



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

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO
PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO E SUA ESPECIAÇÃO QUÍMICA
EM ÁGUA INTERSTICIAL NO SEDIMENTO
DA LAGOA DOS PATOS-RS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Sérgio Eloir Teixeira Wotter

Rio Grande/RS-Brasil
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO
PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO E SUA ESPECIAÇÃO QUÍMICA
EM ÁGUA INTERSTICIAL NO SEDIMENTO
DA LAGOA DOS PATOS-RS**

Por

Sérgio Eloir Teixeira Wotter

Dissertação apresentada ao Curso 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 a obtenção do grau de
Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani

Rio Grande/RS-Brasil
2010

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

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO
PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO E SUA ESPECIAÇÃO QUÍMICA
EM ÁGUA INTERSTICIAL NO SEDIMENTO
DA LAGOA DOS PATOS-RS**

Elaborada por
Sérgio Eloir Teixeira Wotter

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

Comissão Examinadora

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

Prof^a. Dr^a. Alzira Yamasaki (UFPel)

Prof. Dr. Fábio Ferreira Gonçalves (FURG)

Rio Grande, 09 de abril de 2010.

Ao meu pai Volnei (in memória) e a minha mãe Maria

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pelotas – UFPel, pela licença concedida, o que proporcionou a realização deste trabalho.

Aos colegas de trabalho Marcelo e Cilon, pela compreensão e apoio no período em que estive ausente.

Ao Professor Márcio Milani, pela orientação, pelos valiosos ensinamentos transmitidos e, principalmente, pelo bom convívio e amizade construída nesse período. Fico grato!

Aos Professores Luis Felipe Niencheski, Maria da Graça Baumgarten e Mônica Wallner, pelas sugestões e contribuições prestadas.

Ao Oscar Baldin, pelo auxílio na abertura das amostras e ao Bruno Nogueira pela preciosa ajuda nas análises.

Ao grupo de trabalho do Laboratório de Hidroquímica: Lúcia, Vera, Vanderlen, Regina, Fabiula, Carlos, Karina, Janice, Idel, Liara, Guilherme, Leonardo, Luiza, João, Josi e Aline. Obrigado!

A minha esposa Luciane e ao meu filho Otávio, meus motivadores.

A toda minha família, agradeço pelos incentivos e apoios prestados.

E por fim, agradeço ao Povo Brasileiro, principal agente financiador da educação pública desse País. MUITO OBRIGADO!

RESUMO

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

DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA DETERMINAÇÃO DE FERRO E SUA ESPECIAÇÃO QUÍMICA EM ÁGUA INTERSTICIAL NO SEDIMENTO DA LAGOA DOS PATOS-RS

Autor: Sérgio Eloir Teixeira Wotter
Orientador: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani
Rio Grande, 09 de abril de 2010.

Os sedimentos podem atuar tanto como acumuladores quanto como fontes de poluentes. Em função das atividades portuárias locais estarem em ritmo de crescimento pela ampliação do porto de Rio Grande (RS), estudos que mostrem a situação do local investigado são importantes a fim de prever o aporte do ferro nesse ambiente. Neste trabalho, a especiação química do ferro e a determinação da concentração do metal total e dissolvido em amostras de águas intersticiais no sedimento do Saco do Mandanha (RS) foram avaliadas, utilizando a Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica com o ligante 2,3-Dihidroxi-naftaleno. O objetivo principal desse trabalho foi validar a metodologia analítica para realizar a especiação química do ferro em águas intersticiais, o que englobou a faixa linear de trabalho, limites de detecção e de quantificação, a exatidão e precisão. O Limite de Detecção encontrado foi de $0,11 \text{ nmol L}^{-1}$. Foram determinadas as concentrações de ferro total, dissolvido e lábil em três frações distintas: na interface água/sedimento, entre 0 e -5 cm; e entre -15 e -20 cm de profundidade na coluna sedimentar. Nas amostras analisadas, a concentração de ferro lábil encontrada foi entre $4,64 - 135,37 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$; a concentração do metal dissolvido foi de $6,25 - 322,70 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e de ferro total entre $83,36 - 390,30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração do metal lábil em comparação com a fração dissolvida e total indica a presença de complexos estáveis entre o metal e a matéria orgânica natural presente na água intersticial, tornando dessa forma, o metal menos biodisponível para a biota local. Durante os meses de amostragem do sedimento, foi observada variação da concentração do metal, onde no mês de abril ocorreu o maior aporte do metal da coluna d'água para o sedimento. Essa transferência do metal para o sedimento pode estar relacionada pela forte mudança na salinidade no local de amostragem, passando de 16 no mês de fevereiro para 33 no mês de abril e para próximo de zero nos meses de agosto e novembro de 2009.

Palavras-chave: sedimento; água intersticial; ferro; voltametria; especiação; diluição.

ABSTRACT

Federal University of Rio Grande – FURG
Post-Graduate Program in Chemistry and Environmental Technology

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF IRON AND ITS CHEMICAL SPECIATION IN PORE WATER TO SEDIMENT OF THE PATOS LAGOON-RS

Author: Sérgio Eloir Teixeira Wotter
Advisor: Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani
Rio Grande, 09th April 2010.

Sediments can act as accumulators as well as sources of pollutants. Depending on the port activities are in local growth rate by expanding the port of Rio Grande (RS), studies that show the location of the site investigation is important to predict the intake of iron in this environment. In this work, the chemical speciation of iron and measuring the concentration of total dissolved metal in samples of sediment interstitial waters of the Saco Mendanha (RS) were evaluated, using the Adsorptive Stripping Voltammetry Cathode with ligand 2,3-dihydroxynaphthalene. The main objective of this study was to validate the analytical methodology to perform the chemical speciation of iron in pore waters, which involved the Linear range, limits of detection and quantification, accuracy and precision. The limit of detection was found to be 0.11 nmol L^{-1} . The concentration of iron, total dissolved and labile fractions of three distinct interface water/sediment between 0 and -5 cm and -15 to -20 cm deep in the sedimentary column. In any samples, the concentration of labile iron was found between 4.64 to $135.37 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, the concentration of dissolved metal was 6.25 to $322.70 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ and total iron of $83.36 - 390.30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. The low concentration of labile metal in comparison to the total dissolved fraction and indicates the presence of stable complexes between metal and natural organic matter present in the pore water, thus making the metal less bioavailable to the local biota. During the months of sampling the sediment was observed variations in the concentration of the metal, which in April was the largest contribution of the metal in the water column to the sediment. This transfer of metal to the sediment may be related to the strong change in salinity at the sampling site, from 16 in february to 33 in april and close to zero in the months of august and november 2009.

Keywords: sediment; porewater; iron; voltammetry; speciation; dilution.

LISTA DE ABREVIATURAS

AMS - Água do Mar Sintética

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV - Coeficiente de Variação

DHN - 2,3-Dihidroxi-naftaleno

EAA - Espectrometria de Absorção Atômica

EGM - Eletrodo Gotejante de Mercúrio

Eh - Potencial Redox

HEPPS - Ácido 4-(2-hidroxietil)-piperazina-1-propanossulfônico

HMDE - Eletrodo de Gota de Mercúrio Suspensa

ip - Corrente de Pico

IUPAC - União Internacional para Química Pura e Aplicada

LD - Limite de Detecção

LL - Limite de Linearidade

LQ - Limite de Quantificação

MI - Matéria Inorgânica

MO - Matéria Orgânica

MRC - Material de Referência Certificado

NN - 1-Nitroso, 2-Naftol

Pt - Platina

PVC - Cloreto de Polivinila

RSD - Desvio Padrão Relativo

SH - Substância Húmica

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV - Ultra Violeta

WHO - Organização Mundial da Saúde

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de um Voltamograma genérico	21
Figura 2 - Forma de aplicação do Potencial na Voltametria de onda quadrada	24
Figura 3 - Representação da distribuição de Metais em um Ambiente Aquático ...	30
Figura 4 - Imagem de Satélite do Ponto de amostragem	33
Figura 5 - Localização geográfica do ponto de coleta das amostras de sedimentos (Saco do Mendanha)	34
Figura 6 - Amostrador do tipo <i>corer</i> com o Testemunhador de PVC acoplado	35
Figura 7 - Representação do Testemunho com as Frações de sedimentos utilizados na extração da água intersticial	36
Figura 8 - Fotodigestor UV construído para degradação da Matéria Orgânica	38
Figura 9 - Equipamento Polarográfico Modelo 394B e o Sistema de Eletrodos 303A Interfaceado ao microcomputador	42
Figura 10 - Frascos Lavadores para desoxigenação das amostras	43
Figura 11 - Representação esquemática da Célula Voltamétrica	44
Figura 12 - Estrutura Molecular do Ligante 2,3-dihidroxinaftaleno	46
Figura 13 - Curva analítica de um método analítico	50
Figura 14 - Esquema do procedimento analítico na determinação das Frações do metal	53
Figura 15 - Curva de titulação na determinação da concentração de ferro lábil	56
Figura 16 - Gráfico das Intensidades de Corrente (ip) na otimização da concentração de DHN adicionada à Célula Voltamétrica	57

Figura 17 - Voltamogramas para as diferentes concentrações de DHN adicionadas em 10 mL de água ultra pura fortificada com $17,92 \text{ nmol L}^{-1}$ de ferro na presença de Tampão HEPPS e do KBrO_3 .	58
Figura 18 - Efeito da Variação da Frequência sobre a intensidade de corrente (ip) e do Potencial (E)	58
Figura 19 - Efeito da Variação do Tempo de Deposição sobre a intensidade de corrente (ip)	59
Figura 20 - Voltamogramas para $26,88 \text{ nmol L}^{-1}$ de ferro em 10 mL de água na presença de $20 \text{ }\mu\text{L}$ de DHN, $100 \text{ }\mu\text{L}$ de HEPPS e $500 \text{ }\mu\text{L}$ de KBrO_3 em diferentes Tempos de Deposição	59
Figura 21 - Efeito da Variação do Potencial de Condicionamento sobre a intensidade de corrente (ip)	60
Figura 22 - Voltamogramas na Variação do Potencial de Condicionamento	60
Figura 23 - Efeito da Variação da Velocidade de Varredura do Potencial sobre a intensidade de corrente (ip)	61
Figura 24 - Voltamogramas com diferentes Velocidades de Varredura do Potencial	61
Figura 25 - Voltamogramas para as Variações da Altura de Pulso em uma amostra de 10 mL de água na presença de padrão de ferro ($8,96 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$)	62
Figura 26 - Construção da Curva Analítica com 36 adições de $20 \text{ }\mu\text{L}$ de padrão de ferro ($8,96 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) em 10 mL de água do mar sintética, na presença de KBrO_3 e do tampão HEPPS	63
Figura 27 - Voltamogramas obtidos na Construção da Curva Analítica com água do mar sintética	63
Figura 28 - Faixa Linear de Trabalho obtida na validação do Método com água do mar sintética	64
Figura 29 - Faixa Linear de Trabalho obtida na Validação do Método com água ultra pura	64
Figura 30 - Frações Granulométricas do Sedimento coletado no Saco do Mendanha nas diferentes profundidades (cm) e dos percentuais de MO e MI	68
Figura 31 - Temperaturas registradas nos meses amostrados e nos diferentes perfis (interface água/sedimento, de 0 a -5cm e de -15 a -20 cm)	70
Figura 32 - Valores de pH nas amostras de água intersticial e na interface água/sedimento nos meses amostrados	71

Figura 33 - Imagem de Sedimento da fração entre 0 e -5 cm do Testemunho amostrado	72
Figura 34 - Perfis de Eh nas Amostras de água intersticial e na interface água/sedimento	73
Figura 35 - Concentrações de nitrato e nitrito nos meses amostrados e nos diferentes perfis	74
Figura 36 - Curvas Analíticas das determinações de Fe_{diss} presentes na Fração de 0 a -5 cm dos sedimentos coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009.....	79
Figura 37 - Curvas Analíticas das determinações de Fe_{total} presentes na Fração de 0 a -5 cm dos sedimentos coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009	80
Figura 38 - Curvas Analíticas das determinações de Fe_{total} presentes na Fração de -15 a -20 cm dos sedimentos coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009	81
Figura 39 - Curvas Analíticas das determinações de Fe_{diss} presentes na Fração de -15 a -20 cm dos Sedimentos coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009	82
Figura 40 - Representação Gráfica da distribuição das concentrações de Fe dissolvido (A) e de Fe total (B) para as diferentes profundidades e meses de amostragem do Sedimento	83
Figura 41 - Concentração de Fe total, dissolvido e de lábil na água intersticial da Fração compreendida entre 0 e -5 cm de profundidade	83
Figura 42 - Curva de Titulação na determinação da concentração do $Fe_{lábil}$ na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento coletado em fevereiro de 2009.....	84
Figura 43 - Curva de Titulação na determinação da concentração do $Fe_{lábil}$ na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento coletado em abril de 2009	84
Figura 44 - Curva de Titulação na determinação da concentração do $Fe_{lábil}$ na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento coletado em Agosto de 2009.....	85
Figura 45 - Curva de Titulação na determinação da concentração do $Fe_{lábil}$ na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento coletado em Novembro de 2009	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações da SWV na Determinação de Diferentes Analitos	25
Tabela 2. Parâmetros Voltamétricos Pré-fixados	45
Tabela 3. Recuperações Obtidas com o MRC e com Água do Mar Sintética	66
Tabela 4. Parâmetros Voltamétricos Utilizados nas Determinações de Ferro	66
Tabela 5. Concentrações de NO_3^- , NO_2^- , pH, Eh, T e salinidade	69
Tabela 6. Níveis de fosfato em Águas Intersticiais em Diferentes Ambientes	75
Tabela 7. Concentrações de Fe, do Ligante (L) e da Constante de Estabilidade (K) nas Diferentes Frações Determinadas	76

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Apresentação	17
1.2 Metais Traço e o Meio Ambiente	18
1.3 Voltametria: Uma Breve Introdução	21
1.3.1 Voltametria de Onda Quadrada	23
1.3.2 Eliminação do Oxigênio nas Determinações Voltamétricas	26
1.4 O Elemento Ferro	27
1.4.1 Essencialidade e Toxicidade do Ferro	28
1.5 Especiação Química: Importância	29
2 OBJETIVOS	31
2.1 Justificativa	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Amostragem	32
3.2 Coleta das Amostras de Sedimentos	34
3.3 Extração da Água Intersticial	36
3.3.1 Tratamento das Amostras	37
3.3.1.1 Fotodigestor UV	37

3.3.1.2 Preparo das Amostras para Determinação de Ferro Dissolvido, Total e Lábil	38
3.4 Limpeza do Material	40
3.5 Reagentes	41
3.6 Instrumentação	42
3.6.1 Polarógrafo	42
3.6.2 Eliminação do Oxigênio	43
3.6.3 Célula Voltamétrica	43
4 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO	45
4.1 Estudos Preliminares na Otimização do Método Voltamétrico	45
4.1.1 Concentração de DHN Adicionado à Célula Voltamétrica	46
4.1.2 Frequência	47
4.1.3 Tempo de Deposição	47
4.1.4 Potencial de Condicionamento	47
4.1.5 Velocidade de Varredura do Potencial	47
4.1.6 Altura do Pulso	48
4.2 Validação do Método Analítico	48
4.2.1 Curva Analítica e Faixa Linear de Trabalho	49
4.2.2 Limites de Detecção e Quantificação	50
4.2.3 Precisão	52
4.2.4 Exatidão	52
4.3 Procedimento para Determinação das Concentrações de Ferro	52
4.3.1 Ferro total	54
4.3.2 Ferro dissolvido	54
4.3.3 Ferro lábil	55
5 RESULTADOS	57
5.1 Otimização dos Parâmetros Voltamétricos	57
5.1.1 Concentração de DHN	57
5.1.2 Frequência	58
5.1.3 Tempo de Deposição	59
5.1.4 Potencial de Condicionamento	60
5.1.5 Velocidade de Varredura do Potencial	61
5.1.6 Altura do Pulso	62

5.2 Faixa Linear de Trabalho	62
5.2.1 Limites de Detecção e Quantificação	65
5.2.2 Precisão	65
5.2.3 Exatidão	65
5.3 Resultados Complementares	67
5.3.1 Matéria Orgânica, Inorgânica e Granulometria	67
5.3.2 Concentração de Nitrato, Nitrito, P_{total} , Valores de T, pH e Eh	67
5.4 Concentrações de Fe_{total}, $Fe_{dissolvido}$ e $Fe_{lábil}$	76
5.4.1 Ferro Lábil	84
6 RESÍDUOS QUÍMICOS GERADOS	86
7 CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXOS	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Hidroquímica da Universidade Federal do Rio Grande - FURG, onde já foram concluídos dois trabalhos envolvendo estudos de especiação química de metais por voltametria. O primeiro abordou estudos de especiação química do cromo em águas naturais e de abastecimento no município de Rio Grande-RS (BORGES, 2009), onde foram determinadas frações de cromo (III) e (VI) por Voltametria de Redissolução Catódica, além da fração total de cromo por EAA. No segundo, foram realizados estudos de especiação química do cobre em ambientes aquáticos no mesmo município (PEREIRA, 2009), através da Voltametria Adsorbtiva de Redissolução Catódica aliada à técnica de troca por ligante de competição. Além destes, encontra-se em andamento estudos da especiação química do ferro em águas subterrâneas.

Esse trabalho tem como objetivo, o estudo da especiação química do ferro em água intersticial no sedimento do estuário da Lagoa dos Patos-RS, utilizando a voltametria como técnica analítica. Van den Berg e Obata (2001) desenvolveram o método voltamétrico para determinação de ferro em água do mar utilizando o ligante 2,3-Dihidroxi-naftaleno (DHN), e em 2006 este método foi também aplicado por van den Berg (2006), em estudos de especiação química desse metal em água do mar, onde a concentração encontrada foi da ordem de 10^{-9} mol L⁻¹.

Existe um número restrito de trabalhos publicados sobre a especiação química do ferro em água doce e não se tem conhecimento na literatura de trabalhos envolvendo a especiação química do ferro em águas intersticiais pela técnica usada neste trabalho. A seguir, encontra-se apresentada uma revisão bibliográfica, objetivos e justificativa, metodologia utilizada, os resultados e discussões, conclusões e as referências utilizadas em um estudo que envolveu a especiação química do ferro em águas intersticiais.

1.2 Metais Traço e o Meio Ambiente

O ambiente aquático constitui um dos compartimentos finais de vários produtos originados das atividades antropogênicas, e, por esse motivo, é um dos ecossistemas mais impactados pelas atividades humanas. O derramamento de derivados do petróleo, as descargas de esgotos domésticos e industriais aliadas às intensas aplicações de agrotóxicos pelas atividades agrícolas, contribuem de alguma forma para a entrada de poluentes persistentes nesses ecossistemas, como por exemplo, os metais (AKAISHI, 2003).

Muitos metais encontrados no meio ambiente são originados de processos biogeoquímicos, ou seja, são de origem natural (*background*¹) e o termo metal pesado é frequentemente relacionado ao seu potencial tóxico ou ainda com a poluição, o que causa equívocos no seu significado. O termo “metal” refere-se ao elemento químico puro e o termo “pesado” refere-se à alta densidade desses elementos ($< 5 \text{ g/cm}^3$). Somente o conhecimento da densidade de um metal pouco informa para se avaliar o seu efeito toxicológico, uma vez que quase nada esclarece sobre a reatividade deste elemento (DUFFUS, 2002).

É importante ressaltar que alguns elementos citados em diversos trabalhos como “metais pesados”, são considerados essenciais em quantidades mínimas para a manutenção da vida de diversos organismos, como por exemplo, o zinco e o ferro (SANCHEZ-GALAN, *et al*, 1999). Por esse motivo, o termo tóxico deve ser utilizado com alguma cautela quando atribuído aos metais de forma geral, o que pode levar inclusive à má formulação de legislações ambientais.

Para a USEPA (do inglês, *United States Environmental Protection Agency*), os metais pesados são aqueles com alto peso atômico, como por exemplo, o Hg, Cr, Cd e o Pb, os quais causam danos aos organismos vivos mesmo em baixas concentrações e com a tendência de bioacumularem-se.

Dessa forma, a compreensão da biodisponibilidade, a qual é fortemente dependente de parâmetros físico-químicos e biológicos seria a forma mais adequada de se averiguar o potencial toxicológico de um metal no ambiente. Portanto, o termo

¹ **Background** é a medida relativa entre as concentrações naturais de um elemento ou composto e as concentrações influenciadas por ações antrópicas.

“metal pesado” deve ser usado com cautela ou em última análise, abandonado, em função das inúmeras incoerências científicas, onde o termo mais adequado seria o de metal traço.

A presença de metais traço pode afetar a biota, uma vez que são bioacumuláveis e não biodegradados, em águas naturais estão presentes nas diferentes formas químicas, onde sua biodisponibilidade para a biota é dependente destas formas (RUZIC, 1996). Alguns metais traço são micronutrientes essenciais ou limitam o crescimento de alguns organismos e, dependendo da sua concentração e biodisponibilidade podem ser potencialmente tóxicos para esses organismos (MEYLAN, *et al*, 2004).

O ferro é considerado um micronutriente essencial para o crescimento do fitoplâncton, e em particular, tem maior exigência celular para cianobactérias (BOYD, *et al*, 2000; BRAND, *et al*, 1991). Embora a concentração de ferro dissolvido em água doce seja superior à encontrada em mar aberto, este elemento pode representar também um fator limitante para o crescimento e a floração de *Microcystis aeruginosa*, e em ambientes onde a concentração de substâncias húmicas (SH) e fúlvicas é elevada, estas inibem significativamente o crescimento de cianobactérias em função da complexação do ferro (III), tornando o metal menos biodisponível (IMAI, *et al*, 1999).

