nas amostras seguem o apresentado no item 2.6.1 para a determinação de Cr (VI) e Cr (III) ativo; a fração de Cr (III) não-ativo segue o procedimento descrito em 2.6.2. com diferenças apenas no pH, que na água sem salinidade ficou estipulado em 6,2.

Os parâmetros voltamétricos utilizados para a determinação em água sem salinidade foram os mesmos apresentados para água salgada, já mostrados na Tabela 2.2. a representação esquemática da especiação do cromo pode ser vista na Figura 2.2.

### 3.5. Resultados

#### 3.5.1 Preparo das amostras

Um fato significativo durante a determinação de Cr em amostras ambientais é a interferência causada pela presença de substâncias húmicas (SH) na amostra, tais como ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF), principalmente em águas doces que apresentam maior concentração de matéria orgânica do que águas com salinidade. A presença de AF e AH nas amostras, em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , muitas vezes causam uma diminuição ou até o desaparecimento do sinal para cromo nas determinações voltamétricas (Boussemart et al., 1992; Grabarczyk, 2008).

Os testes para abertura de amostra sem salinidade estão expressas nas Figuras 3.5, 3.6, 3.7.

##### 3.5.1.1 Preparo das amostras utilizando irradiação ultravioleta

Na Figura 3.5 é mostrada uma amostra sem salinidade, analisada por voltametria, que passou por irradiação ultravioleta com sucessivas adições de padrão cromato de potássio  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A abertura não foi eficiente, já que não houve formação de pico. Com a variação do tempo de irradiação em 1, 3,5 e 8 horas, o pico permaneceu sem modificações, possivelmente pela grande concentração de matéria orgânica presente nas águas doces (Connel, 1997) fazendo com que a abertura não fosse completa.

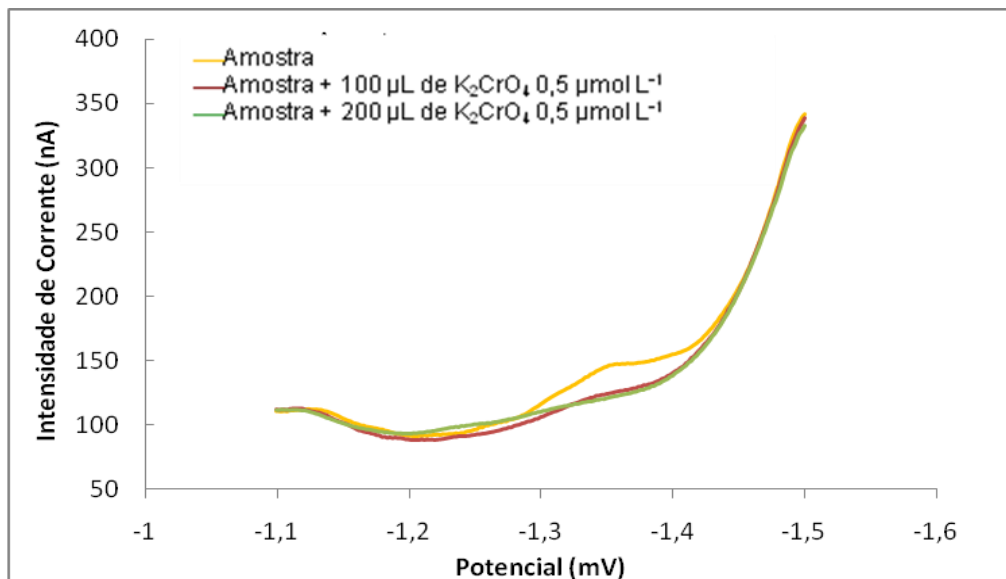


Figura 3.5: Polarograma de Amostra sem salinidade com abertura realizada no Ultravioleta

### 3.5.1.2 Abertura de amostra com forno microondas e peróxido de hidrogênio

Foi realizada uma variação na concentração de peróxido de hidrogênio até que pudesse haver a formação do pico. No entanto, é uma estreita faixa de concentração, como pode ser visto quando a adição é de  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  já é descaracterizado o pico, sendo formado somente o pico para o peróxido de hidrogênio. Logo, a concentração a ser adicionada para 50 mL de amostra é de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ .

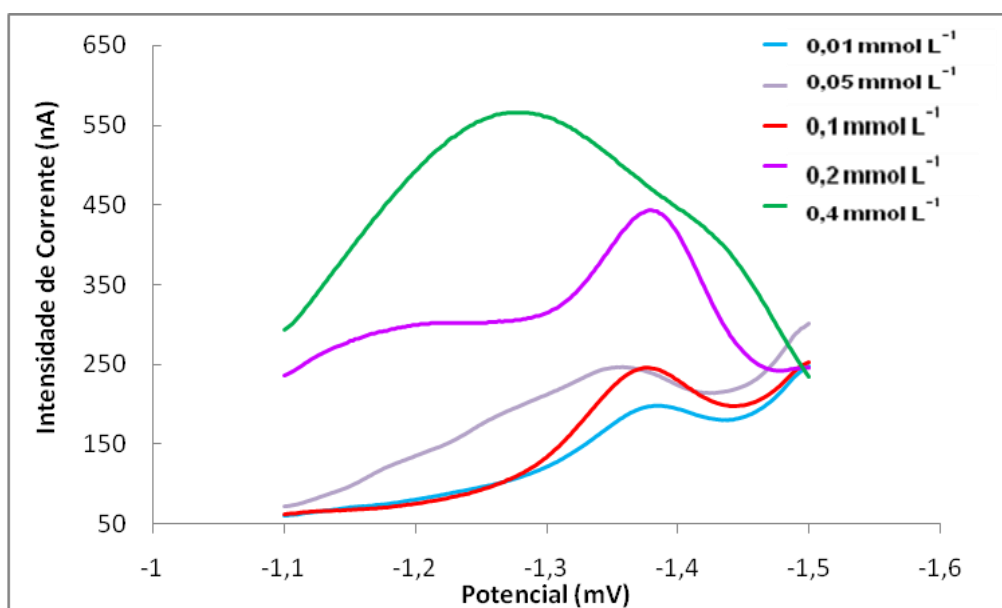


Figura 3.6 - Concentração de Peróxido de Hidrogênio a ser adicionado a 9 mL de amostra para na abertura em Forno Microondas

Na Figura 3.7, a seguir é apresentado um polarograma de amostra de água sem salinidade com abertura realizada com Forno de Microondas e Peróxido de Hidrogênio com duas adições de padrão, confirmando a eficiência da abertura de amostra.