As deposições atmosféricas representam também fontes naturais de contaminação por metais traço nos ambientes aquáticos, ocorrendo através das precipitações. Em grandes centros urbanos com intensas atividades industriais, o aporte de metais na atmosfera tem sido aumentado em função da poluição causada por essas atividades. Além disso, em regiões industrializadas ocorre o aumento da acidez da água da chuva provocada principalmente pelo aumento da concentração de gases como o CO₂, NO_x e SO_x lançados na atmosfera, causando assim processos de lixiviação de metais para corpos hídricos. Portanto, não se pode, em hipótese alguma, negligenciar os processos atmosféricos envolvidos no transporte e distribuição de metais no meio ambiente, embora estes ainda não sejam perfeitamente estimados (NIENCHESKI, *et al*, 2000).

A entrada de metais em corpos receptores aquáticos provocam alterações físicas, químicas e biológicas nesses ambientes, e essas podem ocorrer também no próprio metal. Essas alterações ocorrerem através do efeito do ambiente sobre o

metal e através do efeito do metal sobre o ambiente (VELASQUEZ, *et al*, 2002; WITTERS, *et al*, 1998). O primeiro está relacionado com as condições nas quais as águas receptoras influenciam no comportamento e toxicidade do metal. Entre elas, a qualidade dos efluentes industriais e domésticos, partículas sólidas em suspensão, concentração de ligantes naturais, entre outras. O segundo está relacionado com a biota, onde o efeito do metal sobre os organismos pode afetar a diversidade e composição de diferentes espécies de populações. Esses efeitos estão diretamente relacionados com a concentração e biodisponibilidade dos metais na água e também nos sedimentos.

Os metais diferenciam-se dos demais poluentes por não serem degradáveis, podendo dessa forma bioacumularem-se e manifestarem sua toxicidade (BAIRD, 2002). Nos ambientes aquáticos, os metais traço apresentam-se em solução na forma de íons hidratados livres, ou então, complexados com ligantes orgânicos naturais (SH) ou então com ligantes inorgânicos (oxihidróxidos). Também podem estar na forma sólida devido às interações com sedimentos ou material particulado em suspensão (STUMM, *et al*, 1996). A presença de ligantes orgânicos naturais ou de origem antrópica em ambientes aquáticos formam complexos com os metais traço, reduzindo dessa forma a toxicidade desses metais, uma vez que a complexação com esses ligantes, os tornam menos biodisponíveis. Entre os ligantes presentes em águas naturais, estão as substâncias húmicas, assim como a matéria orgânica produzida pela biota local. Estes compostos são extremamente importantes na biodisponibilidade dos metais traço em ambientes naturais. A matéria orgânica apresenta diferentes grupos funcionais que irão caracterizar sua capacidade reacional. Entre os principais grupos funcionais presentes na matéria orgânica pode-se citar: os grupos sulfídricos (-SH), os carboxílicos (-COOH) e os aminos (-NH₂), onde os constituintes mais importantes presentes nestes compostos são o carbono, o oxigênio e o hidrogênio (STUMM, *et al*, 1996).

Os sedimentos de sistemas aquáticos constituem a fração mineralógica depositada no fundo destes ao longo dos anos e são formados por partículas de formas, tamanhos e composição química bastante variáveis. Os processos hidrobiogeoquímicos, como a precipitação, reações químicas e biológicas, podem controlar o acúmulo e a redistribuição de espécies da biota aquática. A formação

natural de sedimentos, principalmente em estuários, vem sendo alterada pelas atividades antropogênicas cada vez mais intensas, causando alterações na vida aquática, principalmente pela inserção de metais em grandes concentrações nesses compartimentos (BARRERA, *et al*, 2001).

Neste trabalho, será dado enfoque à Voltametria de Redissolução Catódica aliada à técnica de troca do ligante competitivo nos estudos de especiação química do ferro de águas intersticiais.

1.3 Voltametria: Uma Breve Introdução

Vários métodos voltamétricos têm sido amplamente utilizados em análises de especiação química de metais por apresentarem algumas vantagens: baixo custo, simplicidade operacional, baixos limites de detecção e a possibilidade de análise em diferentes matrizes sem a necessidade de tratamento da amostra, como por exemplo, matrizes com alta salinidade (van den BERG, *et al*, 1984).

Na voltametria, as informações sobre o analito de interesse são obtidas através da medida da corrente em função de um potencial aplicado. Assim, a corrente do eletrodo de trabalho é monitorada em função da varredura de potencial, resultando em uma curva de corrente versus potencial, chamada de voltamograma ou polarograma (Figura 1), onde a magnitude da corrente de pico (i_p) será proporcional à concentração do analito (HARRIS, 2001).

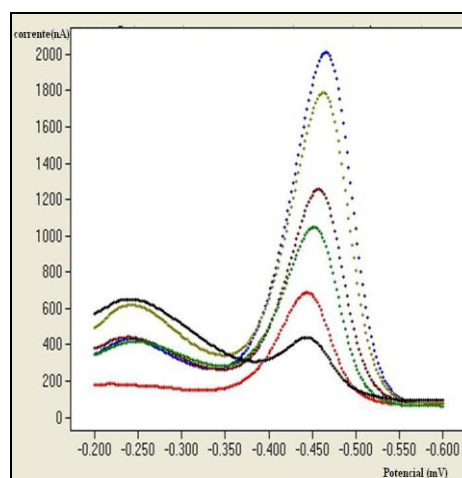


Figura 1 - Representação de um voltamograma genérico.

A polarografia é um tipo de voltametria onde o eletrodo de trabalho é obrigatoriamente o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM). Uma diferença de potencial é aplicada e inicia-se o processo eletrolítico, em que os íons eletroativos na vizinhança do eletrodo são reduzidos, gerando um gradiente de concentração e provocando uma difusão dos íons até o eletrodo de trabalho. Entre as várias técnicas voltamétricas disponíveis, aquelas que apresentam melhor sensibilidade, principalmente, em razão da diminuição ou eliminação da corrente capacitiva (de fundo), são as técnicas de pulso. Nos últimos anos foram desenvolvidas novas técnicas com o objetivo de alcançar níveis cada vez menores dos constituintes em estudo, dentre elas encontra-se a de redissolução (*stripping*), onde o analito é pré-concentrado por redução ou adsorção com reagentes seletivos (SKOOG, *et al*, 1992; ALEIXO, 2009).

A Voltametria de Redissolução Catódica (CSV, do inglês *Cathodic Stripping Voltammetry*) é precedida por adsorção de um complexo, formado por um ligante orgânico específico adicionado e o analito de interesse na superfície do eletrodo de trabalho (gota de mercúrio). Ocorrendo a varredura do potencial no sentido catódico, o metal complexado é reduzido, gerando uma intensidade de corrente proporcional à concentração do metal. A técnica é chamada de Voltametria Adsorção de Redissolução Catódica, pois a etapa de pré-concentração do analito no eletrodo de trabalho envolve a adsorção do complexo com o metal de interesse (ALEIXO, 2009). Uma das principais vantagens da polarografia está no fato de que a gota de mercúrio pode ser constantemente renovável e a sua superfície ser altamente reprodutível, o que pode produzir boa repetibilidade da curva potencial versus corrente.

Nas diferentes técnicas polarográficas, os experimentos consistem basicamente na aplicação da variação de potencial, na qual a corrente resultante é registrada em um gráfico chamado voltamograma ou polarograma. Desta forma, os parâmetros fundamentais são corrente, potencial e tempo. As técnicas diferem-se, basicamente, do modo como a variação de potencial é aplicada, sendo esse parâmetro determinante para a sensibilidade da análise (ALEIXO, 2009).

A sensibilidade é função, principalmente, do modo de aplicação dos pulsos de potenciais. Na polarografia de corrente direta, a corrente é função do tempo de

crescimento da gota de mercúrio. Na de pulso normal, a variação de potencial ocorre por uma sequência de pulsos de potencial com amplitude crescente e tempo de duração constante, e a de pulso diferencial, os pulsos são de mesma amplitude e aplicados sobre uma rampa linear de potencial, onde as correntes são medidas antes e depois da aplicação do pulso. Das técnicas voltamétricas, a de onda quadrada (SWV, do inglês *Square Wave Voltammetry*) apresenta melhor sensibilidade e maior velocidade de varredura do potencial. Estas vantagens aliadas às informações de cinética e mecanismos de redox, fazem da SWV uma técnica bastante empregada na análise de metais traço além de outros compostos orgânicos, e que aliada a etapas de redissolução, promove a determinação de ultratraços em diferentes matrizes (SOUZA, *et al*, 2004).

Neste trabalho foi utilizada a voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV, do inglês *Adsorptive Cathodic Stripping Voltametry*) com varredura de onda quadrada para a determinação de ferro dissolvido, ferro total e lábil em água intersticial no sedimento, na presença do ligante (complexante orgânico) 2,3-dihidroxi-naftaleno (DHN) 20 mmol L⁻¹, do tampão Ácido 4-(2-hidroxietil)-piperazina-1-propanossulfônico (HEPPS, pH 8) 1 molL⁻¹ e do oxidante e intensificador de sinal bromato de potássio (KBrO₃) 0,4 molL⁻¹.

1.3.1 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

A SWV é considerada uma das técnicas de pulso de maior rapidez na varredura do potencial e de maior sensibilidade, onde os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (Souza, *et al*, 2004).

A forma de aplicação do potencial é mostrada na Figura 2.

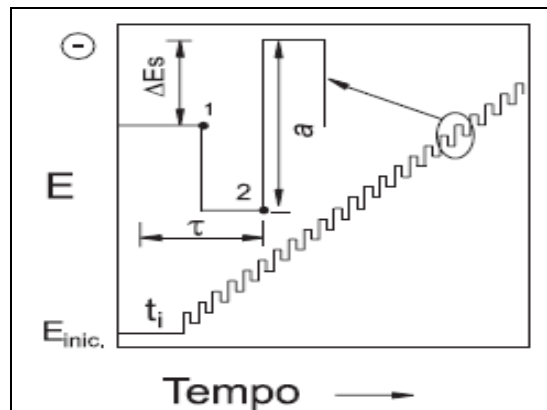


Figura 2 - Forma de Aplicação do Potencial na Voltametria de Onda Quadrada (Souza, *et al*, 2004).

Na SWV a forma do pico de corrente (i_p) é resultante da sobreposição de pulsos de potencial de altura a (amplitude do pulso), em uma escada de potenciais de largura ΔE_s e duração $2t$ (período). As correntes são medidas no final dos pulsos, com excelente sensibilidade e pouco efeito de correntes capacitivas. Entre as vantagens da voltametria de onda quadrada, pode-se destacar a velocidade de varredura do potencial, no entanto, a principal é sem dúvida a ausência de interferência provocada pela corrente capacitiva, uma vez que as correntes são medidas no final de cada degrau de potencial onde a corrente capacitiva é praticamente desprezível (SOUZA, *et al*, 2004).

As técnicas eletroanalíticas, especialmente a SWV, têm sido utilizadas em análises de diferentes classes de pesticidas. Além destes compostos, as técnicas voltamétricas são também muito aplicadas em análises de compostos farmacológicos e de fluidos biológicos, no controle de qualidade em produtos farmacêuticos e em alimentos. Assim, esta técnica tem sido amplamente empregada na determinação destes compostos, tendo como vantagens a eliminação da etapa de pré-tratamento de amostras e a rapidez na análise comparada com outras técnicas, como mostra trabalhos na literatura empregando esta técnica (SOUZA, *et al*, 2004).

Além dos compostos citados, a SWV tem se mostrado muito conveniente em análises de metais na determinação eletroquímica direta (LOVRIC, *et al*, 1987) ou,

na forma de complexos como as metaloproteínas (DIAS-CRUZ, *et al*, 2001) ou como contaminantes em resíduos industriais (EL-MAALI, *et al*, 2000).

A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos onde a voltametria de onda quadrada é aplicada. Nessa tabela é apresentado o trabalho onde o ferro foi determinado através desta técnica em amostras de azeite de oliva, com LD de $0,55 \mu\text{g L}^{-1}$, em que o ligante orgânico utilizado a fim de formar o complexo com o metal, foi o 5,5-dimetilciclohexano-1,2,3-triona-1,2-dioxima-3-tiosemicarbazona.

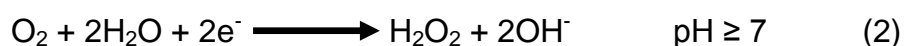
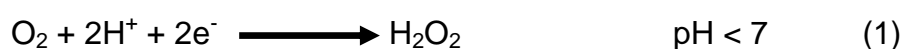
Tabela 1 - Aplicações da SWV na Determinação de Diferentes Analitos

Analito	Matriz	LD	Referência
Cefonicida (antibiótico)	Urina	$1,0 \text{ mg L}^{-1}$	Radi, A., 2003
Fluoxetina (antidepressivo)	Fármacos	$3,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Silva, A. M. S., 1999
Ferro	Azeite	$0,55 \mu\text{g L}^{-1}$	Diaz, T. G., 2003
Chumbo	Sedimentos	$0,81 \mu\text{g L}^{-1}$	Zen, J. M., 2000
Prata	Solo	$0,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Tsai, Y. C., 2001
Selênio	Água	$8,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	Sladkow, V., 2003
Dimetilditiocarbamato Thiram (fungicida)	Formulações	$9,2 \text{ mg L}^{-1}$	Hernandez, M., 2000 Zhao, Y. G., 2003
3-Amino-1,2,4-triazole Amitrole (herbicida)	Água de rios	$0,38 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Zen, J. M., 2000
4-(metil-sulfonil)-2,6-dinitro- NN-dipropilânilina Nitalim (herbicida)	Água Subterrânea	$8,7 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$	Arranz, A., 1997

A principal vantagem desta técnica, além da sensibilidade, é a velocidade de varredura do potencial, que pode chegar a 200 mV s^{-1} , obtendo-se assim o voltamograma com maior rapidez. No entanto, o aumento da velocidade de varredura pode ocasionar o alargamento da base do voltamograma, diminuindo a sua resolução quando são realizadas determinações simultâneas de metais com potenciais muito próximos.

1.3.2 Eliminação do Oxigênio nas Determinações Voltamétricas

Nas determinações voltamétricas, a presença do oxigênio pode obscurecer o sinal analítico, portanto, o oxigênio deve ser removido da célula voltamétrica antes mesmo de se executarem as medidas (HEYROVSKY e VAVRICKA, 1993). A eletrorredução do oxigênio sobre o eletrodo de mercúrio ocorre em duas etapas, na primeira, dependendo do pH do meio, ocorre a redução a peróxido de hidrogênio, segundo as equações:



Na segunda etapa ocorre uma redução do peróxido de hidrogênio, também dependendo do pH do meio e com a troca de dois elétrons, segundo as equações:



As reduções que ocorrem em meio ácido, podem gerar correntes que interferem nas respostas analíticas. Por outro lado, em meio neutro ou básico, podem formar íons hidroxila (OH^-), precipitando os íons metálicos, diminuindo assim, a corrente, ou seja, o sinal analítico. Portanto, a não remoção do oxigênio pode resultar em importantes interferências do sinal analítico de espécies eletroativas.

Butler *et al*, (1994) realizaram alguns estudos comparando diferentes metodologias para a remoção do oxigênio dissolvido em análises voltamétricas: borbulhamento com gás inerte; aquecimento com ebulição e aplicação de ultra-som sob vácuo. Verificaram que a metodologia mais adequada foi com borbulhamento de gás nitrogênio (N_2).

1.4 O Elemento Ferro

O ferro depois do oxigênio, silício e alumínio, é o elemento químico mais abundante da crosta terrestre (SIENKO, *et al*, 1997). Em suas diferentes espécies, pode ser encontrado praticamente em todos os compartimentos ambientais do planeta, nos solos e sedimentos, nas águas superficiais e subterrâneas e na atmosfera. De modo geral, ocorre na rede cristalina de diferentes minerais ou então dissolvido na forma iônica (BEHRA, *et al*, 1990).

Os óxidos de ferro apresentam área superficial altamente reativa, e quando em suspensão na forma coloidal ou ainda cobrindo partículas sólidas suspensas em corpos hídricos, proporcionam a adsorção de inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas. Assim, essa capacidade adsorviva faz com que os óxidos de ferro desempenhem um importante papel no ciclo biogeoquímico de diversas substâncias, agindo como reagente ou catalisando a degradação de matéria orgânica, na liberação ou fixação de metais traço, enxofre, fósforo além de outros poluentes (EGGLESTON, *et al*, 1998; RANDALL, *et al*, 1999; ZACHARA, *et al*, 2000).

As substâncias adsorvidas nos óxidos de ferro são removidas da coluna d'água e depositadas nos sedimentos de fundo. Essa capacidade em adsorver substâncias apresentada por esses compostos é confirmada pelo fato de a concentração de metais traço no sedimento de fundo ser, na maioria das vezes, superior que a presente na coluna d'água (RANDALL, *et al*, 1999). Desta maneira, a importância desses óxidos na acumulação de metais traço por adsorção em rios, lagos, estuários e oceanos tem sido estudada (KOSTKA, *et al*, 1994; TESSIER, *et al*, 1996; MORSE, *et al*, 1999).

A decomposição de poluentes orgânicos e inorgânicos, de origem natural ou não, através da mediação da transferência de elétrons ou por processos catalíticos das espécies dissolvidas de Fe^{2+} e Fe^{3+} é outro papel importante dessas espécies nos processos de degradação de poluentes. O Fe^{3+} por possuir caráter oxidante, faz dele um importante agente de decomposição de matéria orgânica ou potencializa a oxidação de sulfetos. O Fe^{2+} pode reduzir o oxigênio a peróxido, sofrendo assim oxidação a Fe^{3+} (ROSE, *et al*, 2000).

De forma geral, os oxihidróxidos de ferro são bastante abundantes em águas naturais. Por isso, eles desempenham um importante papel no comportamento de metais na coluna d'água. No entanto, outras substâncias inorgânicas podem interferir no comportamento geoquímico de metais em águas naturais (HONEYMAN, *et al* 1988).

Na fração dissolvida, o material particulado em suspensão, assim como as espécies metálicas podem interagir com os ligantes orgânicos de origem natural e antropogênica formando complexos estáveis e, portanto, não biodisponíveis. Em águas naturais, grande parte desses ligantes são formados por substâncias húmicas aquáticas, sendo essas os principais constituintes da matéria orgânica dissolvida e os responsáveis pela complexação dos metais da fase dissolvida (ZSOLNAY, 2003).

1.4.1 Essencialidade e Toxicidade do Ferro

O ferro é considerado um micronutriente importante, sendo fundamental na manutenção da vida. A carência ou o excesso desse metal no ambiente pode refletir não só na biota local como também no ciclo do carbono (MARTIN, *et al*, 1994).

Nos oceanos pode representar um fator limitante ao crescimento do fitoplâncton, base da cadeia alimentar (BOYD, *et al*, 2000). É também considerado essencial ao desenvolvimento de cianobactérias e algas (BRAND, *et al*, 1991), além de limitar o crescimento do fitoplâncton (HYENSTRAND, *et al*, 2000; TWISS, *et al*, 2000).

Não há evidências de toxicidade do metal em humanos e os processos de fundição do ferro são classificados como carcinogênicos para humanos, embora outras substâncias com potencial tóxico envolvidas nesse processo têm sido identificadas nesses ambientes. O ferro pentacarbonil [Fe(CO)₅] é utilizado como antidetonante de gasolina e é considerado o de maior toxicidade para humanos (Hazardous Substance Data Bank, 2000).

Em relação à intoxicação aguda em humanos, quando ocorre, é quase sempre acidental e está relacionada à ingestão de medicamentos contendo ferro, principalmente em crianças. A intoxicação manifesta-se com vômitos e ulceração do

trato gastrointestinal, podendo ocorrer dano hepático e alteração na coagulação, culminando em insuficiência renal e cirrose hepática (HILLMAN, 1995).

Para a água potável, os teores de ferro são regulamentados em $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ pela USEPA (*U. S. Environmental Protection Agency*, 1991) e pela WHO (World Health Organization, 1996). Já a União Europeia adotou um valor de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ e um valor máximo de $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ do metal (DeZUANE, 1997). De acordo com a WHO (1996), as concentrações de ferro em água potável, são em geral, inferiores a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, limite estabelecido também no Brasil pela Resolução nº 20 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 1986). Recentemente os padrões para a qualidade da água relacionados às espécies metálicas, são estabelecidos com base na concentração total ou solúvel do metal na coluna d'água (CONAMA, 2005).

A principal objeção à presença do ferro em sistemas de abastecimento de água deve-se a alterações físico-químicas, como cor, odor e paladar e não por problemas relacionados à saúde humana.

1.5 Especificação Química: Importância

Segundo a IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*), o termo especificação é a forma química específica de um elemento determinado isoladamente e espécie química é a forma específica de um elemento definido como uma composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação e ainda a estrutura molecular ou de complexo. Define também como análise de especificação, a atividade analítica de identificação ou a determinação quantitativa de uma ou mais espécies químicas individuais presente em uma amostra (NETO, *et al*, 2008).

A distribuição geoquímica no ambiente, a biodisponibilidade e o grau de toxicidade de um determinado elemento está relacionado com a capacidade que esse elemento tem em formar espécies químicas diferentes. O mecanismo pelo qual um ambiente aquático é afetado, pode ser elucidado pelo estudo do estado em que esse elemento se encontra no ambiente. Assim, pode-se justificar os estudos de especificação química como a forma de prever o impacto de uma determinada espécie sobre organismos vivos, mesmo em concentrações baixas. A análise de especificação

química fornece importantes informações do ponto de vista ecotoxicológico, uma vez que permite avaliar a presença de metais com potencial tóxico em ambientes aquáticos (TWISS, *et al*, 2001). A Figura 3 mostra o comportamento e a distribuição de um metal no ambiente aquático.