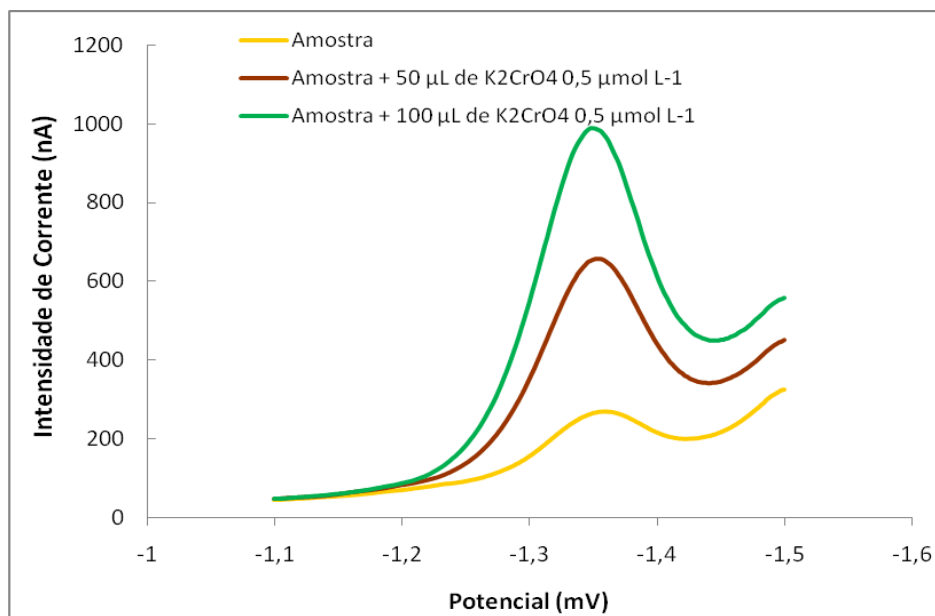


Figura 3.7 - Abertura de amostra da Corsan realizada com Forno Microondas e Peróxido de Hidrogênio

### 3.5.2 DTPA

Na seqüência de adições de DTPA de 25, 40, 75, 100 e 125 µL, percebe-se um intervalo ideal para a complexação Cr-DTPA em água doce que é de 75 µL. Percebe-se que após a adição de 100 µL há decaimento do sinal analítico possivelmente ocasionado pela formação do complexo que não gera sinal analítico.

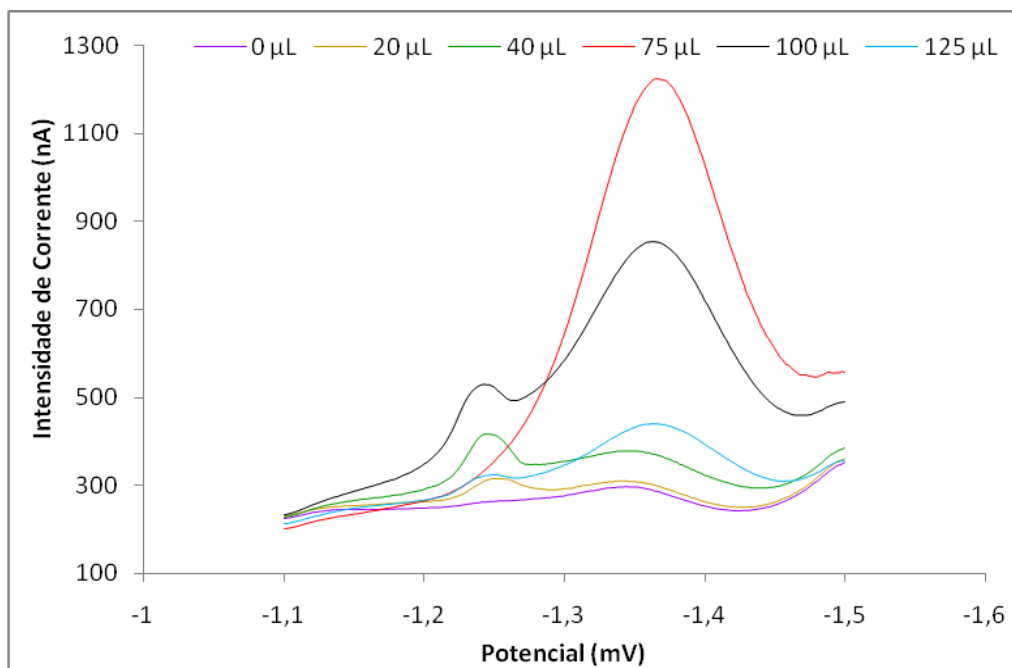


Figura 3.8 - Determinação de DTPA a ser adicionado na célula voltamétrica para determinação de cromo em água doce

### 3.5.3 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos determinados nas amostras e as concentrações de Cromo podem ser visualizados a seguir na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Parâmetros físico-químicos e concentrações de Cromo na água de abastecimento da Cidade de Rio Grande/RS