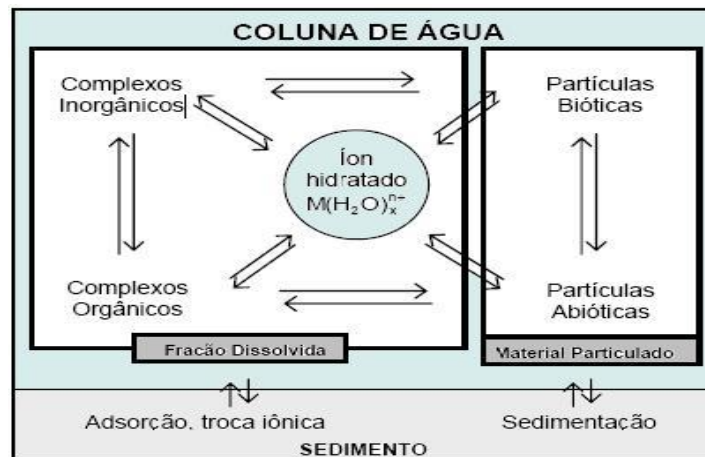


Figura 3 - Representação da Distribuição de Metais em um Ambiente Aquático (TWISS, *et al*, 2001).

Nesta representação é mostrada a especiação desses metais; sendo que em na fração particulada, o íon metálico pode se apresentar associado à matéria orgânica ou ainda associado na fração dissolvida a compostos orgânicos ou inorgânicos, e os compostos inorgânicos e os íons hidratados são considerados componentes biodisponíveis, sendo estas formas consideradas tóxicas à biota aquática.

Neste trabalho, será considerado metal total a fração do metal determinada após a amostra sofrer um ataque por uma mistura ácida concentrada a quente, sem a etapa de filtração. O metal dissolvido será a fração determinada após a amostra ter sido filtrada em membrana de acetato de celulose de 0,2 μm , a fim de remover o material particulado e coloidal, acidificada e submetida à UV, para destruir os complexos organo-metálicos. O metal lábil é a fração de metal quantificada após a amostra ter sido submetida apenas ao processo de filtração. Desta forma, estarão sendo determinados os metais livres, os complexados inorganicamente, considerados muito lábeis, e os organo-metálicos lábeis, os quais poderão ser descomplexados pela adição de um ligante orgânico sintético.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é determinar a concentração de ferro e a sua especiação química através da Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica (AdCSV, do inglês *Adsorptive Cathodic Stripping Voltametry*), com varredura de onda quadrada, presente em água intersticial do sedimento coletado no Saco do Mendanha, localizado no estuário da Lagoa dos Patos (RS).

Os objetivos específicos são:

- i) Elaborar um procedimento para amostragem de sedimento, a fim de analisar voltametricamente a especiação química do ferro na água intersticial;
- ii) Validar o método voltamétrico para determinação do ferro presente em água intersticial;
- iii) Elaborar um procedimento para analisar a especiação química do ferro por voltametria adsorptiva de redissolução catódica aliada à técnica de troca por ligante competitivo;
- iv) Aplicar o protocolo proposto em amostras coletadas no estuário da Lagoa dos Patos.

2.1 Justificativa

Os sedimentos são compartimentos ambientais formados por camadas de partículas com granulometrias diferentes que cobrem o fundo de rios, lagos, estuários e oceanos. Essas partículas são bastante heterogêneas, podendo ser compostas por colóides, silicatos, carbonatos, nitratos, sulfatos, fosfatos, compostos orgânicos e inorgânicos, além de metais. Dentre as justificativas para estudar as águas intersticiais nos sedimentos, que são aquelas em contato bastante íntimo com estes, pode-se destacar as seguintes como as mais importantes:

- ✓ A importância geoquímica do ferro no ciclo global de outros metais em corpos hídricos;
- ✓ A presença e a concentração do metal estudado pode demonstrar o potencial de degradação desse ambiente;
- ✓ Os sedimentos representam uma fonte significativa de poluição, uma vez que podem liberar os contaminantes para a coluna d'água e para a biota,
- ✓ A necessidade de desenvolver técnicas analíticas para os estudos de contaminação por metais em águas intersticiais;
- ✓ Os estudos de especiação química do metal são importantes, pois permitem avaliações de contaminação do ambiente, o que não é possível, na maioria das vezes avaliar apenas pela concentração total ou pela concentração do metal dissolvido.
- ✓ A fração lábil do metal permite avaliar a concentração biodisponível para o ambiente estudado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

A Lagoa dos Patos está inserida no maior sistema lagunar da América do Sul, onde o único contato com o mar é através de um estreitamento na extremidade sul da lagoa. Em torno de 80% da lagoa apresenta profundidade inferior a 2 m, e com muitas lagoas costeiras, é afetada por várias atividades humanas relacionadas à expansão populacional e ao descarte de resíduos (NIENCHESKI, *et al*, 2000).

O Saco do Mendanha está localizado na Lagoa dos Patos, no extremo Sul do Rio Grande do Sul, onde vários estudos têm sido realizados com o intuito de avaliar a influência da concentração do metais sobre a qualidade das águas dessa região (NIENCHESKI, *et al*, 1994).

O ponto de coleta das amostras de sedimentos para posterior extração da água intersticial foi o Saco do Mendanha, uma enseada rasa localizada entre os municípios de Rio Grande e São José do Norte, no Sul do Rio Grande do Sul.

A Figura 4 mostra a imagem de satélite da Lagoa dos Patos com a indicação do ponto de amostragem e a Figura 5 apresenta a localização geográfica do local de amostragem [S31° 51, 216; W52° 04,174].

Após a coleta, as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Hidroquímica da FURG, onde foram realizados os procedimentos analíticos.

O Porto do município de Rio Grande-RS é considerado um dos maiores em movimentação de cargas do país, e atualmente passa por ampliação com a construção de um dique seco junto ao canal de acesso a ele. As atividades rotineiras do porto aliadas às de ampliação, como o aprofundamento do canal de acesso, são possíveis atividades impactantes no ambiente local.



Figura 4 - Imagem de Satélite do Ponto de Amostragem (Google Earth)

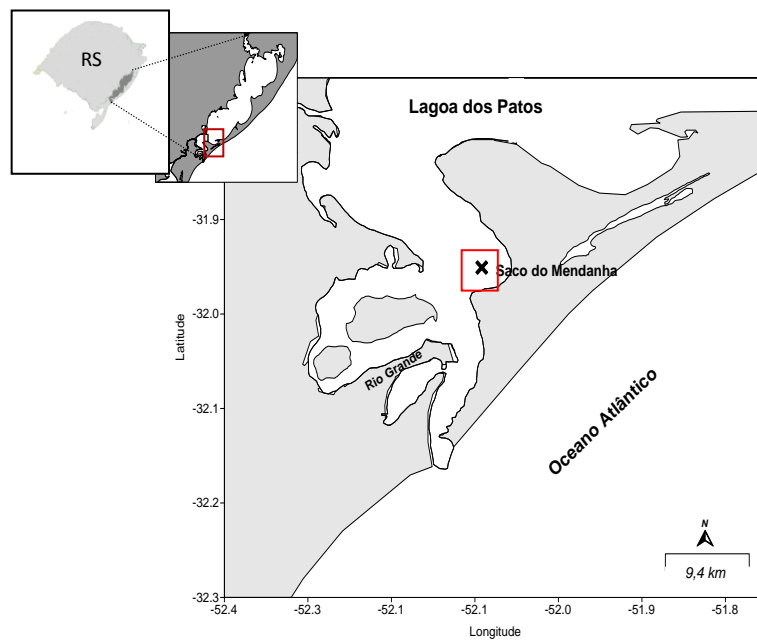


Figura 5 - Localização Geográfica do Ponto de Coleta das Amostras de Sedimentos (Saco do Mendanha).

3.2 Coleta das Amostras de Sedimentos

As amostras de sedimentos foram coletadas nos meses de fevereiro, abril, agosto e novembro de 2009 a bordo da lancha LARUS, durante o monitoramento ambiental do estuário, o qual é periodicamente realizado pelo laboratório de hidroquímica da FURG. A coleta ocorreu em um mesmo ponto da enseada, sendo quatro em cada cruzeiro, totalizando dezesseis.

Em uma das coletas realizadas no Saco do Mendanha, os testemunhos foram coletados em canos de PVC (DI 75 mm; 1m de comprimento) com o auxílio de um amostrador do tipo *gravity corer*, conforme mostrado na Figura 6.

A amostragem do sedimento envolveu a coleta de uma mistura formada por uma camada de água localizada logo acima do sedimento (superfície), pela água intersticial localizada nos poros do sedimento e pelo próprio sedimento.



Figura 6 - Amostrador do Tipo *Corer* com o Testemunhador de PVC Acoplado.

Para esse tipo de coleta, existem diversos coletores, como por exemplo, os do tipo “draga” que proporcionam uma maior área de amostragem e são utilizados quando não se tem a necessidade de preservação do perfil vertical do sedimento. No entanto, no momento da coleta, esses equipamentos causam intensos impactos sobre a amostra, provocando perturbações no sedimento e, conseqüentemente, a destruição da fina camada de água sobre o sedimento (*overlying water*), além da desestruturação das demais camadas. Quando a preservação da *overlying water* e da estrutura vertical do sedimento é importante nos estudos, o coletor mais indicado é do tipo testemunhador, semelhante ao utilizado neste trabalho e que são conhecidos como *corers* ou testemunhos. Esses coletores utilizam a força da gravidade para penetrar no sedimento, permitindo a coleta de perfis verticais intactos. Entre outras vantagens oferecidas por esse tipo de coletor, destacam-se a manutenção do perfil vertical do sedimento, a obtenção de amostras em diferentes profundidades e a viabilidade de se coletar amostras da interface água/sedimento. A desestruturação do sedimento pode provocar alterações na constituição da água intersticial.

Após a coleta dos testemunhos, os mesmos foram fechados com tampas de PVC e mantidos na posição vertical até a chegada no laboratório para posterior preparação.

3.3 Extração da Água Intersticial

Os testemunhos coletados foram levados ao Laboratório de Hidroquímica para a extração da água intersticial. De cada testemunho foram separadas duas frações do sedimento: a primeira compreendida entre 0 e -5 cm e a segunda compreendida entre -15 e -20 cm, conforme mostra a Figura 7.

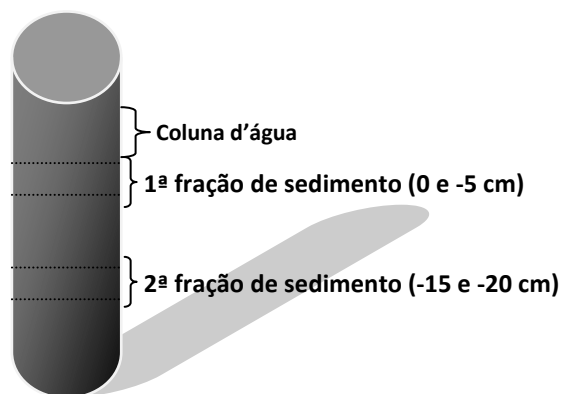


Figura 7 - Representação do Testemunho com as Frações de Sedimentos Utilizados na Extração da Água Intersticial.

Após a retirada das frações de sedimentos, as mesmas foram imediatamente encaminhadas à capela de ambiente inerte (fluxo de N_2). Esta etapa é extremamente importante pois evita o contato das amostras com o oxigênio atmosférico, garantindo dessa forma que o analito de interesse não sofra alterações químicas (oxidação) durante a etapa de extração da água intersticial, o que pode ocasionar perda do metal por precipitação. No interior da capela de ambiente inerte as frações de sedimento são transferidas para frascos de polietileno de alta densidade de 500 mL (Nalgene[®]), purgados previamente com N_2 , vedados e centrifugados por 30 min a

4000 rpm. Após a centrifugação, os frascos retornam à capela de fluxo de N₂ e com o auxílio de uma micropipeta é removido o sobrenadante (água intersticial).

Além das frações de sedimento, também foi coletada amostra de água da coluna (fração de água logo acima da coluna sedimentar) para a determinação de ferro total, dissolvido e lábil.

3.3.1 Tratamento das Amostras

3.3.1.1 Fotodigestor Ultravioleta

De acordo com Batley (1989) a presença da matéria orgânica (MO) dissolvida em águas naturais pode provocar interferências nas análises voltamétricas. Isso ocorre pela geração de sinais espúrios podendo reduzir o sinal analítico. Sob esse ponto de vista, a associação de metais com a MO os torna menos disponíveis e menos reativos. Por esse motivo, deve-se eliminar a MO presente nas amostras, para que estas substâncias possam liberar o metal associado, onde a digestão por irradiação ultravioleta tem sido utilizada com certa frequência (YOKOI, *et al* 1995).

A irradiação ultravioleta (UV) para a decomposição da matéria orgânica passou a ser utilizada entre as décadas de 60 e 70 na determinação de compostos inorgânicos em água do mar (GOLIMOWSKI e GOLIMOWSKA, 1996). A partir de então, a radiação por UV passou a ser empregada também em amostras de águas naturais de rios, lagos, chuva e neve para determinações por voltametria da concentração total de metais (CAVICCHIOLI e GUTZ, 2003).

De acordo com Carvalho e colaboradores (2008), a adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) aumenta a eficiência na digestão das amostras por radiação UV, devido à formação de radicais OH• atuando na degradação da MO. Comprovaram ainda que a adição de 50 µL de H₂O₂ 30% em amostras de água com ácido húmico fortificadas com o ferro e outros metais, são suficientes para degradação da MO por um tempo mínimo de 2 h de radiação UV.

O fotodigestor ultravioleta mostrado na Figura 8, foi proposto por Campos e colaboradores (2001). Semelhante a este, foi utilizado neste trabalho um fotodigestor

artesanal para a remoção da matéria orgânica presente nas amostras de água intersticial. O equipamento é composto basicamente por um cilindro metálico com pequenos furos na base e na parte superior para a circulação de ar, e internamente, foram fixados de maneira equidistantes suportes metálicos para as ampolas de quartzo. Na tampa foi fixado um pequeno ventilador de computador para garantir a ventilação interna e, no centro do cilindro, é fixada uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo externo para melhor eficiência da irradiação ultravioleta.

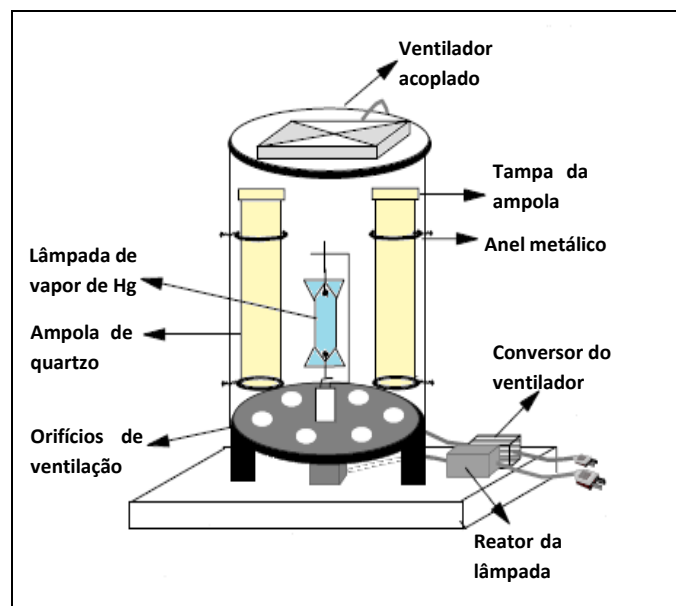


Figura 8 - Fotodigestor UV Construído para Degradação da Matéria Orgânica (Adaptado de Campos, *et al*, 2001).

3.3.1.2 Preparo das amostras para determinação de ferro dissolvido, total e lábil

✓ Ferro dissolvido

Para as análises de ferro dissolvido, logo após a extração da água intersticial, as amostras foram filtradas em um sistema Sartorius[®] com filtros de acetado de celulose 0,2 μm , acidificadas a pH 2,5 com ácido clorídrico suprapur (Merck[®]) e irradiadas com UV por um período de 6 h. Após esta etapa, as amostras foram

congeladas até a realização das análises. Essas análises foram realizadas por voltametria adsortiva de redissolução catódica utilizando o DHN como ligante.

✓ **Ferro total**

Neste trabalho, é considerado ferro total aquele presente na amostra de água intersticial sem passar pelo processo de filtração. A abertura das amostras é feita a quente em copos de teflon[®] usando uma mistura dos ácidos nítrico/clorídrico pa Merck[®] (2 e 3 mL respectivamente) para cada 50 mL de amostra. As amostras são submetidas ao aquecimento em chapa elétrica a 150 °C para solubilização do metal e destruição da matéria orgânica presente. Após a abertura das amostras, as mesmas são congeladas até a realização das análises da mesma forma que a fração de ferro dissolvido descrita anteriormente.

Para as determinações analíticas tanto de ferro total como de ferro dissolvido, foi necessário fazer elevadas diluições prévias das amostras, podendo chegar a valores de até 4000 vezes.

✓ **Ferro lábil**

Na determinação da concentração do ferro lábil, as amostras de águas intersticiais após passarem pela etapa de extração foram filtradas em um sistema Sartorius[®] com membranas de acetato de celulose 0,2 µm. Após a filtração, a qual é realizada em ambiente inerte, as amostras foram colocadas em frascos de polietileno, vedadas e congeladas até a realização das análises.

Tais determinações foram feitas por voltametria de redissolução catódica pela técnica de troca por ligante competitivo onde também foram realizadas diluições das amostras.

3.4 Limpeza do Material

A sensibilidade das técnicas analíticas pode determinar metais traço em águas naturais. Porém, essa determinação implica numa série de cuidados que impedem a contaminação ou a perda do analito (MILANI, *et al*, 2005). As etapas que antecedem a determinação analítica são tão importantes quanto esta, sendo determinantes nos resultados pretendidos.

A vidraria, em geral, utilizada neste trabalho foi lavada primeiramente com água ultra pura (Milli-Q 18,2 MΩcm) e em seguida imersa em banho de ácido nítrico (HNO₃, 5 mol L⁻¹) por cinco dias. Após esse período, foi feito um enxágue e colocado em banho de água ultra pura por 24 h.

Após a etapa de lavagem, o material foi colocado em uma capela de fluxo laminar para secagem e embalagem em filmes de PVC. Porém, para esse procedimento era necessário que a mesma fosse ligada com antecedência mínima de 15 min antes do uso, limpas com álcool etílico comercial e revestida com filme plástico.

O sistema de filtragem foi também lavado com água ultra pura e colocado em banho de ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹ por três dias. Logo após esse período, o material foi colocado em banho de água ultra pura por 24 h, enxaguado novamente com água ultra pura e levado à capela de fluxo laminar para secagem e embalagem em filmes plásticos.

Durante a etapa de lavagem do material foram utilizadas luvas descartáveis de polietileno.

3.5 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e para o preparo das soluções foi utilizada água ultra pura.

✓ **KBrO₃**

Nas determinações polarográficas do ferro total, ferro dissolvido e do ferro lábil, foi utilizado como agente oxidante e intensificador do sinal analítico a solução de bromato de potássio (KBrO₃, JT Baker[®]) 0,4 mol L⁻¹, preparada a partir de 0,668 g do sal em 10 mL de água ultra pura.

✓ **Solução Padrão de Fe**

A solução padrão de ferro foi preparada a partir da solução estoque de ferro de 1000 ppm. Foram preparadas soluções padrões de ferro de concentrações de 500, 100 e de 50 ppb, a partir da solução estoque em ácido clorídrico 0,05 mol L⁻¹ suprapur (Merck[®]). Para o preparo da solução padrão de ferro 500 ppb, utilizou-se 25 µL da solução estoque em 50 mL de ácido clorídrico 0,05 mol L⁻¹.

✓ **HEPPS**

O ácido 4-(2-hidroxietil)-piperazina-1-propanossulfônico (HEPPS Fluka[®], pH 8,0) foi utilizado como solução tampão e foi preparado a partir de 0,505 g do ácido em 2 g de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹.

✓ **NaOH**

A solução de hidróxido de sódio (NaOH Merck[®]) 0,5 mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução de 1 g deste sal em 20 mL de água ultra pura, transferido para um balão volumétrico de 50 mL e aferido o volume.

✓ **DHN**

O ligante orgânico sintético (complexante) utilizado nas determinações de ferro foi o 2,3-dihidroxi-naftaleno (DHN, Fluka[®]) 20 mmol L⁻¹, preparado a partir de 0,160 g em 50 g de metanol.

Todos os reagentes preparados, foram mantidos sob refrigeração e a cada trimestre renovados, a fim de garantir a qualidade dos mesmos.

3.6 Instrumentação

3.6.1 Polarógrafo

As determinações voltamétricas de ferro foram realizadas em um analisador polarográfico da marca EG&G PARC (“Princeton Applied Research”) modelo 394B Polarographic Analyser (Figura 9), acoplado à uma célula voltamétrica com eletrodo de gota de mercúrio modelo 303A, utilizado no modo de gota suspensa (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Dropping Electrode*). A célula é constituída de um eletrodo de referência, um de trabalho e um auxiliar. A agitação da amostra foi realizada com o auxílio de um agitador modelo 305 PAR, também da marca EG&G. Os voltamogramas obtidos a partir das análises realizadas foram registrados pelo interfaceamento com um microcomputador.



Figura 9 - Equipamento Polarográfico Modelo 394B e o Sistema de Eletrodos 303A Interfaceado ao Microcomputador.

3.6.2 Eliminação do Oxigênio

O gás utilizado para desoxigenação foi o nitrogênio da White Martins S.A., com alto teor de pureza. Mesmo assim, foram utilizados dois frascos lavadores (Figura 10) intercalados entre o cilindro de N_2 e a célula voltamétrica, sendo essa uma das formas mais utilizadas para a remoção do oxigênio em presença de N_2 .