<i>Áreas de Estudo</i>	<b>ÁGUA BRUTA</b>						<b>ÁGUA TRATADA</b>					
	<i>Meses Amostrais</i>	Jan/08	Fev/08	Mar/08	Abr/08	Mai/08	Set/08	Jan/08	Fev/08	Mar/08	Abr/08	Mai/08
<i>pH</i>	7,5	7,6	6,8	6,6	7,6	7,0	<b>6,8</b>	<b>6,5</b>	<b>5,5</b>	<b>5,3</b>	<b>6,7</b>	<b>6,5</b>
<i>Eh (mV)</i>	297	189	388	180	240	486	<b>730</b>	<b>689</b>	<b>766</b>	<b>789</b>	<b>814</b>	<b>710</b>
<i>Saturação (%)</i>	80	89	70	89	69	70	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>99</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<i>O<sub>2</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</i>	8,0	8,5	7,0	7,5	6,2	7,0	<b>9,8</b>	<b>9,9</b>	<b>9,9</b>	<b>9,6</b>	<b>9,2</b>	<b>9,5</b>
<i>Temperatura (°C)</i>	25,1	34	24,1	19,3	22	25	<b>27,2</b>	<b>34</b>	<b>24</b>	<b>21</b>	<b>25</b>	<b>23</b>
<i>Cr (VI) (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<i>Cr (III) ativo (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>	<b>ND</b>
<i>Cr(III) não ativo (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	29,2	28,4	12,5	25,4	41,5	38,4	<b>13,8</b>	<b>13,0</b>	<b>11,5</b>	<b>15,4</b>	<b>5,0</b>	<b>14,2</b>
<i>Cr Total (nmol L<sup>-1</sup>)</i>	73,0	71,0	38,5	61,5	65,4	44,2	<b>60,0</b>	<b>14,2</b>	<b>18,1</b>	<b>38,5</b>	<b>17,7</b>	<b>38,5</b>

ND = Não Detectado (&lt;LD)

LD = 0,01 nmol L<sup>-1</sup>

De acordo com a Tabela 3.1 podemos perceber o pH da água bruta com média 7,15, estando dentro do esperado, pois é recomendado pela Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004) que para a água de abastecimento receber a etapa de cloração, o pH deve estar menor do que 8,0 e também pela própria origem da água natural que vem pelo Canal São Gonçalo que é normal apresentar um pH neutro. No entanto, quando verificada a água tratada, a média encontrada para o pH foi 6,0 um pH mais baixo, o que está dentro do estipulado pelo mesmo órgão citado anteriormente, pois para a distribuição à comunidade o pH deve estar entre de 6,0 e 9,5.

O oxigênio dissolvido obteve uma média de  $7,1 \text{ mg L}^{-1}$  para a água bruta, bem menor do que o verificado para a água pronta para a distribuição que apresentou uma média de  $9,6 \text{ mg L}^{-1}$  esse valor está dentro do estipulado pelo CONAMA (2005), que proíbe uma concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido menor do que  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Na água bruta, o oxigênio dissolvido é bastante alto, evidenciado pela saturação, em função das águas da Lagoa Mirim serem saturadas com oxigênio, como já apontado por Friendrich (2004). Também durante o transporte pelo canal São Gonçalo a condição de plena oxigenação é mantida, evidenciando a boa qualidade da água utilizada para abastecer o município.

O Eh, tanto para água bruta quanto para água tratada, manteve-se sempre alto, no entanto na água tratada seu nível foi muito maior, já que na água tratada o nível de espécies redutoras é bem menor que no ambiente livre de tratamento.

Nas amostras analisadas não ocorreram formas do Cromo lábil, seja na forma de Cr (VI) ou de Cr (III) ativo. Nas frações de cromo foi verificada somente a existência de Cr (III) não-ativo. A presença somente dessa espécie demonstra que o cromo está presente na forma trivalente, significativamente menos tóxica do que a hexavalente, e que o íon encontrava-se complexado à matéria orgânica naturalmente presente na água superficial.

Assim, embora haja presença de cromo na forma dissolvida, seu potencial tóxico torna-se muito baixo. Esse comportamento também foi observado por Li e Xue, (2001) que em 16 amostras analisadas somente em 30% foi identificada a presença de Cr (VI) e em 30% a presença de Cr (III) ativo. Os resultados também demonstram que o tratamento causa uma redução do teor de cromo dissolvido.

Esse comportamento já foi identificado em estudo anterior (Primel et al., 2008) em que para o mesmo local de coleta, quando analisado o teor de metal total. Naquele estudo, o cromo juntamente com o ferro, manganês e alumínio tem suas concentrações reduzidas em torno de 90% após o tratamento. Foi apontada como principal causa para redução na concentração do metal a separação durante a etapa de floculação e a co-precipitação.

### 3.5.4 O Cromo na água de abastecimento

Embora não tenha sido identificada a presença de Cr (III) ativo nem Cr (VI), o Cr (III) não-ativo não corresponde a todo cromo existente em solução, já que existe a parcela de cromo no material em suspensão.

Na Figura 3.9 está representada a relação entre o Cr (III) não-ativo e o cromo total. As razões calculadas para a água bruta e tratada estão mostradas na Figura 3.9.

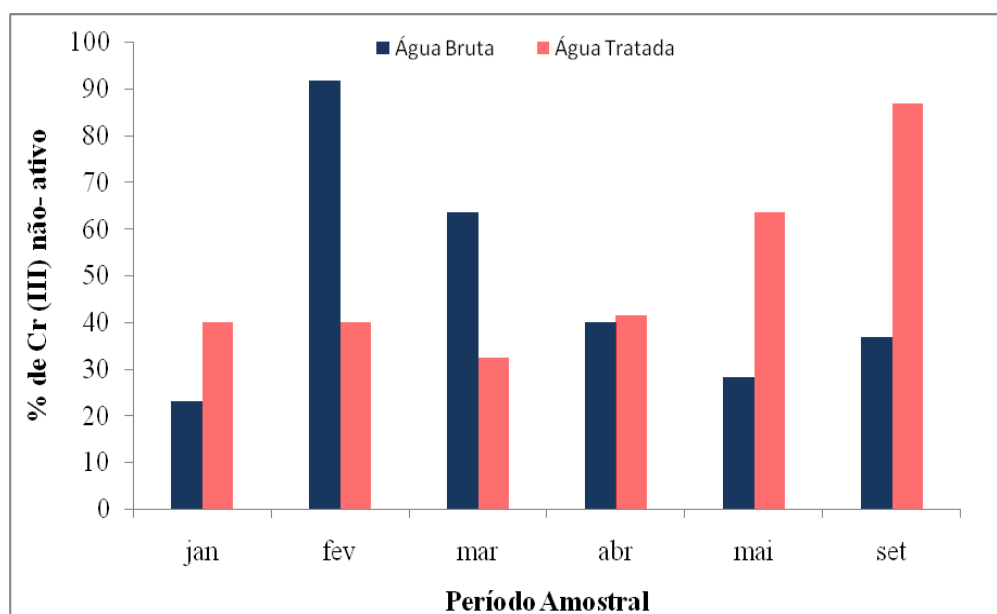


Figura 3.9 – Porcentagem de Cr (III) não ativo nas águas bruta e tratada

O tratamento de água é bastante eficiente para remover material em suspensão, principalmente partículas mais grosseiras. Partindo dessa premissa seria plausível supor que após o tratamento da água a razão de Cr (III) não-ativo viesse a aumentar muito. Isso não foi verificado pelos resultados e pode ser devido à grande capacidade que o Cr (III) apresenta de ser adsorvido por superfícies. Assim, a separação do material em suspensão acarretaria remoção de cromo dissolvido, tendo como resultado a redução proporcional das duas concentrações e manutenção da razão do Cr (III) não-ativo.

A Figura 3.10 mostra a eficiência do processo da estação de tratamento de água considerando a remoção do cromo. Na etapa de floculação ocorre remoção de metais dissolvidos, por sua adsorção aos flocos formados, e do material em suspensão, pelo arraste com os flocos. A remoção média do cromo pelo tratamento foi de 50%, tanto para o cromo total como para o Cr (III) não ativo.



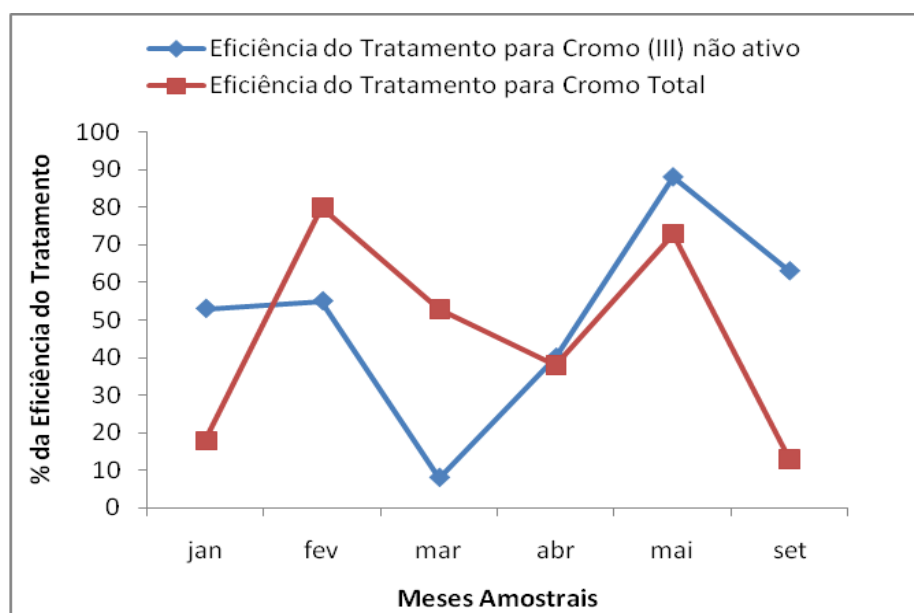


Figura 3.10 - Eficiência do Tratamento da Estação de Tratamento na remoção de Cromo Total e de Cr (III) não ativo

Na Tabela 3.2 são apresentados os teores de cromo total encontrados em estudos pretéritos na área estudada, bem como os valores máximos estabelecidos pela legislação brasileira.

Tabela 3.2 - Média das concentrações de Cromo Total para água bruta e tratada em alguns estudos e nos órgãos de fiscalização. Entre parênteses estão os valores máximos e mínimos

	<b>Cromo Total (nmol L<sup>-1</sup>) em Água Bruta</b>	<b>Cromo Total (nmol L<sup>-1</sup>) em Água Tratada</b>
Primel et. al. (2008)	66,2 (17,0-92,0)	5 (1,9-11,5)
Friedrich (2004)	20,6	-----
Este Estudo	59 (31-73)	31,1 (14,2-60,0)
CONAMA (2005)	961	-----
Ministério da Saúde (2004)	-----	961

As concentrações de cromo total nas amostras de água bruta são comparáveis aos teores encontrados por Primel et al.(2008) e significativamente diferentes dos apresentados por Friedrich (2004). A semelhança de resultados entre esse estudo e o de Primel (2008) deve-

se às condições similares de coleta, enquanto os dados reportados por Friedrich (2002) referem-se a campanhas de amostragem realizadas na Lagoa Mirim e ao longo do Canal São Gonçalo a água poderia estar sujeita à contaminação antrópica. A principal diferença está nas concentrações de cromo total para a água tratada, considerando esse estudo e os dados apresentados por Primel (2008). Foram buscadas informações sobre possíveis alterações no processo de tratamento da água que justificassem essa alteração, porém não foram identificadas mudanças operacionais significativas.

### 3.6 Conclusões

Os testes demonstraram que a abertura de amostras de água com salinidade zero para determinar a fração de Cr (III) não-ativo deve ser ajustada conforme a natureza da amostra.