O frasco A contém uma solução redutora de vanadato de amônio e pequenos fragmentos de zinco puro e a qualidade da mesma é observada através de sua coloração. O frasco B contém água ultra pura para evitar que vestígios da solução redutora chegue até a célula voltamétrica.

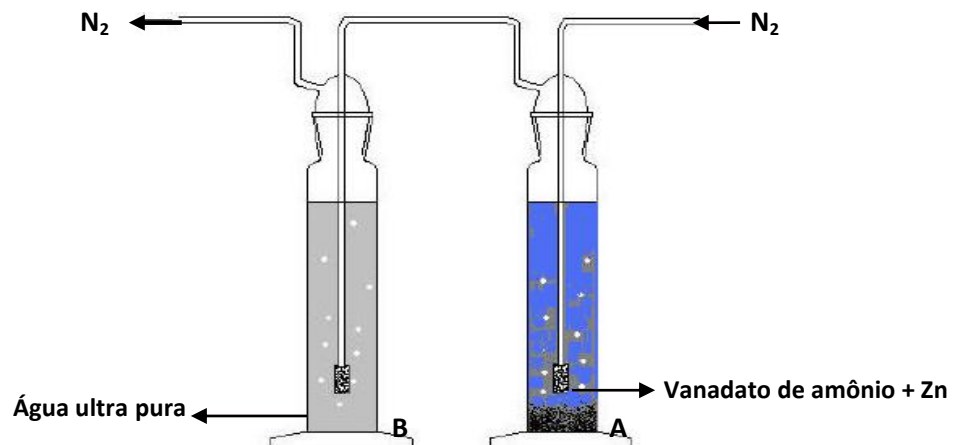


Figura 10 - Frascos Lavadores para Desoxigenação das Amostras. (A) Vanadato de Amônio e Zinco em Meio Ácido, (B) Água Ultra Pura.

3.6.3 Célula voltamétrica

A célula voltamétrica (Figura 11) é constituída basicamente de um eletrodo de referência, um auxiliar e um de trabalho. O eletrodo de referência é constituído de um fio de prata (Ag) imerso em uma solução saturada de cloreto de potássio (KCl 3 mol L^{-1}), a fim de formar uma fina camada de cloreto de prata (AgCl) sobre o fio de prata (eletrodo de Ag/AgCl). Este eletrodo possui potencial fixo e seu contato com a

solução analítica se dá através de um disco de vidro sinterizado adaptado a um tubo de vidro envolvendo o eletrodo de referência.

O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo é constituído de um fio de platina (Pt). Sua principal função é minimizar as variações de potencial no eletrodo de trabalho. A corrente registrada no voltamograma é a corrente gerada entre os eletrodos auxiliar e o de trabalho.

O eletrodo de trabalho utilizado foi de gota suspensa de mercúrio (HMDE). Existem outros tipos de eletrodos de trabalho, como o de filme de mercúrio, de carbono vítreo, de ouro, de platina e de carbono modificado com substâncias químicas para determinações específicas.

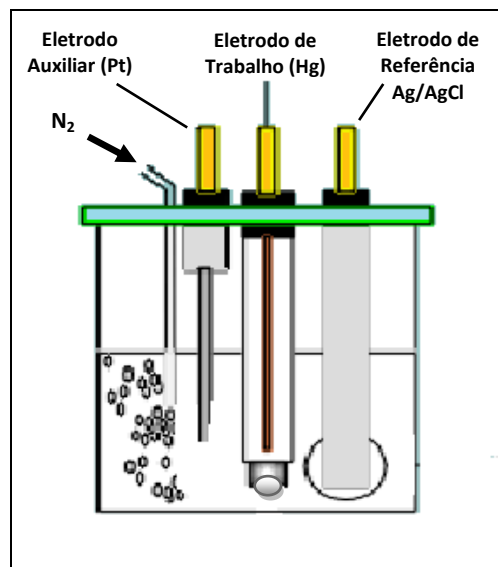


Figura 11 - Célula Voltamétrica (sistema de três eletrodos e a entrada de nitrogênio).

As células utilizadas neste experimento foram de vidro EG&G e de teflon[®], volume de 20 mL.

4 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO

4.1 Estudos Preliminares na Otimização do Método Voltamétrico

Nas determinações das concentrações de ferro, foram realizados alguns estudos preliminares para os parâmetros voltamétricos, a fim de se encontrar as melhores condições experimentais na determinação da concentração do ferro na água intersticial, utilizando as técnicas voltamétricas de redissolução catódica com varredura de onda quadrada. Os parâmetros voltamétricos utilizados para a determinação do teor de ferro segue o proposto por van den Berg e colaboradores (2001 e 2006), o qual utilizou o tampão HEPPS (pH 8,1), o oxidante e intensificador de sinal KBrO_3 e o ligante DHN. Porém, aqui alguns parâmetros voltamétricos foram otimizados tais como: concentração do ligante DHN, frequência, tempo de deposição, potencial de condicionamento, velocidade de varredura do potencial e altura do pulso. Na otimização desses parâmetros, outros foram pré-fixados para a realização dos testes propostos. A Tabela 2 apresenta os parâmetros voltamétricos pré-fixados.

Tabela 2 - Parâmetros Voltamétricos Pré-fixados

Parâmetro Voltamétrico	
Potencial inicial (V)	-0,4
Potencial final (V)	-0,8
Tempo de purga (s)	300
Tempo de condicionamento (s)	10
Tempo de equilíbrio (s)	10

4.1.1 Concentração de DHN Adicionado à Célula Voltamétrica

A estrutura do ligante orgânico DHN é mostrada na Figura 12, tendo a função de formar um complexo com o ferro (III) $[\text{Fe}(\text{DHN})_n]$, o qual será adsorvido na gota de mercúrio do eletrodo de trabalho. Durante a varredura do potencial, o ferro (III) do complexo é reduzido a ferro (II), o qual é oxidado novamente a ferro (III) pelo agente oxidante bromato de potássio (KBrO_3). Assim forma-se o ciclo de oxirredução do ferro.

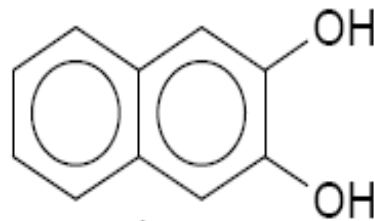
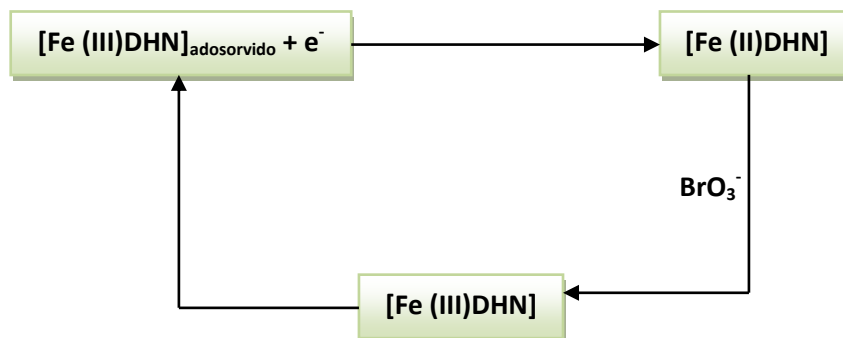


Figura 12 - Estrutura Molecular do Ligante 2,3-dihidroxi-naftaleno.

Segundo van den Berg e Obata (2001) o mecanismo de reação proposto para o processo redox é o seguinte:



Neste teste para a concentração do ligante DHN (20 mmol L^{-1}) adicionado à célula voltamétrica contendo 10 mL de água ultra pura, $100 \text{ }\mu\text{L}$ do tampão HEPPS 1 mol L^{-1} ($\text{pH } 8,0$), $500 \text{ }\mu\text{L}$ do oxidante bromato de potássio $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e $20 \text{ }\mu\text{L}$ do padrão de ferro ($8,96 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$), ocorreram adições gradativas de diferentes concentrações do complexante de $10, 20, 30, 40, 60, 100$ e $120 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.1.2 Frequência

Para avaliação da frequência foram realizadas variações entre 10 e 80 Hz nas mesmas condições analíticas utilizadas no item anterior.

4.1.3 Tempo de Deposição

A deposição do analito na gota de mercúrio é feita eletroliticamente quando aplica-se o potencial de deposição durante um determinado tempo e mantendo a solução sob agitação. Tempos de deposição muito longos, acima de um minuto, devem ser evitados, pois podem gerar sinais voltamétricos desconfigurados. A agitação irá garantir a deposição da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo de trabalho. Nesta etapa, ocorre a redução do metal e conseqüentemente a sua deposição na superfície do eletrodo de mercúrio.

Assim, foram testados diferentes tempos de deposição os quais sofreram variação de 0; 5; 15; 20 e 25 s.

4.1.4 Potencial de Condicionamento

Na escolha do melhor potencial de condicionamento, foram realizadas variações de -0,05 a -0,6 V.

4.1.5 Velocidade de Varredura do Potencial

Permanecendo os parâmetros voltamétricos otimizados anteriormente, variou-se a velocidade de varredura de 2 a 10 mV s⁻¹.

4.1.6 Altura do Pulso

Para definir a melhor altura de pulso, esse parâmetro foi variado entre 0,02 e 0,20 V.

4.2 Validação do Método Analítico

Um novo método analítico, a adaptação ou a implementação de um método já conhecido, envolve o processo de avaliação que permite estimar a sua eficiência. Esse processo chama-se validação ou revalidação para métodos já implantados, onde o principal objetivo é demonstrar a aplicabilidade do método analítico. Desse modo, a linearidade, a faixa de trabalho, o limite de detecção (LD), o limite de quantificação (LQ) e a exatidão, entre outros, são parâmetros conhecidos como figuras de mérito que são essenciais na avaliação da aplicabilidade de um método analítico (BRITO *et al*, 2003; RIBANI, *et al*, 2004).

Um método analítico deve garantir confiabilidade nos seus resultados, ou seja, que esse resultado seja o mais próximo possível do valor real, o que significa que o resultado obtido na análise seja verdadeiro, considerando ainda o erro experimental. A garantia de que um método analítico recém desenvolvido gere informações confiáveis, é feita verificando-se a validade do método. O procedimento adequado para essa verificação é chamado validação (MENDHAM *et al*, 2000).

Na validação do método analítico foi utilizado o material de referência certificado (MRC, SRLS-4, National Research Council Canada) para amostras de água doce, onde a concentração de ferro é de $1,84 \mu\text{mol L}^{-1}$. Normalmente esses materiais são acidificados com ácido nítrico (HNO_3) a pH inferior a 2, e durante a etapa de irradiação com UV os íons nitrato (NO_3^-) são reduzidos a íons nitrito (NO_2^-), os quais provocam interferência no sinal voltamétrico durante as análises. Esta interferência foi minimizada diluindo-se 2500 vezes o MRC com água ultra pura.

Neste trabalho foram determinadas a Curva Analítica e a Faixa Linear de Trabalho, os Limites de Detecção e Quantificação, a Exatidão e a Precisão do método analítico.

4.2.1 Curva Analítica e Faixa Linear de Trabalho

Para a determinação analítica de ferro, foi construída a curva analítica pela adição sucessiva de alíquotas de padrão com concentração conhecida à célula voltamétrica, juntamente com os demais reagentes analíticos. Foram construídas duas curvas analíticas, onde na primeira foi utilizada amostra de água do mar sintética (BAUNGARTEM, *et al*, 1996) e a segunda, água ultra pura. As duas curvas foram construídas com a finalidade de testar o método para matrizes distintas: água salina e água doce.

A partir da curva analítica foi possível determinar a faixa linear de trabalho, definida como o intervalo linear o qual compreende uma faixa de concentração que se estende desde a menor concentração, onde é possível se realizar uma medida quantitativa (LQ), até a concentração na curva que se desvia da linearidade.

Esta faixa de trabalho é definida ainda como a faixa de concentrações onde a sensibilidade é constante, o que corresponde a capacidade do método fornecer resultados proporcionais à concentração do analito (INMETRO, 2003). Assim, em uma amostra de 10 mL de água do mar sintética foram realizadas 36 adições de 20 μL de padrão de ferro $8,96 \mu\text{g L}^{-1}$. Em cada adição do padrão foram realizadas três leituras da corrente de pico (ip) e o cálculo da concentração foi feito através das médias geradas dessas leituras.

Para a curva analítica utilizando água ultra pura, foram realizadas 13 adições de 50 μL de padrão de ferro $8,96 \mu\text{g L}^{-1}$ em 10 mL de água ultra pura. As leituras das correntes para cada adição foi feita também em triplicada, calculando-se a média das correntes.

Na construção das curvas analíticas, foram utilizados os parâmetros voltamétricos otimizados nos testes anteriores (concentração de DHN, frequência, tempo de deposição, potencial de condicionamento, velocidade de varredura do potencial e altura do pulso).

4.2.2 Limites de Detecção e de Quantificação

O Limite de Detecção (LD) é definido como a menor concentração detectada, mas não necessariamente quantificada. Já o Limite de Quantificação (LQ) consiste na menor concentração do analito, a qual pode ser quantificada na amostra, com precisão e exatidão aceitáveis. Dessa forma, a sensibilidade do método pode ser avaliada através do cálculo de LD e LQ (SKOOG, 2002; RIBANI, *et al*, 2004).

Na Figura 13, encontra-se representada a curva analítica com os respectivos LD, LQ, Limite de Linearidade (LL) e o intervalo linear da faixa de trabalho.

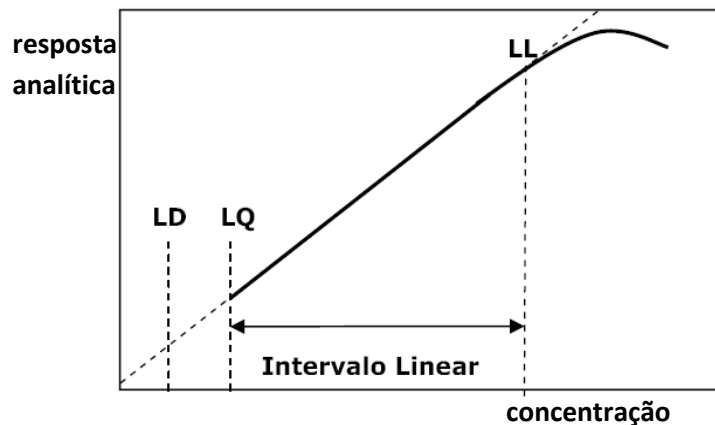


Figura 13 – Representação da Curva Analítica de um Determinado Método (Skoog, 2002).

Estes limites podem ser calculados de maneiras distintas, como por exemplo, através dos parâmetros da curva analítica ou então baseado no desvio padrão (s) quando se analisa o MRC (van den BERG, 1986).

Neste trabalho, o LD e LQ na metodologia proposta, foram calculados pela análise do MRC SLRS-4 para água doce onde a concentração de ferro é de $1,84 \mu\text{mol L}^{-1}$. Também calculou-se os limites pelo método da amostra fortificada. Para isso, fortificou-se 10 mL de água do mar sintética (AMS) pela adição de $10 \mu\text{L}$ de padrão de ferro $8,96 \mu\text{g L}^{-1}$. O LD foi calculado considerando-se o critério de três desvios padrão ($3s$).

O desvio padrão (s) foi calculado a partir de seis repetições da determinação da concentração de uma amostra do MRC SLRS-4 com teor de ferro conhecido. A

concentração de cada determinação foi realizada pelo método da adição de padrão, sendo que para cada adição foram realizadas três leituras do sinal analítico (ip) e calculado a média dessas leituras. O LD foi calculado multiplicando-se o desvio padrão das seis determinações por 3,3.

O MRC foi diluído (25 vezes) com água ultra pura, submetido à irradiação UV por 6 h na presença de 10 μL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a fim de eliminar a matéria orgânica presente na amostra.

Foram preparadas seis células voltamétricas, cada uma com 10 mL de água ultra pura, 500 μL de bromato de potássio (KBrO_3) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, 100 μL de HEPPS (pH 8) e 20 μL do ligante orgânico DHN. Em cada célula foi adicionado 100 μL do MRC diluído e irradiado. Foram realizadas três adições de 50 μL de padrão de ferro de concentração de $0,896 \mu\text{mol L}^{-1}$ em cada determinação.

Para a amostra de água do mar sintética fortificada, preparou-se também seis células voltamétricas com 10 mL da amostra. Em cada uma adicionou-se 10 μL de padrão de ferro de $8,96 \mu\text{g L}^{-1}$, proporcionando assim a fortificação da amostra com $8,96 \text{ nmol L}^{-1}$ de ferro. O bromato de potássio, o tampão e o ligante foram adicionados nas mesmas condições das utilizadas para o MRC. Para cada célula foram feitas três adições de 20 μL de padrão de ferro de $8,96 \mu\text{g L}^{-1}$.

Em cada adição de padrão de ferro foram realizadas três leituras da corrente de pico e calculada a média das mesmas para determinar a concentração do analito.

Nessas determinações dos limites de detecção e de quantificação, as mesmas foram realizadas em sequência, ou seja, as leituras das correntes registradas para cada célula foram realizadas no mesmo dia e nas mesmas condições analíticas.

O LQ é considerado como 3 vezes o LD ou 10 vezes o desvio padrão das seis determinações (RIBANI, *et al*, 2004).

4.2.3 Precisão

É a representação da dispersão dos resultados obtidos em ensaios independentes. A concentração de ferro foi determinada a partir de seis réplicas com três adições de padrão para cada réplica.

A precisão foi calculada a partir da repetibilidade dos resultados obtidos nos cálculos anteriores. Assim, a precisão da metodologia foi expressa em termos do desvio padrão relativo (RSD), também conhecido como coeficiente de variação (CV) (RIBANI, *et al*, 2004; NEVADO, *et al*, 2005).

4.2.4 Exatidão

A exatidão foi calculada através da recuperação do analito de duas formas: utilizando o MRC e através de amostras de AMS, fortificadas com o analito em estudo. A determinação da recuperação através do MRC SLRS-4 e com amostras de AMS fortificadas foram descritas no item 4.2.2.

A recuperação foi calculada através da equação:

$$\text{Recuperação (\%)} = (C_1/C_2) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

C_1 = Concentração determinada na amostra (nmol L^{-1})

C_2 = Concentração nominal na amostra (nmol L^{-1})

4.3 Procedimento para Determinação das Concentrações de Ferro

O procedimento para a determinação das concentrações de ferro e a sua especiação química, encontra-se representado na Figura 14.

Nessa Figura estão representados os procedimentos adotados para as determinações analíticas de ferro total, dissolvido e lábil. Após a centrifugação, água intersticial extraída é dividida em duas frações: uma é acidificada com HCl suprapur[®] e reservada para a determinação de ferro total. A outra fração é submetida à filtração com membranas de acetato de celulose 0.2 μm , onde uma alíquota do filtrado é acidificada a pH 2 e reservada para determinação de ferro dissolvido, e a outra é reservada para a especiação química.

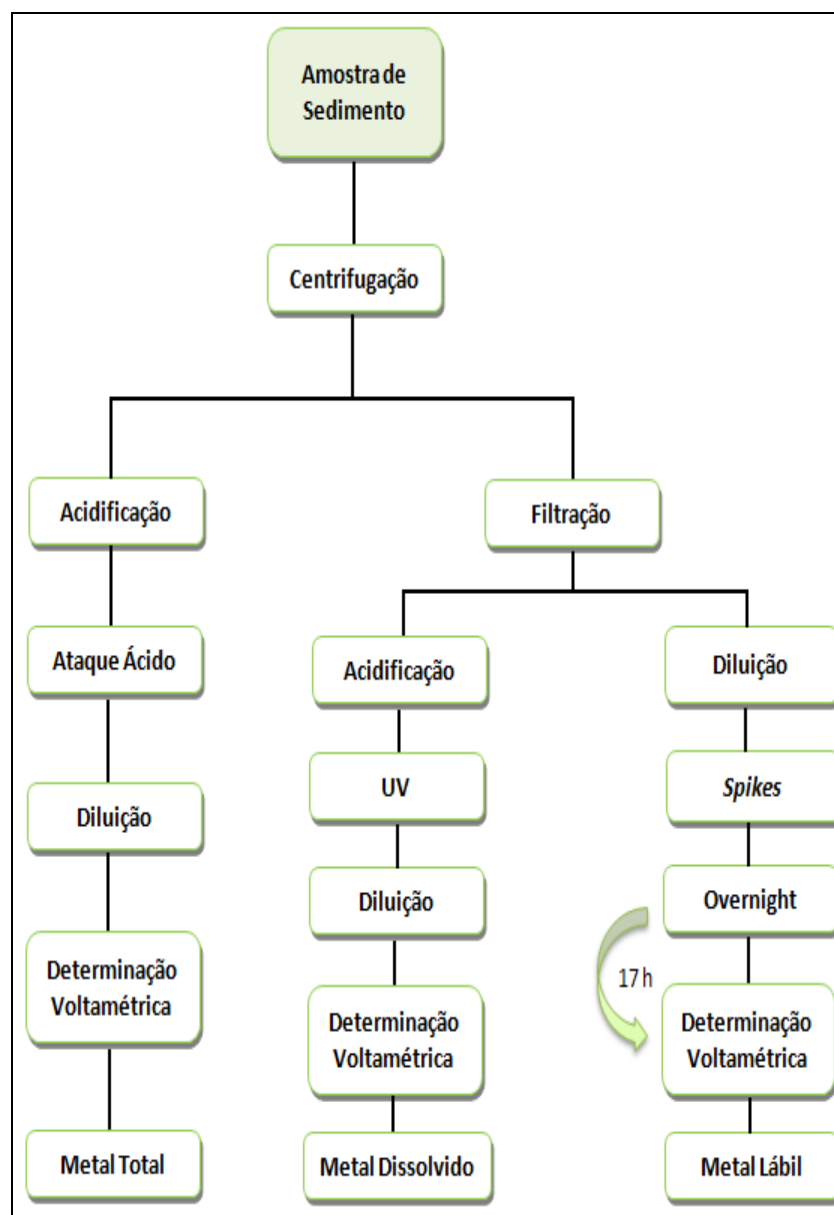


Figura 14 - Esquema do Procedimento Analítico na Determinação das Frações do Metal.

4.3.1 Ferro Total

Para a determinação da concentração de ferro total, as amostras foram diluídas na ordem de até 4000 vezes com água ultra pura em razão da elevada concentração do analito nas amostras. Nesta etapa as amostras não foram filtradas como descrito no item 3.3.1.

Na célula voltamétrica foram adicionados 10 mL de amostra diluída com os reagentes determinados para o método analítico. Como oxidante e intensificador de sinal analítico foi adicionado 500 μL de bromato de potássio (KBrO_3) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$, 100 μL de tampão HEPPS/NaOH (pH 8,0) e por fim 20 μL do ligante orgânico DHN/MeOH 20 mmol L^{-1} . A seguir, foi realizada a desoxigenação da amostra por 300 s com N_2 .

Após as leituras das intensidades de corrente (ip) geradas pelas amostras, foram realizadas três adições de 20 μL de padrão de ferro de concentração de $8,96 \mu\text{mol L}^{-1}$, onde igualmente foram registradas as intensidades de corrente em tréplica e calculadas as médias destas em cada adição, contribuindo cada adição com $17,92 \text{ nmol L}^{-1}$ do padrão de ferro. Nessa determinação foi utilizada a Voltametria de Redissolução Catódica de varredura de potencial no modo de onda quadrada.

4.3.2 Ferro Dissolvido

As concentrações de ferro dissolvido foram determinadas da mesma forma que para o ferro total. A diferença da fração total para a dissolvida encontra-se no preparo da amostra, onde para a fração dissolvida a amostra é filtrada em membranas de acetato de celulose $0,2 \mu\text{m}$ e irradiadas com UV por 6 h.

O procedimento analítico para a determinação da fração dissolvida do metal é o mesmo utilizado para a fração total como descrito anteriormente.

4.3.3 Ferro Lábil

Na determinação da concentração de ferro lábil, as amostras de água intersticial foram apenas filtradas em membranas de acetato de celulose de 0,2 μm e diluídas em até 4000 vezes. Após a diluição, foram adicionadas em dez células voltamétricas, 10 mL da amostra de água intersticial diluída, 20 μL do ligante DHN e 100 μL do tampão HEPPS com exceção do oxidante bromato de potássio, o qual foi adicionado apenas no momento das leituras das intensidades de correntes. Nesta etapa, é de extrema importância a otimização da concentração do ligante adicionado, uma vez que a janela de detecção do analito está relacionada com a concentração adicionada do ligante orgânico. Dessa forma, para pequenas concentrações da fração lábil deve-se adicionar pequenas concentrações do ligante, onde foram feitas adições de concentrações do padrão de ferro nas células, com exceção da primeira, em volumes de 20, 30, 40, 50, 60 e 70 μL do padrão de 0,896 $\mu\text{mol L}^{-1}$ nas células 2 a 5. Nas células de 6 a 10, as adições foram de 20, 30, 40, 50 e 60 μL do padrão de ferro de 8,96 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

As células contendo a amostra e os reagentes ficaram em repouso por um período de 17 h (*overnight*) para que o equilíbrio químico entre as espécies envolvidas fosse atingido (van den BERG, 2006). A determinação de ferro lábil foi realizada pela técnica de troca por ligante de competição, onde o ligante orgânico adicionado irá competir com os ligantes naturais da amostra.

Para a determinação do ferro lábil em águas intersticiais, foi empregada a técnica voltamétrica de redissolução catódica, aliada à técnica de troca por um ligante de competição, a CLE-AdCSV (do inglês *Competing Ligand Exchange-Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry*). Através desta técnica, são determinadas frações de metal lábil, após um tempo de equilíbrio, quando se adiciona um ligante que compete com os ligantes naturais presentes na amostra (CAMPOS e van den BERG, 1994).

Nesta determinação, em cada uma das dez células voltamétricas são adicionadas alíquotas de padrão de ferro de concentração conhecida em proporções crescentes. Assim, irá ocorrer uma complexação do ferro com o ligante DHN, gerando uma intensidade de corrente (*ip*) para cada concentração de ferro. Cada

dados gerado da titulação foi registrado em um gráfico de intensidade de corrente versus concentração de ferro. A Figura 15 mostra uma curva de titulação na determinação da concentração de ferro lábil e a inclinação para o cálculo do coeficiente angular (S).

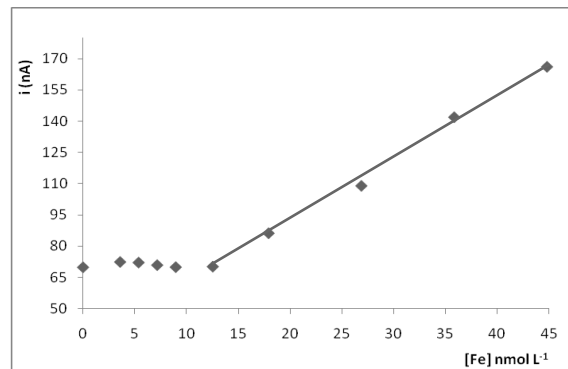


Figura 15 – Curva de titulação na determinação da concentração de ferro lábil.

É possível através dos dados gerados pela curva de titulação, determinar a concentração de ferro lábil, através da razão entre a intensidade de corrente gerada no primeiro ponto da titulação e o coeficiente angular (S) obtidos dos últimos pontos da curva de titulação, escolhendo-se aqueles com melhor declividade:

$$[\text{Fe}_{\text{lábil}}] = i_p/S \quad (6)$$

5 RESULTADOS

5.1 Otimização dos Parâmetros Voltamétricos

5.1.1 Concentração de DHN

Através das diferentes concentrações de DHN testadas, foi possível concluir que a melhor concentração do ligante orgânico (complexante) a ser adicionada em 10 mL de amostra é de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ (concentração final na célula voltamétrica). A Figura 16 mostra que para valores inferiores a este, a intensidade de corrente decresce. Isto ocorre em função da concentração de DHN ser insuficiente para complexar o ferro presente na amostra e não gerar o sinal analítico. É possível notar também que o potencial esperado para o ferro ($-0,6 \text{ V}$) pouco varia independente da concentração do complexante adicionado.

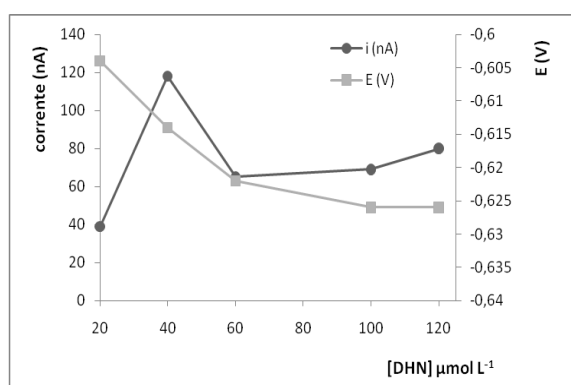


Figura 16 - Gráfico das Intensidades de Corrente (i_p) na Otimização da Concentração de DHN Adicionada à Célula Voltamétrica.

A Figura 17 mostra os voltamogramas obtidos para as variações das concentrações de DHN adicionadas, onde foi possível observar que para concentrações superiores a $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ a intensidade de corrente também diminuiu. A formação do pico de corrente ocorreu somente a partir da adição de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante e valores inferiores a este não houve formação de pico de corrente.

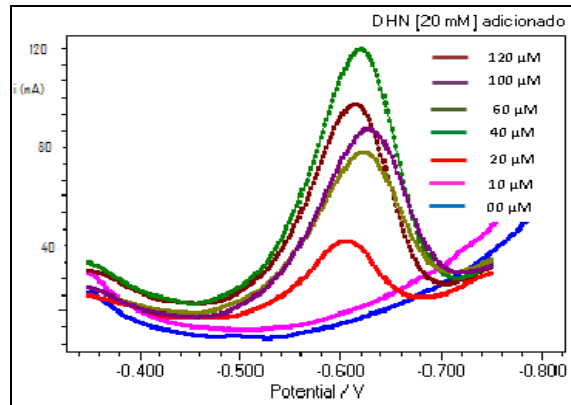


Figura 17 - Voltamogramas para as diferentes concentrações de DHN adicionadas em 10 mL de água ultra pura fortificada com $17,92 \text{ nmol L}^{-1}$ de ferro na presença do tampão HEPPS e do KBrO_3 .

5.1.2 Frequência

Neste teste foi definida como 10 Hz a melhor frequência para o método proposto. Na Figura 18 é apresentado o efeito da variação da frequência sobre a intensidade de corrente (i_p). Nessa frequência o potencial (E) é o que mais se aproxima de -0,6 V (potencial esperado para o ferro). Frequências entre 30 e 70 Hz apresentam intensidades de corrente médias de 45 nA, porém o potencial é deslocado para valores que se distanciam do esperado.

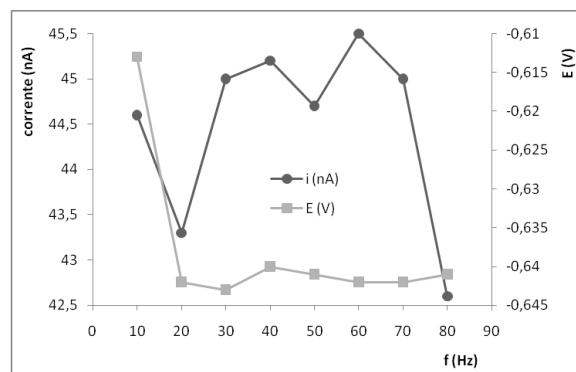


Figura 18 - Efeito da variação da Frequência sobre a Intensidade de Corrente (i_p) e do Potencial (E).

5.1.3 Tempo de Deposição

Foram testados diferentes tempos de deposição, os quais variaram a cada 5 s, num intervalo de 0 a 25 s, onde observou-se o melhor pico de intensidade de corrente foi para o tempo de 20 s conforme mostrado na Figura 19. Para os diferentes tempos testados, o potencial não apresentou significativa variação, apresentando valores médios de -0,63 V. Para tempos superiores a 20 s observou-se um decréscimo na intensidade de corrente. Na Figura 20 são apresentados os voltamogramas registrados para os diferentes tempos de deposição testados, onde os tempos de 15 e 25 s estão sobrepostos.

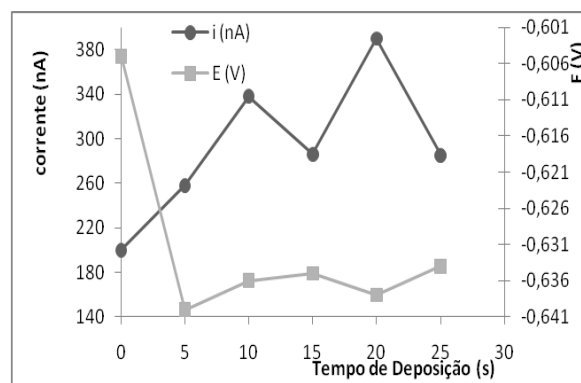


Figura 19 - Efeito da Variação do Tempo de Deposição sobre a Intensidade de Corrente (i_p).

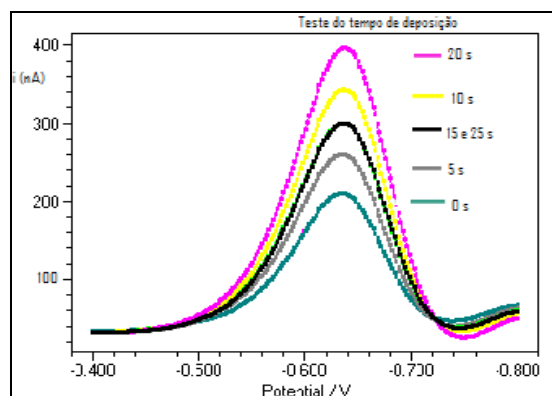


Figura 20 - Voltamogramas para $26,88 \text{ nmol L}^{-1}$ de Ferro em 10 mL de Água na Presença de $20 \text{ }\mu\text{L}$ de DHN, $100 \text{ }\mu\text{L}$ de HEPPS e $500 \text{ }\mu\text{L}$ de KBrO_3 em Diferentes Tempos de Deposição.

5.1.4 Potencial de Condicionamento

Para otimização do potencial de condicionamento foram aplicados potenciais de -0,05 a -0,6 V, conforme mostrado na Figura 21, tendo sido o mesmo selecionado em -0,1 V, onde foi registrada a maior intensidade de corrente (220 nA). Este valor de potencial é o mesmo encontrado por van den Berg e Obata (2001). Na Figura 22 são mostrados os voltamogramas obtidos para os diferentes potenciais de condicionamento testados, onde é possível observar pequenas variações na intensidade de corrente para potenciais entre -0,1 e -0,3 V.

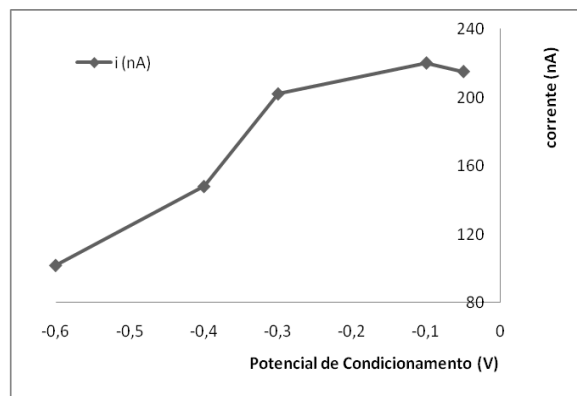


Figura 21 - Efeito da Variação do Potencial de Condicionamento sobre a Intensidade de Corrente.

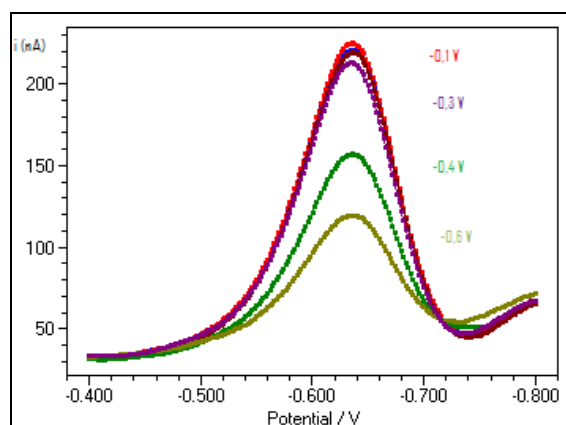


Figura 22- Voltamogramas Obtidos da Variação do Potencial de Condicionamento.

5.1.5 Velocidade de Varredura do Potencial

A velocidade de varredura do potencial foi variada de 2 a 10 mV s^{-1} . A Figura 23 mostra que na velocidade de 4 mV s^{-1} , ocorre a maior intensidade de corrente (100 nA). Porém, nessa velocidade o voltamograma não apresenta o melhor formato (definição) apresentando um “alargamento” da base. A velocidade de varredura do potencial definida como adequada foi de 2 mV s^{-1} , onde o voltamograma apresenta o melhor formato, conforme mostrado na Figura 24. Velocidades de 6, 8 e 10 mV s^{-1} provocam também um “alargamento” do voltamograma.

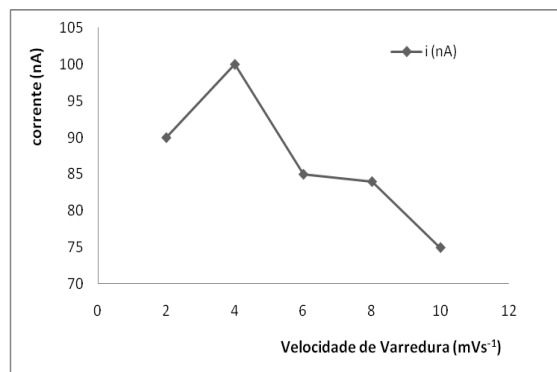


Figura 23 – Efeito da Variação da Velocidade de Varredura do Potencial sobre a Intensidade de Corrente (i_p).

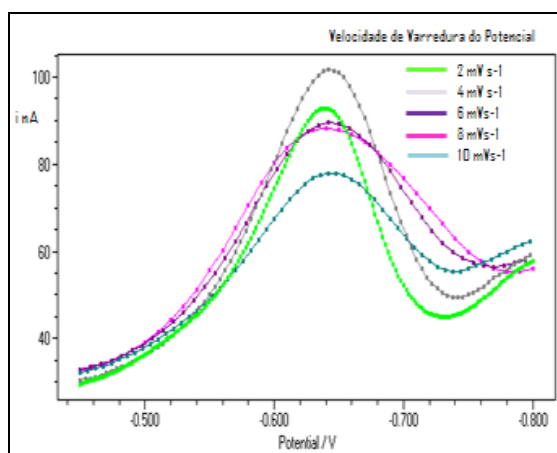


Figura 24 - Voltamogramas com diferentes Velocidades de Varredura do Potencial.

5.1.6 Altura do Pulso

Para todas as alturas de pulso testadas, a intensidade de corrente apresentou uma pequena variação, ficando em média 50 nA, com exceção da altura de 0,02 V que apresentou a menor intensidade de corrente, conforme mostra a Figura 25. Para definir a melhor altura de pulso, foram variadas alturas entre 0,02 V e 0,20 V. Como pode se observar, o melhor pico obtido foi com a altura de pulso em 0,08 V e o potencial em -0,6 V. No entanto, quando esses parâmetros foram aplicados nas determinações de ferro, os voltamogramas apresentaram pouca definição. Por esse motivo, foi definida como a melhor altura de pulso a de 0,05 V, onde os voltamogramas apresentaram a melhor definição quando aplicados nas amostras. A Figura 25 mostra os voltamogramas para este teste.

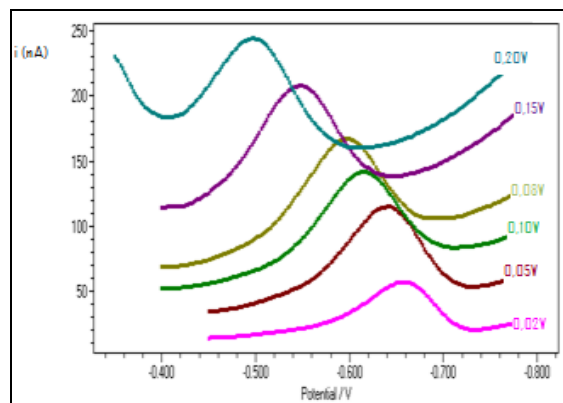


Figura 25 - Voltamogramas para as Variações da Altura de Pulso em 10 mL de Água na Presença de Padrão de Ferro ($8,96 \mu\text{mol L}^{-1}$).

5.2 Faixa Linear de Trabalho

A curva analítica foi construída pela adição de 36 alíquotas de 20 μL de padrão de ferro ($8,96 \mu\text{mol L}^{-1}$) em 10 mL de amostra de água do mar sintética. Na Figura 26 está representada a curva analítica para as adições de padrão de ferro, onde é possível observar a perda de linearidade a partir de 300 nmol L^{-1} de ferro.

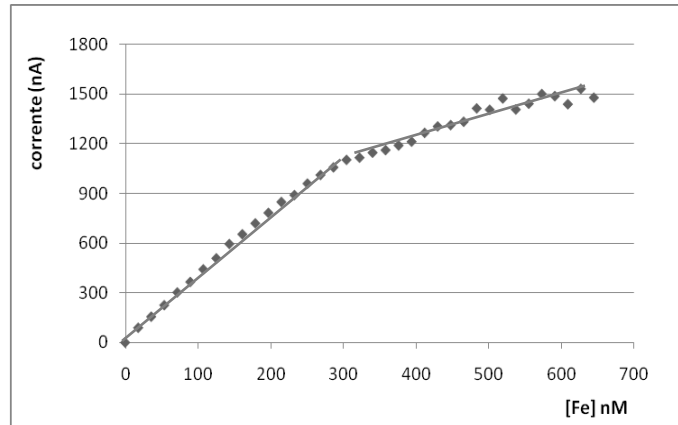


Figura 26 - Construção da Curva Analítica com 36 adições de 20 μL de Padrão de Ferro ($8,96 \mu\text{mol L}^{-1}$) em 10 mL de Água do Mar Sintética, na presença do KBrO_3 e do tampão HEPPS.

A Figura 27 mostra os voltamogramas obtidos na construção da curva analítica e a Figura 28 mostra a faixa linear de trabalho obtida na validação do método com AMS com coeficiente de correlação R^2 de 0,9961 e LL de 304 nmol L^{-1} .

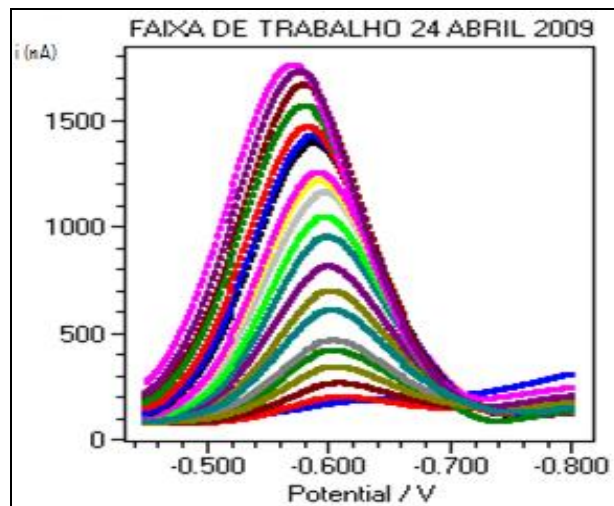


Figura 27 - Voltamogramas Obtidos na Construção da Curva Analítica com Água do Mar Sintética.