Os melhores resultados foram obtidos para abertura assistida por microondas em presença de concentração adequada de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). A definição da concentração demonstrou ser um fator crítico, pois se o peróxido de hidrogênio estiver em concentração insuficiente, a concentração de matéria orgânica existente nas amostras sem salinidade, impede a complexação do Cr com DTPA e, conseqüentemente, não ocorre o sinal analítico. Se a concentração do peróxido de hidrogênio for muito alta ocorre um “*alargamento*” do pico e a altura deixa de ser proporcional à concentração do analito.

Durante o tratamento para tornar a água própria para consumo adotado pela Estação de Tratamento da CORSAN Rio Grande ocorre a eliminação de aproximadamente 50% do cromo total e do Cr (III) não-ativo presente na água, sem que ocorra alteração na proporção do Cr (III) não-ativo para o cromo total em função do tratamento.

Por não apresentar as formas tóxicas do cromo, a água de abastecimento de Rio Grande pode ser considerada própria para o consumo. Somente foi identificada a forma complexada, e mesmo assim, em concentrações bastante baixas. Visto isto, quando enfocando o metal cromo, a água que abastece a população da cidade de Rio Grande não apresenta riscos potenciais para quem a utiliza.

**CAPÍTULO IV**  
**CONCLUSÕES DO TRABALHO**

#### 4.1 Conclusões do Trabalho

A presença de matéria orgânica nas amostras de água com salinidade zero impõe um processo de abertura diferente daquela usada para amostra com salinidade, quando analisadas por voltametria. Os resultados demonstraram a necessidade de que as amostras com salinidade zero sejam abertas na presença de peróxido de hidrogênio utilizando Forno de Microondas. No entanto, para as amostras de água com salinidade, a irradiação com ultravioleta durante oito horas foi eficiente para assegurar a abertura. De modo semelhante, a concentração de DTPA também teve que ser ajustada para cada matriz. Uma vez que a água doce contém menor concentração de íons, foi usada menor quantidade de DTPA, ficando estimada em 75  $\mu\text{L}$  de DTPA 0,25 mol  $\text{L}^{-1}$ ; para a análise de água salgada foi necessária a adição de 100  $\mu\text{L}$  de DTPA 0,25 mol  $\text{L}^{-1}$ .

A revalidação do método foi completamente coerente com a literatura, atingindo Limite de Detecção de 0,1 nmol  $\text{L}^{-1}$  e recuperação média de 105%.

Os resultados de cromo total desse estudo concordam com os dados pretéritos da Complexo Portuário, não tendo sido encontrados valores acima ou mesmo próximos aos limites definidos pela legislação brasileira. É importante enfatizar que o cromo dissolvido encontrou-se na forma trivalente e complexado por ligantes naturais.

Na região do Saco da Mangueira foi observada uma relativa homogeneidade entre as concentrações de nitrogenados e de cromo. O local previamente definido como ponto de controle, por estar geograficamente afastado de aporte antropogênico revelou concentrações de mesma ordem de grandeza, ou mesmo superior, a dos locais situados próximos a áreas industriais. Por essa razão, é possível assumir que a presença de cromo é fundamentalmente de origem natural.

O processo de tratamento adotado pela CORSAN, Rio Grande, causa uma redução média de 50% na concentração de cromo, seja total ou não-reativo, presente na água de abastecimento comparada à água natural. As concentrações determinadas estão abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira. Além disso, não foram identificadas formas lábeis de cromo (Cr (VI) e Cr(III) ativo) na fração dissolvida indicando que a água distribuída não apresenta as formas tóxicas daquele metal.

O estudo propôs a especiação química do cromo, o que foi executado após a revalidação do método analítico, evidenciando a ausência das frações de cromo potencialmente tóxicas, estando o metal em sua forma complexada.

Embora não fique evidente o aporte antropogênico no Saco da Mangueira e na Água de Abastecimento, somente com um estudo dos níveis de *background* haverá a confirmação dessa hipótese. Já que a elaboração de diagnósticos sobre a contaminação por metais nos cursos d'água envolve uma estimativa do nível basal destes elementos, o que corresponde a sua abundância normal nos níveis naturais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Disponível em: <www.chemkyes.com.br>. Acessado em: 10 maio 2008.

ALMEIDA, M. T.; BAUMGARTEN, M.G.Z.; RODRIGUES, R. M. **Identificação das Possíveis Fontes de contaminação das águas que margeiam a cidade do Rio Grande-RS**. Rio Grande: Ed. Furg, 1993.

ALONSO, M. L. et al. Toxic and essential metals in liver, kidney and muscle of pigs at slaughter in Galicia, north-west Spain. **Food Additives e Contaminants**, v. 24, n. 9, p. 943 – 954, 2007.

AMANY E., et al. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 216–228, 2007.

ARFSTEN, D. P. et al. Chromium. In: IMMUNOTOXICOLOGY OF ENVIRONMENTAL AND OCCUPATIONAL METALS, 1998, Londres. Anais: Londres:Taylor e Francis, 1998. p. 63-92.

BARAJ, B.; NIENCHESKI, L. F.; CORRADI, C. Trace Metal Content Trend Of Mussel Perna Perna (Linnaeus, 1758) From The Atlantic Coast Of Southern Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 145, p. 205–214, 2003.

BARBOSA, F. G. **Estudo das variações espaciais e temporais de nutrientes dissolvidos e metais traço na área portuária da cidade de Rio Grande-RS (Estuário da Lagoa dos Patos-RS)**. 2006. Tese (Mestrado em Oceanografia Química, Física e Biológica). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2006.

BATLEY, G. E. **Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems**. Boca Raton: CRC Press, 1989. 350 p.

BAUMGARTEN, M. G. et al. **Contaminação Química das águas receptores do principal efluente doméstico da cidade do Rio Grande (RS)**. Rio Grande: Atlântica, 1998. p. 35.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; NIENCHESKI, L. F. H. O Estuário da Laguna dos Patos: variação de alguns parâmetros físico-químicos da água e metais associados ao material em suspensão. **Ciência e Cultura**, v. 42, n. 5/6, p. 390-396, 1990.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química**. Rio Grande: Editora da Furg, 1996.