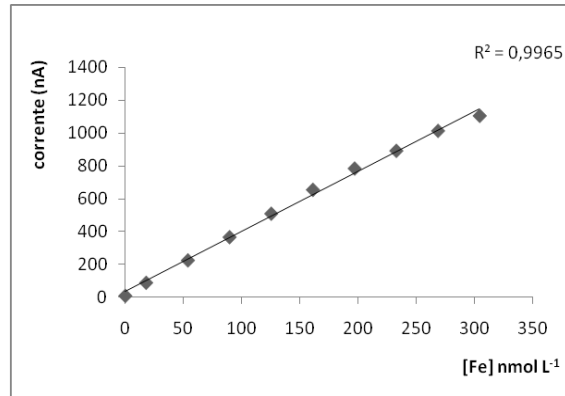


Figura 28 - Faixa Linear de Trabalho Obtida na Validação do Método com Água do Mar Sintética.

Na Figura 29 observa-se a faixa linear de trabalho obtida da curva analítica construída a partir de 13 adições de 50 μL de padrão de ferro ($8,96 \mu\text{g L}^{-1}$) em 10 mL de água ultra pura. Nesta curva o coeficiente de correlação R^2 encontrado foi de 0,9905, inferior ao encontrado para a água do mar sintética. É possível observar também que a perda de linearidade ocorre a partir de 179 nmol L^{-1} , valor também inferior ao encontrado para água do mar sintética (300 nmol L^{-1}).

É possível concluir que a água do mar apresenta a melhor faixa de trabalho quando comparada à água ultra pura, o que pode ser explicado pelo fato de a água do mar apresentar maior carga iônica e favorecer os processos eletrolíticos.

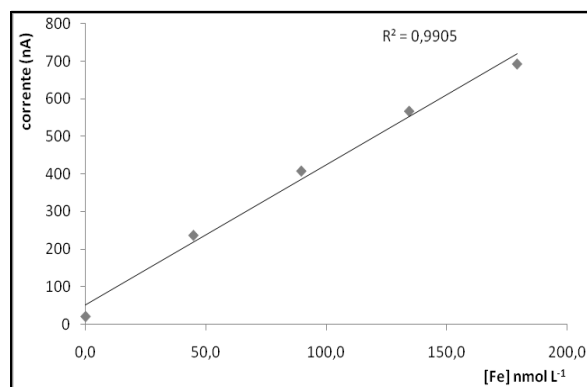


Figura 29 - Faixa Linear de Trabalho Obtida na Validação do Método com Água Ultra Pura.

5.2.1 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção calculado foi de $0,11 \text{ nmol L}^{-1}$, calculado a partir de três vezes o desvio padrão encontrado no teste de recuperação com o MRC SLRS-4. O Limite de Quantificação foi encontrado, multiplicando-se o desvio padrão (s) por 10 e obtendo-se $0,36 \text{ nmol L}^{-1}$. Nagai e colaboradores (2004, 2007) encontraram o LQ de $1,8 \text{ nmol L}^{-1}$ para água doce de lago eutrofizado, utilizando soluções em branco com água ultra pura a partir do cálculo do desvio padrão.

5.2.2 Precisão

Nos métodos analíticos para níveis de traços, e dependendo da complexidade da amostra, é aceito um desvio padrão relativo (RSD) de até 20%. Neste trabalho, o RSD encontrado foi de $\pm 4,9 \%$ ($n=6$).

5.2.3 Exatidão

A exatidão foi obtida pelo método da recuperação, onde foi utilizado o MRC com concentração de ferro definida. Foi feita, também, a recuperação em uma amostra de água do mar sintética fortificada com concentração conhecida do analito. Para o MRC foi utilizado $100 \mu\text{L}$ deste, diluído (25 vezes), e adicionado à célula voltamétrica com 10 mL de água ultra pura. Foram utilizados 10 mL de água do mar sintética fortificada com $10 \mu\text{L}$ de padrão para os testes de recuperação.

A Tabela 3 mostra os resultados das recuperações obtidas com as amostras do MRC SLRS-4) e de água do mar sintética. É possível observar que a recuperação foi melhor para o MRC (98%). As amostras de água do mar sintética não foram acidificadas nem irradiadas, o que pode ter favorecido para uma recuperação inferior ao MRC.

Tabela 3 - Recuperações obtidas com o MRC e com Água do Mar Sintética (AMS)

	n	[Fe] μM Nominal	[Fe] μM Determinado	s	CV (%)	Recuperação (%)	LD (nM)	LQ (nM)
MRC	6	1,84	1,81	0,036	4,9	98,28	0,11	0,36
AMS	6	8,96	8,65	0,247	2,9	96,54	0,74	2,47

Os parâmetros voltamétricos pré-fixados e otimizados utilizados nas determinações analíticas das concentrações de ferro total, dissolvido e lábil são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4 - Parâmetros Voltamétricos Utilizados nas Determinações de Fe

Parâmetro Voltamétrico	
Tempo de Purga (s)	300
Tempo de Condicionamento (s)	10
Tempo de Equilíbrio (s)	10
Tempo de Deposição (s)	20
Frequência (Hz)	10
Potencial de Condicionamento (V)	-0,1
Potencial Inicial (Ei, V)	-0,4
Potencial Final (Ef, V)	0,8
Altura do Pulso (V)	0,05
Velocidade de Varredura do Potencial (mV s^{-1})	2

O tempo de purga de 300 s foi utilizado somente na primeira leitura da corrente de pico (ip). Como foram realizadas leituras de corrente em réplicas, para as duas últimas, a purga é reduzida para 60 s.

5.3 Resultados Complementares

5.3.1 Matéria Orgânica, Inorgânica e Granulometria

Além das análises das concentrações de ferro, foram também determinados os percentuais de matéria orgânica, inorgânica e granulométricos das frações de sedimentos.

As análises complementares de granulometria, MO e MI foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG/DGEO) da FURG, utilizando o método de peneiragem para a areia e pipetagem para o silte e argila (SUGUIO, 1973). Para a análise granulométrica foi determinado o percentual de areia, silte e argila nas duas profundidades estudadas. A determinação do percentual de matéria orgânica e inorgânica foi realizada a partir de 5 g de sedimento, levados ao forno de mufla por 8 h a 550° C.

A partir da granulometria é possível verificar a existência de correlação entre o tamanho do grão, a MO e o aporte de metal. A fração mais fina, rica em nutrientes e a MO – constituídos por frações de minerais inorgânicos, materiais orgânicos e bioquímicos – são devido às suas características físico-químicas, os principais adsorventes para uma série de metais presentes no ambiente aquático. Em termos granulométricos, a capacidade de adsorção do sedimento aumenta à medida em que a dimensão da partícula diminui (POLETO, 2008).

A Figura 30 mostra a composição granulométrica e dos teores de MO e MI para o sedimento estudado. A MO representa em torno de 10% do sedimento, enquanto que a MI representa em torno de 90% em peso do sedimento. Em relação à granulometria, observa-se que as frações mais finas (silte e argila) encontram-se na menor profundidade, ou seja, no topo do sedimento (de 0 a -5 cm). Na fração inferior, de maior profundidade, há predominância da fração arenosa de granulometria mais grosseira (68%).

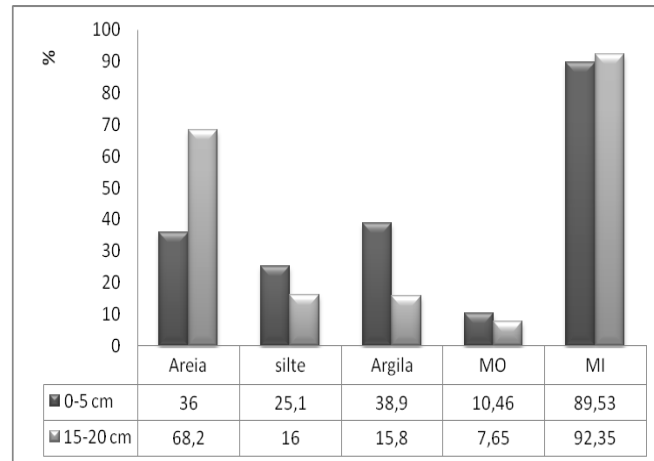


Figura 30 - Frações Granulométricas do Sedimento Coletado no Saco do Mendanha nas Diferentes Profundidades (cm) e dos Percentuais de MO e MI.

5.3.2 Nitrato, Nitrito, Fosfato, Temperatura, pH e Eh

As concentrações de nitrato, de nitrito e de fosfato foram realizadas pelos métodos descritos por Aminot e Chaussepied (1983; apud: BAUMGARTEN *et al*, 1996). As análises de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e fosfato (PO_4^{3-}) foram realizadas nas amostras de água intersticial das diferentes profundidades. As medidas de temperatura, pH e Eh foram realizadas logo após a extração da água intersticial com o auxílio do instrumento Mettler Toledo Modelo MP 120.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de temperatura, pH e Eh das amostras de água intersticial e da interface água/sedimento para os diferentes perfis (profundidades) e meses amostrados. A salinidade foi determinada apenas na coluna d'água. Também são apresentadas as concentrações dos nutrientes nitrogenados (NO_3^- , NO_2^-) e de fosfato (PO_4^{3-}). Em razão da pequena quantidade de amostra de água intersticial obtida em algumas frações de sedimento, não foi possível a realização de algumas análises, sendo representado na Tabela como *NA (Não Analisada).

TABELA 5 – Conc. de nitrato, nitrito, fosfato, pH, Eh, T e salinidade

Coleta	Prof. (cm)	NO ₃ ⁻ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)	PO ₄ ³⁻ (μM)	pH	Eh (mV)	T (° C)	Sal.
fev/09	interface	*NA	*NA	*NA	7,62	88	25,21	16,7
	0 e -5	11,57	0,62	0,86	7,76	-15	25,65	*NA
	15 e -20	*NA	*NA	*NA	7,92	76	26,32	*NA
abr/09	interface	7,42	0,42	0,59	7,52	104	17,5	32,7
	0 e -5	5,11	1,99	5,52	7,21	-52	18,2	*NA
	15 e -20	1,53	0,03	*NA	7,93	21	19,8	*NA
ago/09	interface	12,06	3,61	1,03	7,32	65	17,98	3,2
	0 e -5	9,91	0,62	1,59	7,44	-23	18,43	*NA
	15 e -20	6,06	0,16	51,01	7,89	87	18,88	*NA
nov/09	interface	7,87	2,19	5,28	7,44	51	25	0,8
	0 e -5	0,88	0,81	33,31	7,92	-4	25,1	*NA
	15 e -20	1,83	0,26	92,04	7,87	107	27,62	*NA

*ND - Não Analisado

✓ Temperatura

As temperaturas registradas nas amostras de água intersticial coletadas no Saco do Mendanha apresentaram valores mais elevados nos meses de fevereiro e novembro para a fração mais profunda (entre -15 e -20 cm) de 26,32 °C e 27,62 °C respectivamente, e para os perfis mais próximos à superfície a temperatura média apresentou valores de 25 °C, o que era esperado em função do período sazonal. Para os meses de abril e agosto, foi observado um decréscimo na temperatura para valores próximos a 18 °C em todos os perfis. A Figura 31 mostra as temperaturas registradas nos meses amostrados nos diferentes perfis de profundidades.

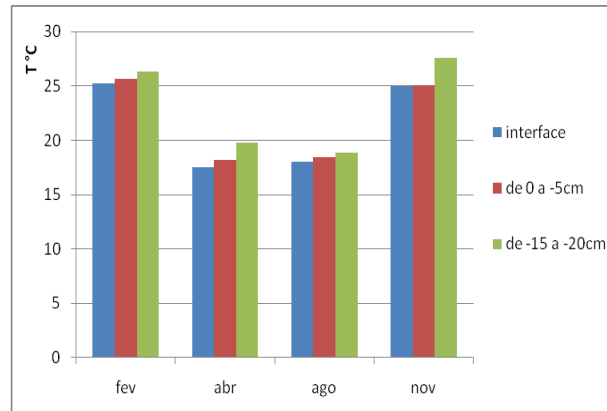


Figura 31 – Temperaturas registradas nos meses amostrados e nos diferentes perfis (interface água/sedimento, de 0 a -5cm e de -15 a -20 cm).

✓ pH

Em ambientes estuarinos, o pH se assemelha ao das águas marinhas que são em média 8,0. No entanto, como as águas fluviais apresentam caráter ligeiramente ácido e como os estuários são corpos hídricos intermediários entre essas águas e as marinhas, o pH de estuários são ligeiramente alcalinos, apresentando na maioria das vezes um gradiente de pH aumentando com a salinidade, o que nesse estudo não foi observado. Porém, o pH do estuário estudado concorda com outros (Figueiredo, *et al*, 2006) onde ocorrem a mistura de água doce com água do mar.

Os valores de pH do estuário em estudo apresentaram pouca variação em todos os meses e perfis amostrados. A salinidade no local apresentou significativa variação, sendo 16 no mês de fevereiro, 33 no mês de abril e valores próximos a zero nos meses de agosto e novembro de 2009, influenciados pelos regimes de enchentes e vazantes respectivamente.

É possível observar uma discreta relação entre a salinidade e o pH para a interface, com a elevação do pH paralelamente ao aumento da salinidade. Nos períodos em que foram registradas maiores precipitações pluviométricas (agosto e novembro) e quando a salinidade assumiu valores iguais a zero, o pH da água da interface sedimento/coluna d'água segue o comportamento teórico preconizado, ou seja, valores de pH mais altos associados a amostras com salinidades mais altas.

Foram observados valores de pH consistentemente mais elevados para a água intersticial extraída no intervalo entre -15 e -20 cm do testemunho. Esse fato é característico, ao ser comparado com a fração mais superficial dos testemunhos, pois esta última caracteriza-se por intensa atividade microbiológica e com conseqüente redução de pH. Valores de pH com essa ordem de grandeza também são reportados por Figueiredo *et al* (2006), com variações entre 7,95 e 8,75 no estuário de Itamaracá - PE. A Figura 31 mostra os valores de pH para as amostras de água intersticial e para a interface nos períodos amostrados.

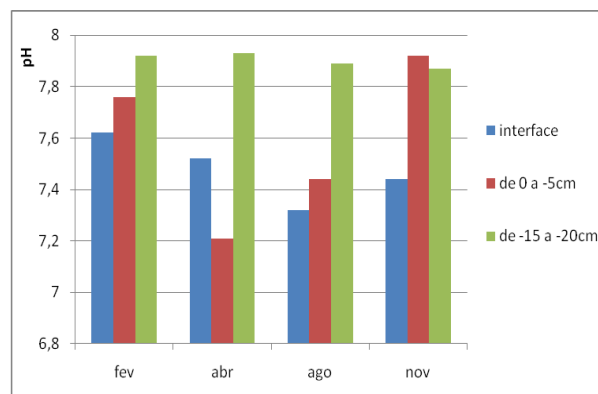


Figura 32 – Valores de pH nas amostras de água intersticial e na interface água/sedimento nos meses amostrados.

É possível observar na Figura 32 que o pH apresentou valores superiores a 7,8 nos quatro meses de amostragem na profundidade entre -15 e -20 cm. Essa variação de pH é esperada dentro dessa faixa de acordo com estudos neste estuário realizados por Niencheski e Baumgarten (2000).

✓ Eh

O potencial de oxi-redução (Eh) apresentou caráter redutor para todas as amostras na profundidade compreendida entre 0 e -5 cm, variando de -15 mV no mês de fevereiro a -4 mV no mês de novembro. Esse caráter redutor pode estar associado à presença de sulfetos nessa fração dos testemunhos. Essa afirmação está baseada em observações realizadas no momento da abertura dos

testemunhos. Nessa fração de sedimentos, ocorre também a maior proporção granulométrica de finos (silte 25,1% e argila 38,9%), concentrando a maior proporção de matéria orgânica. A Figura 33 mostra a imagem de sedimento da fração compreendida entre 0 e -5 cm de um dos testemunhos.



Figura 33 – Imagem de sedimento da fração entre 0 e -5 cm do testemunho amostrado.

Embora os valores de Eh para as amostras da interface água/sedimento e da água intersticial mais profundas do testemunho caracterizem um ambiente oxidativo, os valores registrados caracterizam uma região de transição entre os dois comportamentos, ou seja, entre oxidativo e redutor. A análise granulométrica, mostrada na Figura 30, mostra a presença da matéria orgânica em maior proporção na fração superior do sedimento, ocasionando nessa região o maior consumo de oxigênio para decomposição desses compostos, o que justificaria o caráter redutor nesse perfil do sedimento. A Figura 34 mostra o Eh nos diferentes perfis amostrados.

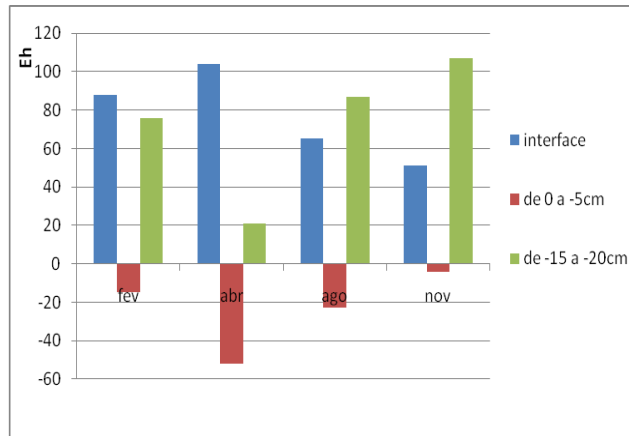
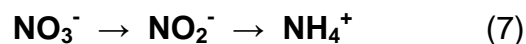


Figura 34 – Perfis de Eh nas amostras de água intersticial e na interface água/sedimento.

✓ Concentrações de Nitrato e Nitrito

As águas intersticiais dos sedimentos, quando comparadas às águas estuarinas superficiais, apresentam normalmente maior concentração de amônio (NH_4^+) do que de NO_3^- e de NO_2^- , pois as águas intersticiais são geralmente mais redutoras do que a coluna d'água, promovendo a ocorrência de reações denitrificantes, formando o íon amônio, conforme mostrado na Equação 8:



O nitrato e o nitrito ocorrem nas águas intersticiais, assim como também nas águas superficiais e, em função da sua maior estabilidade, o íon nitrato aparece, geralmente, em maior proporção na fase aquosa. Os resultados mostrados na Tabela 5 comprovam essa tendência, onde as concentrações de nitrato são maiores do que as de nitrito em todos os períodos sazonais amostrados e também em todas as profundidades. A maior concentração de nitrito ocorreu no mês de agosto na interface água/sedimento ($3,61 \mu\text{mol L}^{-1}$), onde foi encontrada também a maior concentração de nitrato ($12,06 \mu\text{mol L}^{-1}$). Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Niencheski e Baumgarten (2007) em estudos realizados no Saco da Mangueira.

A Figura 35 mostra as concentrações de nitrato e nitrito nos períodos amostrados e nos diferentes perfis (profundidades).

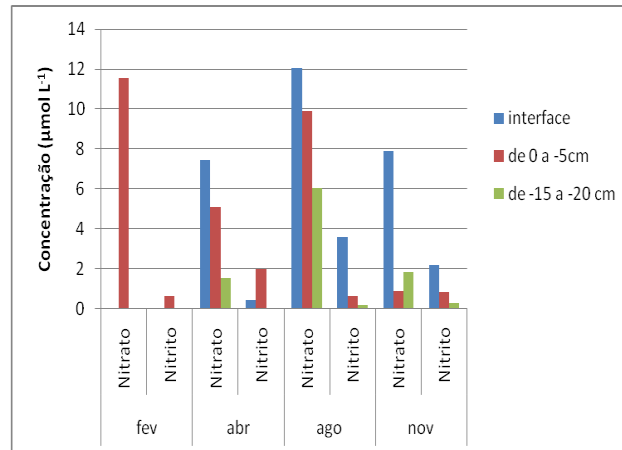


Figura 35 - Concentrações de nitrato e nitrito nos meses amostrados e nos diferentes perfis (No mês de fevereiro as determinações foram realizadas somente na interface).

Levando-se em consideração a dinâmica desses dois nutrientes (NO_3^- e NO_2^-) nos diferentes perfis (interface água/sedimento, de 0 a -5 cm e de -15 a -20 cm), pode-se concluir que o local estudado apresentou, em todas as campanhas, no perfil compreendido entre 0 e -5 cm, comportamento de ambiente que variou de redutor a levemente oxidante na interface, em função de nesses perfis apresentarem as maiores concentrações de NO_2^- .

✓ Concentrações de Fosfato

O fósforo é um nutriente que pode atuar como um fator limitante na produção primária de ecossistemas aquáticos, podendo levar à eutrofização e gerando alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas do meio. O sedimento é um compartimento de grande importância para se avaliar a intensidade de impactos a que esses ecossistemas estão ou estiveram submetidos, em função das trocas de nutrientes e de outros poluentes com a coluna d'água. A relevância do sedimento em atuar como fonte ou então como depósito de fósforo está relacionada aos processos que afetam o seu equilíbrio na interface água/sedimento (LOPEZ, 1991).

Por esse motivo, é importante determinar as concentrações de fosfato nos sedimentos e em águas intersticiais, a fim de se avaliar o potencial desse compartimento em liberar esse nutriente para a fase aquosa. Temperaturas elevadas produzem aumento da atividade microbiana nos sedimentos, produzindo um decréscimo de oxigênio nas águas intersticiais, favorecendo dessa forma a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e conseqüentemente a liberação de fósforo para a colua d'água.

Neste trabalho, as concentrações do íon fosfato (PO_4^{3-}) apresentaram variações consideráveis, sendo acentuadas no mês de novembro nos perfis compreendidos entre 0 e -5 cm ($33,31 \mu\text{mol L}^{-1}$) e de -15 a -20 cm ($92,04 \mu\text{mol L}^{-1}$) conforme mostrado na Tabela 5, e apresentando valores mínimos nos meses de fevereiro, abril e agosto para o perfil mais próximo à coluna d'água ($0,59 \mu\text{mol L}^{-1}$). Pode-se observar também, que o fosfato apresentou um comportamento uniforme no aumento ou decréscimo das concentrações para os diferentes perfis estudados, ou seja, o maior aumento da concentração ocorreu para o perfil compreendido entre 0 e -5 cm, variando de $0,86 \mu\text{mol L}^{-1}$ no mês de fevereiro para $33,31 \mu\text{mol L}^{-1}$ no mês de novembro. Em relação ao período sazonal, as maiores concentrações de fosfato foram encontradas nos meses de agosto e novembro, períodos onde foram registradas as maiores precipitações, o que pode ter ocasionado uma maior inserção de poluentes no ambiente, ocasionando assim um maior aporte do nutriente.

A Tabela 6 mostra níveis do íon fosfato encontrados neste trabalho e em águas intersticiais de outro ambiente estudado na Lagoa dos Patos.

Tabela 6 - Níveis de fosfato em águas intersticiais em diferentes ambientes

Ambiente	Faixa de concentração (μM)	Referência	Perfil Prof. (cm)
Saco da Mangueira(RS) com aporte antrópico	7,1 - 101,2	BAUMGARTEN (2001)	38
Saco da Mangueira(RS) sem aporte antrópico	4,4 - 59,0	BAUMGARTEN (2001)	38
Saco da Mangueira(RS) com aporte de efluentes industriais	11,4 - 103,4	BAUMGARTEN (2001)	38
Saco do Mandanha(RS)	0,59 - 92,1	ESTE ESTUDO	20

É possível observar na Tabela 6 que os valores apresentam concordância com os estudos realizados em outra enseada rasa (Saco da Mangueira) da Lagoa dos Patos. Como a água intersticial é um compartimento intermediário entre o sedimento e a coluna d'água, a concentração de uma determinada espécie química pode refletir em níveis semelhantes de um compartimento para outro. Neste caso, os níveis observados de fosfato na interface (água/sedimento) são muito inferiores aos encontrados nos perfis mais profundos da água intersticial.

5.4 Concentrações de Fe_{total} , $Fe_{dissolvido}$ e $Fe_{lábil}$

A Tabela 7 apresenta as concentrações determinadas de ferro total, de ferro dissolvido e de lábil nos diferentes perfis (profundidades) e períodos amostrais. Também apresenta as concentrações de ligantes naturais (CL) e valores das constantes de estabilidade (K).

Os teores de ferro apresentados na Tabela 7 mostram que a fração dissolvida e total do metal apresentaram variações expressivas nas concentrações para os diferentes perfis e meses estudados ($6,25 - 390,30 \mu\text{mol L}^{-1}$). Para a fração lábil, do metal, a maior concentração ocorreu no mês de abril ($135,37 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Tabela 7 - Concentrações de Fe, do ligante (CL) e valores da constante de estabilidade (K)

Coleta	Prof. (cm)	$[Fe]_{diss} (\mu\text{mol L}^{-1})$	$[Fe]_{total} (\mu\text{mol L}^{-1})$	$[Fe]_{lábil} (\mu\text{mol L}^{-1})$	CL ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	K
fev/09	interface	231	325	*NA	*NA	*NA
	0 a -5	36,77	106	12,41	90,29	$1,0 \cdot 10^{15}$
	15 a -20	6,25	148	4,64	8,63	$2,2 \cdot 10^{15}$
abr/09	interface	45,49	350,8	37,05	51,36	$1,1 \cdot 10^{15}$
	0 a -5	322,7	390,3	135,37	188	$3,1 \cdot 10^{15}$
	15 a -20	11,7	150	17,84	16,08	$1,7 \cdot 10^{15}$
ago/09	interface	11,44	83,36	13,5	14,86	$1,7 \cdot 10^{15}$
	0 a - 5	19,56	63,92	27,6	100,2	$2,4 \cdot 10^{15}$
	15 a -20	7,8	145	10,51	11,66	$4,6 \cdot 10^{15}$
nov/09	interface	21,72	219,2	21,53	38,24	$1,8 \cdot 10^{14}$
	0 a - 5	23	104,24	15,12	98,76	$1,2 \cdot 10^{15}$
	15 a -20	17,28	203	12,33	10,08	$1,6 \cdot 10^{15}$

*Não Analisada

A solubilidade do ferro é intimamente dependente da condição redox do meio, assim em meios redutores espera-se encontrar baixas concentrações do metal. Desta maneira era esperado que as maiores concentrações de ferro fossem encontradas no perfil entre -15 e -20 cm, onde o Eh foi oxidante em todas as amostragens.

Na interface (coluna d'água/sedimento) as maiores concentrações de ferro dissolvido e de ferro total ocorreram nos meses de fevereiro e abril, sendo que a concentração de ferro dissolvido diminui consideravelmente nos meses de abril, agosto e novembro quando comparados a fevereiro. Nos meses de agosto e de novembro foram observadas as menores concentrações do metal, tanto dissolvido quanto total, sendo a menor concentração de ferro dissolvido observada no mês de agosto ($11,44 \mu\text{mol L}^{-1}$) e a maior no mês de fevereiro ($231 \mu\text{mol L}^{-1}$). Em relação ao ferro total, a maior concentração ocorreu no mês de abril ($350,80 \mu\text{mol L}^{-1}$) e a menor no mês de agosto ($83,36 \mu\text{mol L}^{-1}$). Em relação ao ferro lábil, no mês de fevereiro não foram realizados os estudos de especiação para a fração da interface, em função de as amostras terem sido equivocadamente acidificadas, impossibilitando assim a determinação da fração lábil. A maior concentração de ferro lábil ocorreu no mês de abril ($37,05 \mu\text{mol L}^{-1}$) para a interface. É observado também que na coluna d'água, as concentrações de ferro dissolvido, assumem os menores valores em períodos chuvosos (agosto e novembro) e os maiores valores em períodos de estiagem (fevereiro e abril).

Para o perfil compreendido entre 0 e -5 cm, ocorreu um aumento expressivo na concentração do ferro para as três formas estudadas: dissolvido, total e lábil. A concentração de ferro dissolvido passou de $36,77 \mu\text{mol L}^{-1}$ no mês de fevereiro para $322,70 \mu\text{mol L}^{-1}$ em abril, tendo um acréscimo de aproximadamente dez vezes na concentração. Esses valores também são reportados por Belzile e colaboradores (2003) onde a concentração de ferro dissolvido encontrada na água intersticial na profundidade entre 0 e -5 cm foi de $350 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a partir da profundidade de -10 cm a concentração de ferro dissolvido assume valores constantes de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$. A concentração de ferro total variou nesse perfil de $106 \mu\text{mol L}^{-1}$ no mês de fevereiro para $390 \mu\text{mol L}^{-1}$ e a fração lábil variou de $12,41 \mu\text{mol L}^{-1}$ em fevereiro para $135,37 \mu\text{mol L}^{-1}$ em abril. No mês de abril o local estudado apresentou

salinidade de 33, o que pode ter favorecido na remoção do ferro da coluna d'água para a sedimentar, provocando aumento nas concentrações de ferro na água intersticial.

No perfil compreendido entre -15 e -20 cm, as concentrações de ferro dissolvido e de total não apresentaram variações significativas em todas as campanhas realizadas, variando de 6,25 a 17,28 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o ferro dissolvido e de 145 a 203 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o ferro total. Esse comportamento demonstra que nessa profundidade ocorrem poucas alterações nas concentrações do metal, conseqüentemente poucas interações com a camada superior de sedimento e com a coluna d'água. A concentração de ferro lábil nessa profundidade também apresentou pouca variação na concentração durante os quatro meses de amostragem, demonstrando dessa forma que o metal encontra-se pouco disponível para a biota.

As Figuras 36 e 37 mostram as curvas analíticas das análises realizadas para o ferro dissolvido e total do perfil compreendido entre 0 e -5 cm e as Figuras 38 e 39 mostram as curvas analíticas das análises do perfil compreendido entre -15 e -20 cm para o ferro dissolvido e total respectivamente.

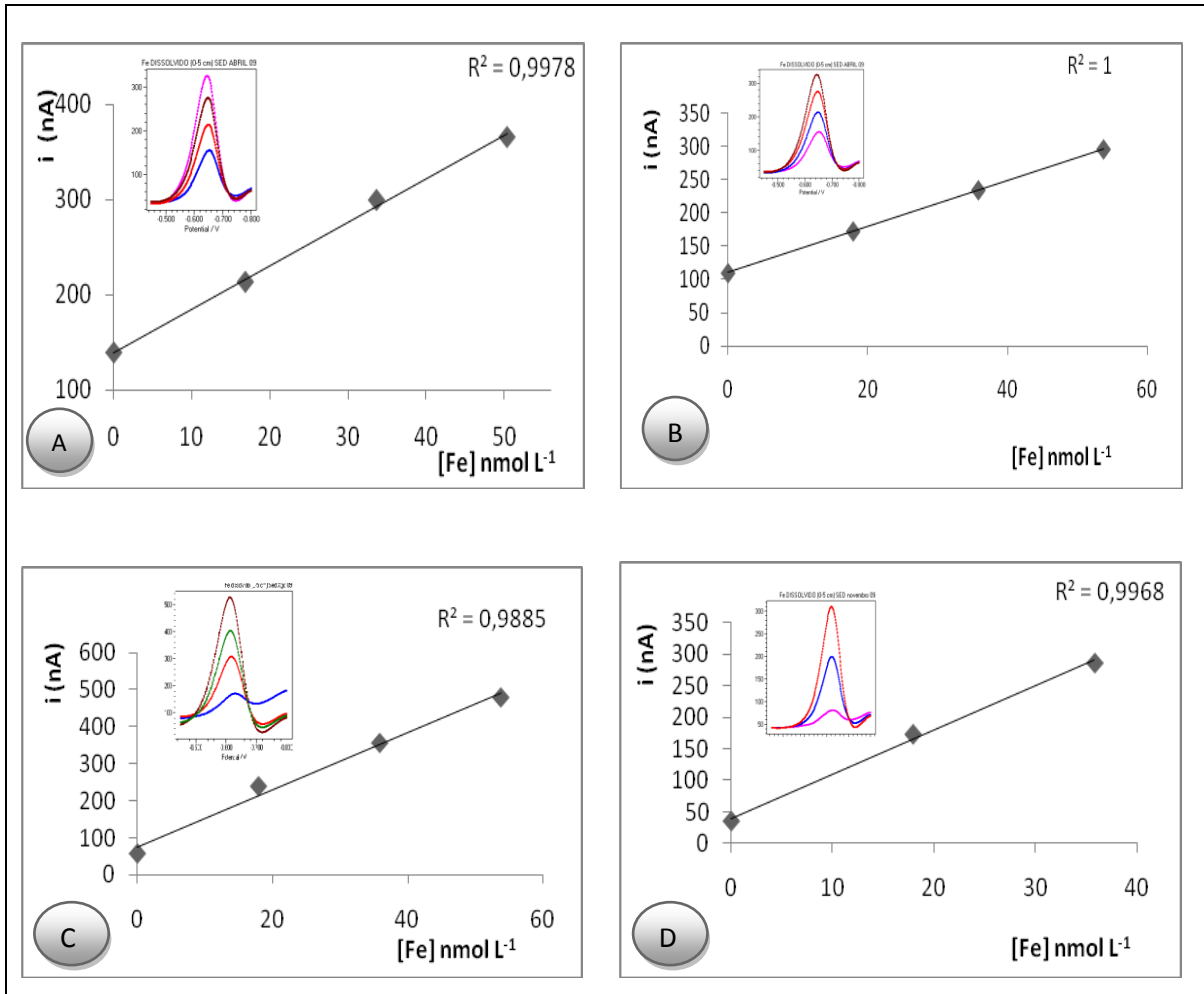


Figura 36 - Curvas Analíticas das Determinações de Fe_{diss} Presentes nas Frações entre 0 e -5 cm dos Sedimentos Coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009.

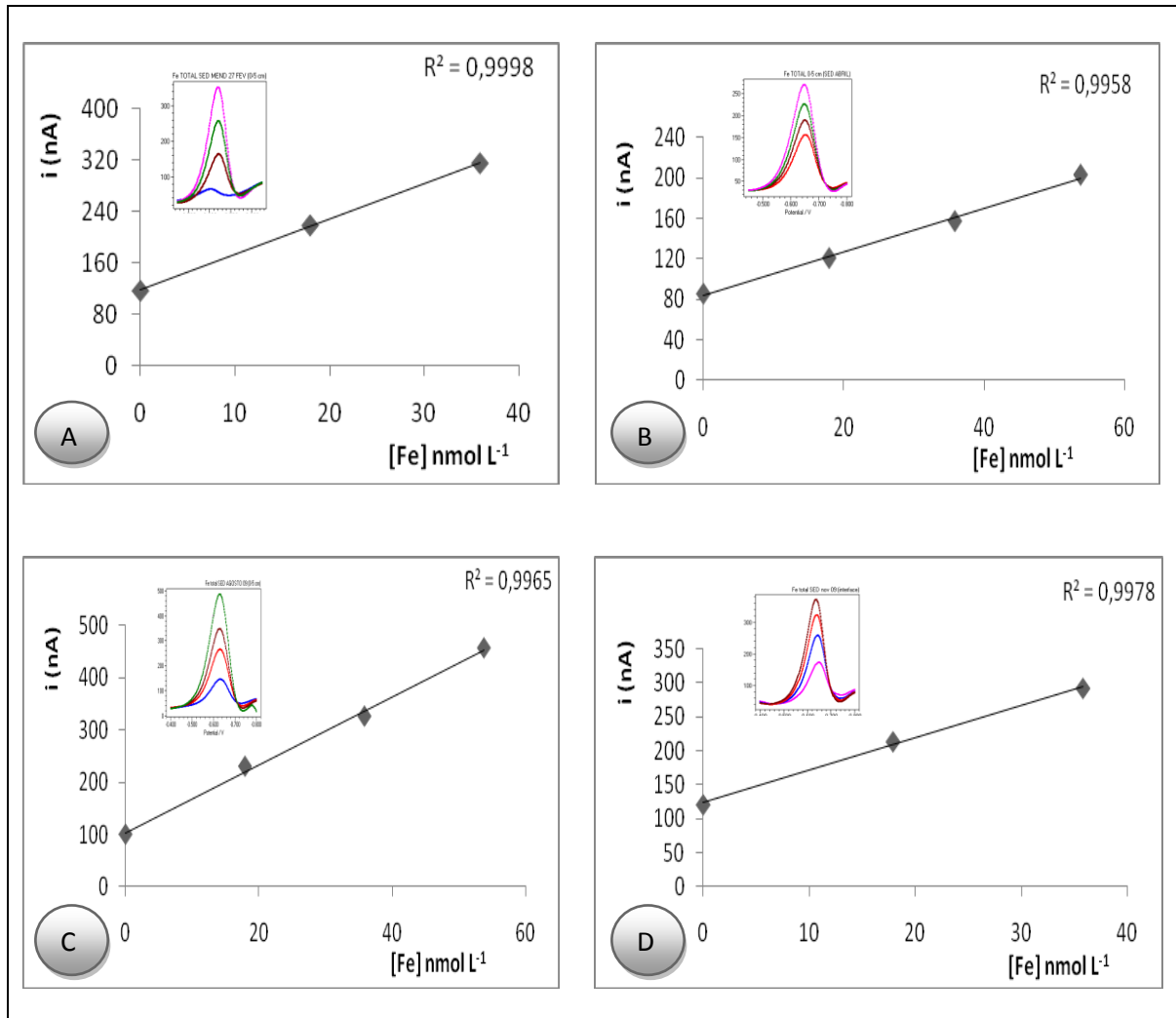


Figura 37 - Curvas Analíticas das Determinações de Fe_{total} Presentes nas Frações entre 0 e -5 cm dos Sedimentos Coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009.

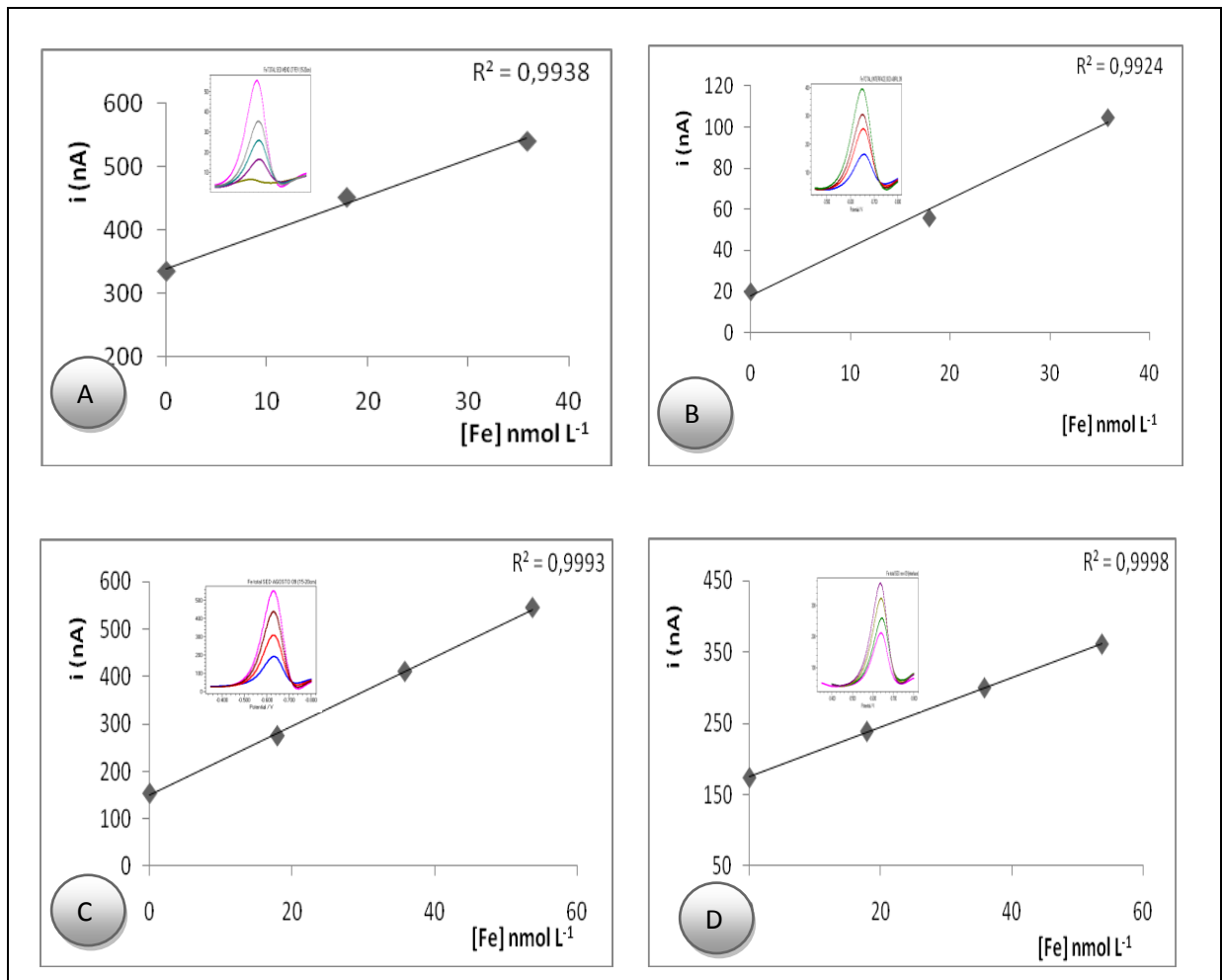


Figura 38 - Curvas Analíticas das Determinações de Fe_{total} Presentes nas Frações entre -15 e -20 cm dos Sedimentos Coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009.