BAUMGARTEN, M. G.; NIENCHESKI, L. F. A coluna sedimentar como reservatório e fonte de nutrientes em enseadas estuarinas - Lagoa dos Patos. In: VII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE SEDIMENTOS. Anais, 2006.

BAUMGARTEN, M. G.; NIENCHESKI, L. F. **Avaliação da Qualidade Hidroquímica da área portuária da cidade do Rio Grande**. Rio Grande: Editora da Furg, 1998.

BAUMGARTEN, M. G.; NIENCHESKI, L. F.; KUROSHIMA, K. N. **Qualidade das águas estuarinas que margeiam o município do Rio grande do Rio Grande (RS, Brasil):** Nutrientes e detergentes dissolvidos. Rio Grande: Atlântica, v. 17, 1995. p. 17.

BAUMGARTEN, M.G.Z., POZZA, S.A. **Qualidade de águas:** Descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio Grande: Ed. FURG, 2001. 166 p.

BEZERRA, M. A. et al. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 985–991, 2007.

BLAS, O. J. et al. Chromium Speciation in Water by Sorption on Calcite and Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 15. p. 2091–2101, 2007.

BLASCO, J; SAENZ U.V.; GOMEZ-PARRA; A. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from southwest of the Iberian Peninsula. **Science Total Environment**, n.247 p.189–199, 2000.

BOLZAN, R. C., et al., Chromium determination in pharmaceutical grade barium sulfate by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction. **Talanta** v. 74, p.119–124, 2007.

BOTTÉ, S.; FREIJE E. R., MARCOVECCHIO E. Dissolved Heavy Metal (Cd, Pb, Cr, Ni) Concentrations in Surface Water and Porewater from Bahía Blanca Estuary Tidal Flats **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, p. 415-421, 2007.

BOUSSEMARY, M. et al. The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 262, p. 103-115, 1992.

BRASIL. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 mar. 2004. Disponível em: <[www.legis.anvisa.gov.br](http://www.legis.anvisa.gov.br)>. Acessado em: 15 abril 2008.

BRASIL. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <[www.mma.gov.br/conama](http://www.mma.gov.br/conama)>. Acesso em: 22 set. 2008.

CABRERA, L. C. **Formas de enxofre na coluna d'água e sedimentar numa enseada rasa do estuário da Lagoa dos Patos.** 2005. Tese (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

CASTELLO, J. P. La ecología de los consumidores del estuario da Lagoa dos Patos, Brazil. In: Yanes-Arancibia, A.(ed). **Fish Community Ecology in Estuaries and Coastal lagoons: Towards an Ecosystem Integration.** Mexico: Dr (R) Unam Press, 1985. p. 383-406.



CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. Use of UV radiation for sample pretreatment in inorganic analysis. **Química Nova**, v.26, n.6, p. 913-921, 2003.

CHAN, K.C. et al. High-throughput determination of seven trace elements in food samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Journal of AOAC International**. v. 89, n. 2, p.469-479, 2006.

CHEN, W. et al. Automation of liquid-liquid extraction-espectrophotometry using prolonged pseudo-liquids drops and handheld CCD for speciation of Cr (VI) and Cr(III) in water samples. **Analytical Sciences**, v. 21, p. 1189-1193, 2005.

CHEN, Z.; MEGHARAJ M.; NAIDU, R. Removal of interferences in the speciation of chromium using an octopole reaction system in ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta**, v.73, p. 948-952, 2007.

CIESLAK-GOLONDA, M. Toxic end mutagenic effects of chromium (VI). A Review. **Polyhedron**, v. 15, p. 3667-3689, 1996.

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. Reino Unido: Clarendon Press, 1997. 161 p.

COMPANHIA RIOGRANDENSE DE SANEAMENTO. Disponível em: <[www.corsan.com.br](http://www.corsan.com.br)>. Acesso em: 30 ago. 2008.

CONCEIÇÃO, C. C. S. A. **Utilização de radiação de microondas na determinação de metais pesados em águas e amostras biológicas por voltametria de redissolução anódica**. 1990. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

CONNEL, D. W. **Basic Concepts of Environmental Chemistry**. New York: Lewis Publishers, 1997, 506 p.

CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C.S.; OLIVEIRA, P.V. Espectrometria de Absorção Atômica Multielementar: Desafios e Perspectivas. **Revista Analytica n.5**. Junho/Julho. 2003.

CRANSTON, R. E.; MURRAY, J. W. Determination of chromium species in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 99, p. 275-282, 1989.

EL-SHAHAWI, M. S. O. et al. Chemical speciation of chromium(III,VI) employing extractive spectrophotometry and tetraphenylarsonium chloride or tetraphenylphosphonium bromide as ion-pair reagent. **Analytica Chimica Acta**, v. 534, n. 2, p. 319-326, 2005.

EWING, G. W.; **Métodos Instrumentais de Análise Química**- Ed. Edgard Blucher L.T.D.A. 1989. 5ª reimpressão.

FELCMAN, J.; **Elementos Químicos Importantes para a Vida: I Cromo**. São Paulo: Rebizzi, 2001.

FERREIRA, A. D. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 572-578, 2002.

FRANCISCATO, C. A. **Distribuição de alguns metais traço no Saco da Mangueira, RS: Influência da área urbana e importância da matéria orgânica.** 1994. Tese (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais)- Universidade de São Carlos, São Carlos, 1994.

FREITAS, V. P. S.; BRÍGIDO, B. M.; BADOLATO, M. C. Padrão físico-químico da água de abastecimento público da região de Campinas. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 61, n. 1, p. 51-58, 2002.

FRIEDRICH, A. C. **Hidroquímica da Lagoa Mirim-RS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (Rio Grande do Sul). Portaria SSMA n. 7. Norma Técnica 003/95, de 24 de maio de 1995. Enquadramento dos recursos aquáticos da parte sul do estuário da Lagoa dos Patos. **Diário Oficial da União**, Porto Alegre, 24 maio 1995.

GIL, R.A. et al. On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, n. 4, p. 531-535, 2005.

GIUSTI L.; TAYLOR, A. Natural and anthropogenic contamination of the Fratta-Gorzone river (Veneto, Italy). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 134, p. 211-231, 2007.

GOLIMOWSKI, J.; VALENTA, P.; NÜRNBERG, H. W. Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 322, n. 3, p. 315-322, 1985.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 111- 133, 1996.

GRABARCZYK, M. A catalytic adsorptive stripping voltammetric procedure for trace determination of Cr(VI) in natural samples containing high concentrations of humic substances. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** v. 390, p. 979–986, 2008.

GRASSI, M. T.; SHI, B.; ALLEN, H. E. Partition of copper between dissolved and particulate phases using aluminum oxide as an aquatic model phase: effects of pH, solids and organic matter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 5, p. 516-524, 2000.

GUO, L. et al. Effect of dissolved organic matter on the uptake of trace metals by American oysters. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 885-893, 2001.

HARMENS, H. et al. Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. **Atmospheric Environment** v. 41, p. 6673–6687, 2007.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **DOQ-CGCRE-008. Revisão 01: ORIENTAÇÕES SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS.** 2003.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. 2008. Disponível em: <[www.iupac.org](http://www.iupac.org)>. Acesso em: 13 set. 2008.

KACZYNSKI, S. E.; KIEBER, R. J. Aqueous trivalent chromium photoproduction in natural waters. **Environmental Science Technology**, v. 27, p. 1572-1576, 1993.

KOTAS, J.; STASICKA, Z.. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 263-283, 2000.

KRISHNA, M.V.B. et al. Speciation of Cr (III) and Cr (VI) in waters using immobilized moss and determination by ICP-MS and FAAS. **Talanta**, v. 65, n. 1, p. 135-143, 2005.

KUBAN, P.; GUCHARDI, R.; HAUSER, P. C. Trace-metal analysis with separation methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 192-198, 2005.

LI, Y.; XUE, H. Determination of Cr (III) and Cr (VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 448, p. 121-134, 2001.

LINDEMANN M.D. Organic chromium – the missing link in farm animal nutrition? **Feeding Times**, v. 1, n. 3, p. 8-16, 1996.

Malgorzata, G.; Mieczyslaw, K. Katarzyna, T. Extraction and determination of hexavalent chromium in soil samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 386, p. 357-362, 2006.

MASSCHELEYN, P. H. et al. Chromium redox chemistry in Lower Mississippi Valley bottomland hardwood wetland. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 1217-1226, 1992.

MENEGÁRIO, A. A.; SMICHOWSKI, P.; POLLA, G. On-line preconcentration and speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) using baker's yeast cells immobilised on controlled pore glass. **Analytica Chimica Acta**, v. 546, p. 244-250, 2005.

MESSERSCHMIDT, I. **Metodologia para Análise e Especificação de Cromo em Águas de Curitume**. 1991. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 1991.

MIDUGNO, R. et. al. Utilização De Solos Locais Para Tratamento De Efluentes Do Refino De Petróleo Contendo Metais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1215-1217, 2007.

MILANI, I. C. **Determinação Polarográfica de metais em ambientes do sistema Patos-Mirim**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2004.

MINAMI, T.; SOHRIN, Y; UEDA, L. Determination of Chromium, Copper and Lead in River Water by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Terbium Hydroxide. **Analytical Science**, v. 21, 1519-1521, 2005.

NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL. Declaração Universal dos Direitos da água. Disponível em: <[www.onu-brasil.org.br](http://www.onu-brasil.org.br)>. Acesso em: 30 out. 2008.

NAKAYAMA, E. et al. T. Effect of naturally occurring organic materials on the complex formation of chromium (III). **Analytica Chimica Acta**, v. 130, p. 289-294, 1981.

NEVES, M. F. **Determinação de metais em amostras de água de Goiânia e Anápolis (GO) por voltametria de redissolução anódica**. 1994. Tese (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 1994.

NIENCHESKI L. F.; BAUMGARTEN, M. G. Distribution of particulation trace metal in the part of the Patos Lagoon Estuary. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 515-520, 2000.

NIENCHESKI, L. F. H.; BAUMGARTEN, M. G. Z. **Estudo do Impacto Ambiental no Porto de Rio Grande-RS. Relatório Final: Hidroquímica**. 1997.

NIENCHESKI, L.F.; BAUMGARTEN, M.G. Water Quality in Mangueira Bay: Antropic and Natural Contamination. **Journal of Coastal Research**. v. 47, p. 56-91, 2007.

PARODI, B.N. et al. Application of biological substrates to the speciation analysis of Cr (III) and Cr (VI). Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy, v. 26, n. 3, p. 102-109, 2005.

PECHOVA. A.; PAVLATA, L. Chromium as an essential nutrient: a review. **Veterinarni Medicina**, v. 52, n. 1, p. 1-18, 2007.

PORTO DO RIO GRANDE. Disponível em: <[www.portodoriogrande.com.br](http://www.portodoriogrande.com.br)>. Acesso em: 15 set. 2007.

PRASAD, K. et al. Sequential preconcentrative separation of Cr(VI) and Cr(III) species from tannery effluents and subsequent determination by flame AAS. **Atomic spectroscopy**, v. 26, n. 5, p. 173-181, 2005.

PRIMEL, E. G. et al. A preliminary study of the pesticides and metals occurrence in surface and drinking waters in the Rio Grande City, RS, Brazil. Artigo submetido. 2008.

RAHMAN, G. M. M. et al. Determination of hexavalent chromium by using speciated isotope-dilution mass spectrometry after microwave speciated extraction of environmental and other solid materials. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 382, p. 1111-1120, 2005.

RAI, D.; EARY, L. E.; ZACHARA, J. M. Environmental chemistry of chromium. **Science of Total Environment**. v. 86, p. 15-23, 1989.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RICHTER, P. et al. Total element concentration and chemical fractionation in airborne particulate matter from Santiago, Chile. **Atmospheric Environment** v. 41, p.6729–6738, 2007.

ROCHEDO, P. R. C. Transposição do canal são Gonçalo. Artigo Publicado no Diário Popular em 14/10/2005.

RODRIGUES, M. L. K. **Origem, distribuição e mobilidade de metais pesados em ambiente fluvial impactado por curtumes**. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

ROMANUS, A.; MÜLLER, H.; KIRSCH, D. Application of adsorptive stripping voltammetry (AdSV) for the analysis of trace metals in brine. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**. v. 340, n. 6, p. 363-370, 1991.

RUPP, E. B.; ZUMAN, P. Polarographic determination of some pesticides. Application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural Food Chemistry**. v. 40, p. 2016, 1992.

SAFAVI A., MALEKI N., SHAHBAAZI. H.R. Indirect determination of hexavalent chromium ion in complex matrices by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode. *Talanta* 68, p. 1113–1119, 2006.

SANDER, S.; KOSCHINSKY, A., Onboard-ship redox speciation of chromium in diffuse hydrothermal fluids from the North Fiji Basin. **Marine Chemistry**. n. 71, p. 83-102, 2000.

SANDER, S; NAVRÁTIL, T; NOVOTNY, L. Study of the Complexation, Adsorption and Electrode Reaction Mechanisms of Chromium(VI) and (III) with DTPA Under Adsorptive Stripping Voltammetric Conditions. **Electroanalysis**, v. 15, n. 19. p. 1513-1521, 2003.

SANTOS, E. D. et al. **Poluição orgânica e condições sanitárias das águas próximas a cidade do Rio Grande-RS, Brasil (Verão de 1996)**. Rio Grande: Atlântica, 1997.

SANTOS, L. C. Problemas socioambientais: Impactos da Industrialização. Segunda-feira, 29 de Dezembro de 2008. Disponível em <http://proea-prg.blogspot.com/2008/12/problemas-socioambientais-impactos-da.html>

SCANAR J., MILACIC, R., SEBY, F., DONARD, O.F.X., **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 20, p. 871-881, 2005.

SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C.; CASTELLO, J. P. **Os ecossistemas costeiros e marinhos do extremo sul do Brasil**. Rio Grande do Sul: Editora Ecoscientia, 1998.

SHARMA, K.R., GOEL, A. Development of a Cr (III)-specific potentiometric sensor using Aurin tricarboxylic acid modified silica. **Analytica Chimica Acta** v. 534, p.137-142, 2005.

SHI, B. et al. Modeling copper partitioning in surface waters. **Water Research** v. 32, p. 3756-3764, 1998.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. **Cadernos de Referência Ambiental: Ecotoxicologia do cromo e seus compostos.** v. 5, 2001.

SODRÉ, F. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação de cobre. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 695-700, 2004.

SUMIDA, T. et al. On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 68, n. 2, p. 388- 393, 2005.

TORRANCE K.; GATFORD, C. Determination of soluble chromium in simulated PWR coolant by differential-pulse adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 34, n. 93, p. 939-944, 1987.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE. Meteorologia. Disponível em: <[www.meteorologia.furg.br](http://www.meteorologia.furg.br)>. Acesso em: 31 ago. 2008.

VAN DEN BERG, C. M. G. **Chemical Oceanography.** London: Academic Press, 1988.

VAZ, A. C.; MOLLER, J. R.; ALMEIDA, T. **Análise Quantitativa da descarga dos rios afluentes da Lagoa dos Patos.** Rio Grande: Atlântica, 2006. cap. 1, p. 13- 23.

WANG, J. **Princeton Applied Research: Electrochemical Instruments Division.** 1985.

WINDOM, H. L.; NIENCHESKI, L. F; SMITH, R. Distribution of Particulate Trace Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 2, p. 96-102, 1994.

ZHU, X. et al. Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Water Research**, v. 39, n. 4, p. 589-595, 2005.

## **ANEXOS**

## PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE AO ESTUDO

### Resumos Publicados em Anais de Congressos

BORGES, A. R. et al. Especiação de Cromo em Diferentes Áreas da Cidade de Rio Grande/RS. In: IV Simpósio Brasileiro de Oceanografia, São Paulo. IV Simpósio Brasileiro de Oceanografia, 2008.

BORGES, A. R.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. Revalidação para abertura de amostra na especiação do cromo em diferentes salinidades. In: Encontro de Pós-Graduação, 2008, Rio Grande. Mostra de Produção Universitária, 2008.

BORGES, A. R. et al. Estudo da Especiação do Cromo no Estuário da Lagoa dos Patos/RS. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenau. XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.

BORGES, A. R., et al. Procedimento para abertura de amostras na especiação de cromo na água de abastecimento de Rio Grande/RS-Brasil. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenau. XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008.

BORGES, A. R.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. Validação para abertura de amostra na Especiação do Cromo em amostras de diferentes salinidades. In: X Encontro de Pós-Graduação, Rio Grande. X Encontro de Pós-Graduação, 2008.

BORGES, A. R. et al. Especiação de Cromo no Estuário da Lagoa dos Patos. In: IX Encontro de Pós-Graduação, Rio Grande. VI Mostra de Produção Universitária, 2007.

BORGES, A. R. et al. Revalidação de Técnica Voltamétrica para Especiação de Cromo no Estuário da Lagoa dos Patos-Rio Grande/RS. In: XV Encontro de Química da Região Sul, Ponta Grossa. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007.

### Palestras Ministradas

BORGES, A. R. Especiação Química do Cromo na Água de Abastecimento e no Estuário da Lagoa dos Patos. Semana de Química. FURG. 2008.

BORGES, A. R. Tendências atuais no estudo da Oceanografia Química. Semana de Química. FURG. 2007.