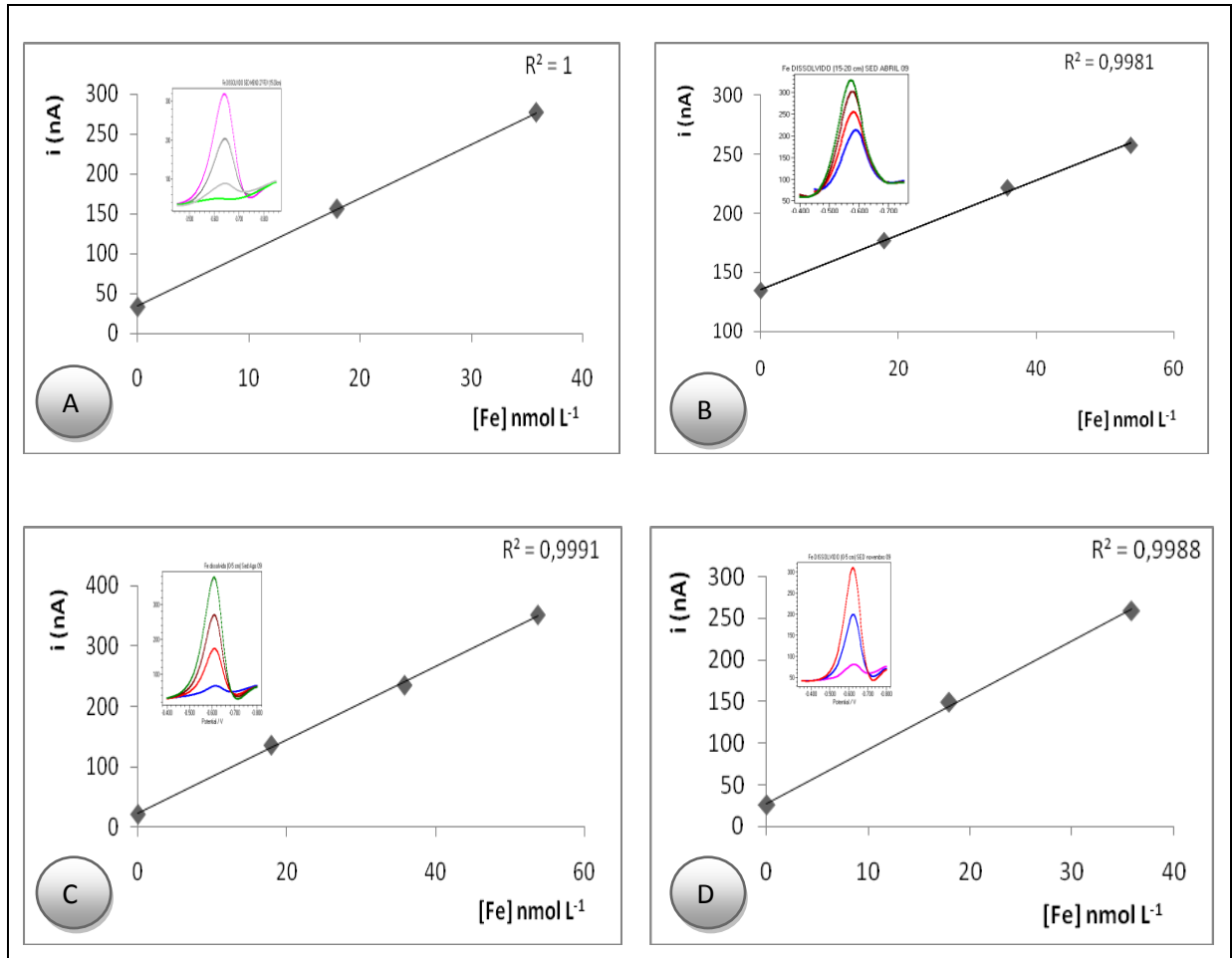


Figura 39 - Curvas Analíticas das Determinações de Fe_{diss} Presentes nas Frações entre -15 e -20 cm dos Sedimentos Coletados em fevereiro (A), abril (B), agosto (C) e novembro (D) de 2009.

A Figura 40 apresenta a distribuição geral do ferro dissolvido (A) e do ferro total (B) nas diferentes profundidades e nos diferentes meses de coleta dos sedimentos.

Para os meses de agosto e novembro observa-se um perfil bastante semelhante na distribuição do metal dissolvido nas diferentes profundidades. Esse comportamento pode ter relação com as características do período amostral, como por exemplo, as intensas chuvas ocorridas nesses meses, as quais podem ter favorecido para o decréscimo nas concentrações do metal dissolvido e total na interface. Para os meses de fevereiro e abril, observa-se uma inversão no perfil da concentração do metal nas diferentes profundidades.

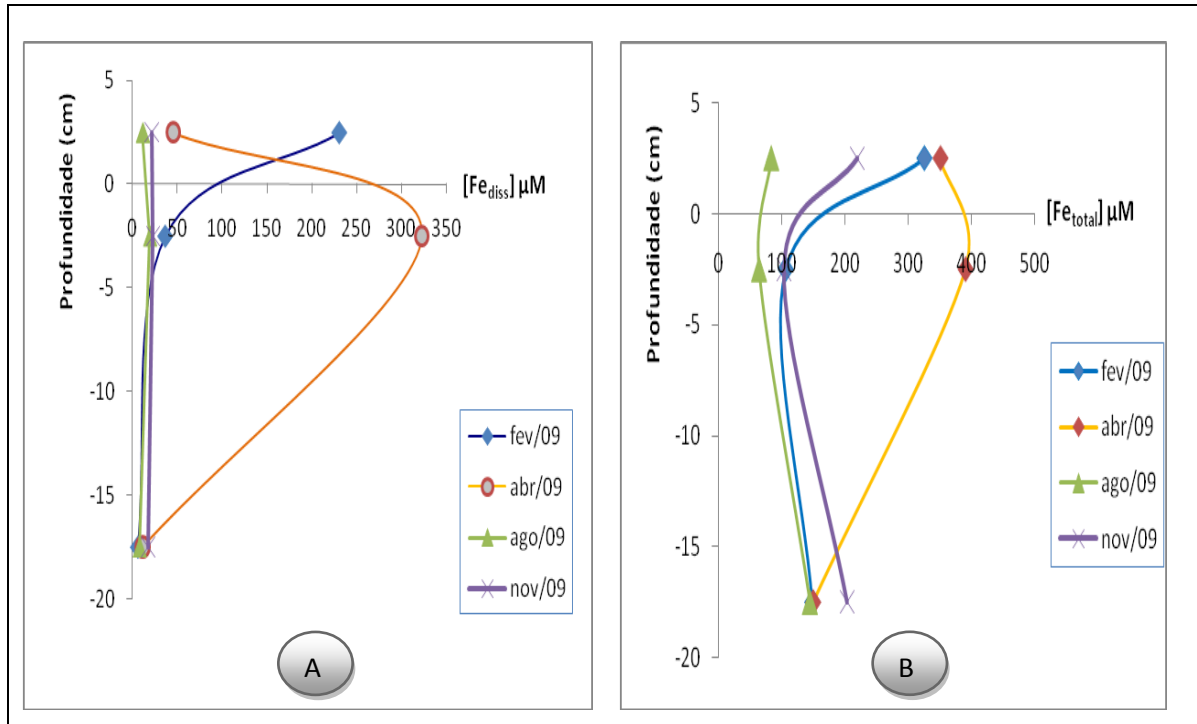


Figura 40 - Representação Gráfica da Distribuição das Concentrações de Fe dissolvido (A) e de Fe total (B) para as diferentes Profundidades e Meses de Amostragem do Sedimento.

Na Figura 41 é mostrada a concentração de ferro total, dissolvido e de lábil no perfil compreendido entre 0 e -5 cm nos meses amostrados.

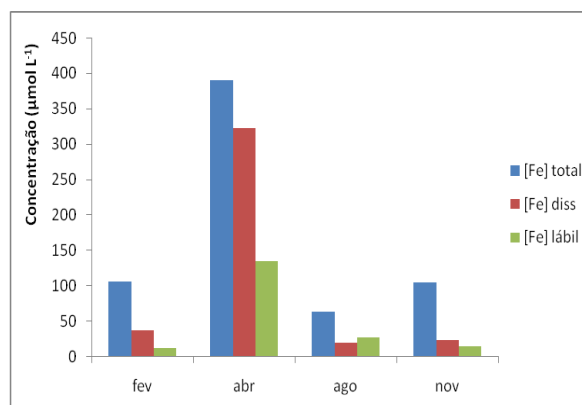


Figura 41 - Concentração de Fe total, dissolvido e lábil na água intersticial da fração compreendida entre 0 e -5 cm de profundidade.

5.4.1 Ferro Lábil

Através da curva de titulação, observa-se que nas cinco primeiras células as intensidades de correntes são praticamente constantes, ou apresentam pequenas variações. A partir de uma certa concentração de padrão de ferro adicionada, a intensidade de corrente passa a apresentar crescimento, o qual é proporcional à concentração do analito. Esse comportamento da corrente indica que ocorreu uma saturação dos sítios disponíveis para a complexação do metal, indicando que a partir desse ponto o ferro encontra-se eletroativo ou lábil (livre ou fracamente ligado), resultando na complexação com o ligante orgânico adicionado à célula voltamétrica.

As Figuras 42 a 45 mostram esse comportamento a partir das curvas de titulação nas determinações das concentrações de ferro lábil das amostras de águas intersticiais dos perfis compreendidos entre 0 e -5 cm de profundidade.

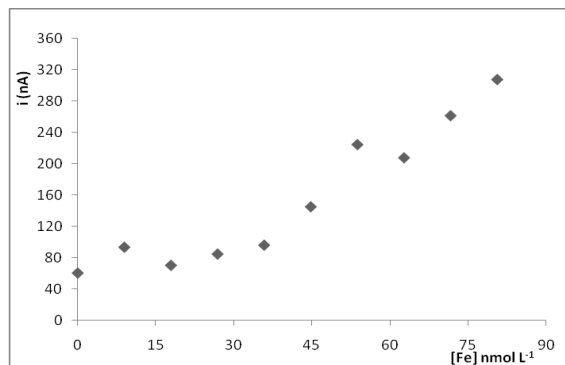


Figura 42 - Curva de Titulação na Determinação da Concentração do Ferro Lábil na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento Coletado em Fevereiro de 2009.

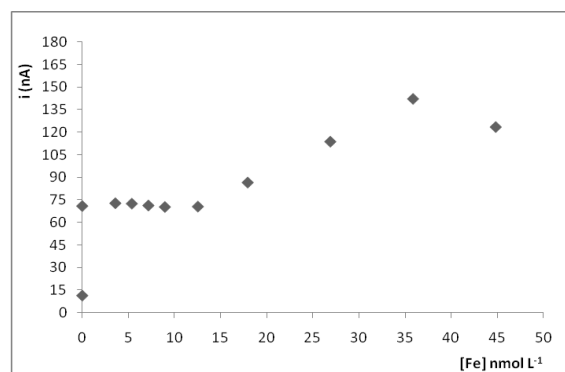


Figura 43 - Curva de Titulação na Determinação da Concentração do Ferro Lábil na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento Coletado em Abril de 2009.

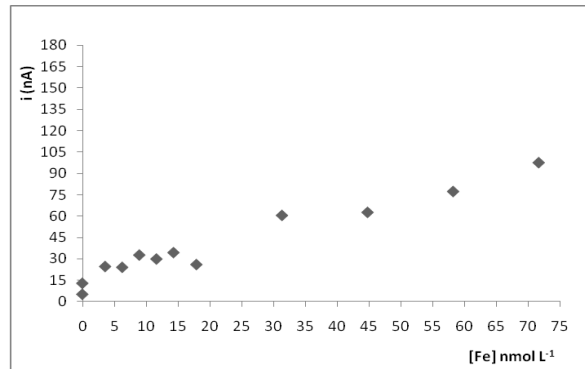


Figura 44 - Curva de Titulação na Determinação da Concentração do Ferro Lábil na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento coletado em Agosto de 2009.

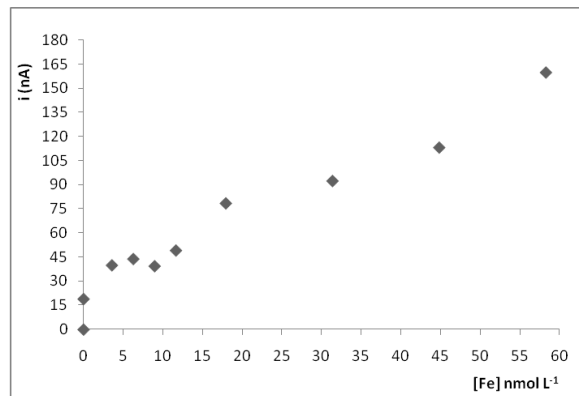


Figura 45 - Curva de Titulação na Determinação da Concentração do Ferro Lábil na água intersticial entre 0 e -5 cm do Sedimento coletado em Novembro de 2009.

O mês de abril apresentou a maior concentração de ferro lábil ($135 \mu\text{mol L}^{-1}$), assim como também as maiores concentrações de ferro total e dissolvido. As concentrações do metal na forma lábil praticamente mantiveram-se constantes nos diferentes períodos amostrados. Embora as concentrações de ferro dissolvido não apresentem uma homogeneidade para os meses analisados, não é observada uma relação direta entre a fração lábil do metal com a fração dissolvida.

6 RESÍDUOS QUÍMICOS GERADOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, os resíduos gerados das análises foram separados em frascos, rotulados e armazenados adequadamente aguardando procedimento a ser adotado pela instituição. Neste trabalho, o resíduo de maior potencial tóxico gerado foi o mercúrio, dispensado do eletrodo de trabalho durante as determinações voltamétricas.

7 CONCLUSÕES

O método analítico validado neste trabalho para determinar a concentração de ferro total, dissolvido e lábil em água intersticial ao sedimento, demonstrou gerar resultados satisfatórios. É importante destacar que o foi originalmente desenvolvido para ser aplicado em amostras com alta salinidade e não foram localizados trabalhos na literatura sobre sua aplicação em amostras de água intersticial. Em função de sua alta sensibilidade e da elevada concentração do analito nas amostras, foi necessário usar elevadas diluições das amostras, porém os resultados revelaram um comportamento para o ferro que pode ser justificado com base em resultados publicados por outros pesquisadores.

Nos estudos de especiação da água intersticial é possível concluir que a fração de ferro lábil encontra-se em concentrações consideravelmente baixas em todas as amostras de água intersticial analisadas, com exceção da fração de sedimento compreendida entre 0 e -5 cm no mês de abril, onde a concentração foi a mais alta de todas as amostras ($135 \mu\text{mol L}^{-1}$). A baixa concentração de ferro lábil observada na maioria das amostras, pode estar relacionada à complexação do metal com a matéria orgânica presentes nos sedimentos, tornando-o menos disponível à complexação com o DHN. Os teores de ferro da água intersticial extraídos da fração mais superficial do sedimento revelaram sofrer influência expressiva da coluna d'água, tendo sido constatadas diferenças no comportamento do analito em função da variação das características da coluna d'água. Para a fração mais inferior do sedimento (entre -15 e -20 cm) não foi observado esse comportamento, onde as concentrações apresentaram valores praticamente constantes ao longo do período amostral.

Deve-se destacar também que a etapa de extração da água intersticial é fundamental para o sucesso do trabalho, devendo-se minimizar o tempo de exposição das amostras de sedimentos e das águas intersticiais com o ar atmosférico, o que pode ocasionar alterações físico-químicas no analito, e conseqüentemente, a perda do mesmo. Por isso, a manipulação das amostras deve ocorrer na capela de ambiente inerte.

Os resultados obtidos sugerem que a sazonalidade da região, com regime de marés e períodos de chuvas contribui de certa forma nos processos de oxi-redução da coluna d'água e dos sedimentos, alterando as características físico-químicas das águas intersticiais a partir da remoção de elementos da coluna d'água para o sedimento. Esse fato foi percebido claramente no mês de abril (período de estiagem), quando ocorreu um maior aporte de água do mar, favorecendo os processos eletroquímicos devido ao aumento da carga iônica provocada pelos sais dissolvidos presentes.

Pode-se concluir que o trabalho alcançou seus objetivos, e deixa como sugestão para trabalhos futuros, envolvendo estudos de especiação química do ferro, estudos relacionando diferentes salinidades no estuário com a fração lábil do metal, a fim de se confirmar ou não a relação entre a salinidade com a biodisponibilidade do metal para o ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKAISHI, F. M. **Aplicação de Biomarcadores de contaminação ambiental em estudos de laboratório e monitoramento em campo.** (Dissertação de Mestrado) UFPR, Departamento de Biologia Celular, Curitiba, 2003.

ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Disponível em: <www.chemkyes.com> Acessado em junho de 2009.

ARRANZ, A.; BETOÑO, F. S.; MOREDA, J. M.; ARRANZ, J. F. Study of the electro-adsorptive behaviour of the herbicide nitralin by means of voltammetric techniques. **Talanta**. 45, 417, 1997.

BAIRD, C. **Química Ambiental.** Porto Alegre. Bookman, 2ed., 2002.

BARRERA, B. P.; LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V., ROBERGE, F. D. Especiação de Cobre e Chumbo em Sedimento do Rio Tubarão (SC). **Química Nova**. v.24, n.6, 734-742, 2001.

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

BAUMGARTEN, M. G. Z.; NIENCHESKI, L. F. H.; VEECK, L. Nutrientes na coluna de água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa Estuarina com aportes de origem Antrópica (RS-Brasil). **Atlântica**, Rio Grande, 23: 101-116, 2001.

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

BEHRA, P.; SIGG, L. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. **Nature**. 334:419-421, 1990.

BORGES, A. R. **Análise de Especiação Química do Cromo em Águas Naturais e de Abastecimento em Rio Grande/RS.** (Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental – FURG, 2009).

BELZILE, N.; FILLELA, M.; DENG, T.; CHEN, Y. Distribution and Early Diagenesis of Antimony Species in Sediments and Porewaters of Freshwater Lakes. **Environ. Sci. Technol.** 37, 1163-1168, 2003.

BOYD, P. W.; *et al* A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. **Nature**. 407, 695-702, 2000.

BRAND, L. E. Minimum iron requirements of marine phytoplankton and the implications for the biogeochemical control of new production. **Limnol Oceanogr.** 48, 1756-1771, 1991.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 20/86: estabelece a classificação das águas e os níveis de qualidade. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res86/res2086.html>>. Acesso em: 15 de out. de 2009.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 375/05: estabelece padrões para espécies metálicas na coluna d'água. Disponível em: <<http://www.mma.gov/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 de out. de 2009.

BRITO, N. M. *et al*, Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e discussão, pesticidas: **r. ecotoxicol. meio ambiente**, 13: 129, 2003.

BUTLER, B. I.; SCHOONEN, M. A. A.; RICKARD, D. T. Removal of dissolved oxygen from water. **Talanta**, v41, p. 211-215, 1994.

CAMPOS, M. L. A. M.; van den BERG, C. M. G. Determination of copper complexation in sea-water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldehyde. **Analytica Chimica Acta**, 284:481-496, 1994.

CAMPOS, M. L. S. A. L.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R.; SIERRA, M. S.; BENDO, A. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação química por voltametria. **Química Nova**, v.24, n.2, p. 257-261, 2001.

CARVALHO, L. M.; SPENGLER, C.; GARMATZ, J. C.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; DEL-FABRO, L.; RADIS, G.; BOLLI, A. A. Determinação voltamétrica de metais em água e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta. **Química Nova**, v.31, n.6, p.1336-1342, 2008.

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

DeZUANE, J. Handbook of drinking-water quality. 2 ed. NY, 1997.

DIAS-CRUZ, M. S.; ESTEBAN, M.; RODRIGUEZ, A. R. Square wave voltammetry data analysis by multivariate curve resolution: application to the mixed-metal system. **Anal. Chim. Acta.** 428, 285, 2001.

DIAZ, T. G.; GUIBERTEAU, A.; SOTO, M. D. L.; ORTIZ, J. M. Spectrophotometric and Adsorptive Stripping Square Wave Voltammetric Determination of Iron in Olive Oils, as Complex with 5,5-Dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-Dioxime 3-Thiosemicarbazone. **J. Agric. Food Chem.** 51, 3743, 2003.

DUFFUS, J. H. Chemistry International, v.23, nº6. Disponível em <http://www.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em: 12 de nov. de 2009.

EGGLESTON, C. M., HUG, S., STUMM, W., SULZBERGER, B., DOS SANTOS, A. M. Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations. **Geochim. Cosmochim. Acta.** **62** (4): 585-593,1998.

EL-MAALI, N. A.; EL-HADY, D. A.; EL-HAMID, M. A.; SELIEM, M. M. Use of adsorptive stripping voltammetry at the glassy carbon electrode for the simultaneous determination of magnesium(II) and aluminium(III): Application to some industrial samples. **Anal. Chim. Acta.** 417, 67, 2000.

FIGUEIREDO, J. A.; MUNIZ, K.; MACEDO, S. J.; MONTES, M. J. F.; FEITOSA, F. A. N. Hidrologia e biomassa fitoplanctônica nas barras Orange e Catuama (Canal de Santa Cruz) em Itamaracá – PE: variação nictemeral. **Arquivos de Ciências do Mar**, 39: 5 – 17, 2006.

GOOGLE EARTH. Disponível na Web em: <http://earth.google.com>. Acessado em fevereiro de 2009.

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

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**, 5ed. LTC – Livros Técnicos Científicos, 2001.

Hazardous Substances Data Bank. (HSDB). **Toxicology, occupational medicine and environmental series**. Irion. In: Tomes Cps System: CD-ROM, 2000.

HERNANDEZ-OLMOS, M. A.; AGUI, L.; YANEZ-SENO, P.; PINGARRON, J. M. Analytical voltammetry in low-permittivity organic solvents using disk and cylindrical microelectrodes. Determination of thiram in ethyl acetate. **Electrochim. Acta.** 46, 289-296, 2000.

HEYROVSKY, M.; VAVRICKA, S. Electroreduction of molecular oxygen in one 4-electron step on mercury. **J. Electroanal. Chem**, v.353, p. 335-340, 1993.

HILLMAN, R. S.; Hematopoeitic agents – growth factors, minerals and vitamins. Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics. 9 ed. N Y: McGraw Hill. p. 1317-1325, 1995.

HONEYMAN, B. D.; SANTOSCHI, P. H. Metals in aquatic system. **Environ. Sci. Technol.** 1988.

HYENSTRAND, P.; RYDIN, E.; GUNNERHED, M. Response of pelagic cyanobacteria to iron additions-enclosure experiments from Lake Erken. **J. Plankton Res.** 22, 1113-1126, 2000.

IMAI, A.; FUKUSHIMA, T.; MATSUSHIGE, K. Effect of iron limitation and aquatic humic substances on the growth of *Microcystis aeruginosa*. **Can J Fish Aquat Sci.** 56:1929-1937, 1999.

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

KOSTKA, J. L.; LUTHER, G. W. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. **Geochim.Cosmochim. Acta.** 58:1701-1710, 1994.

LOPEZ, P. Sedimentary phosphorus dynamics in epicontinental systems: literature review. **A Ecologia Aquática.** v.10, 36, p.113-125, 1991.

LOVRIC, M.; BRANICA, M. Square-wave voltammetric peak current enhancements by adsorption and reversibility of the redox reaction. **J. Electroanal. Chem.** 226, 239, 1987.

MARTIN, J.H. et. al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. **Nature.** 371:123-130, 1994.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa.** VOGEL. 6a ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000.

MEYLAN, S.; ODZAK, N.; BEHRA, R.; SIGG, L. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. **Anal. Chim. Acta.** 510, 91, 2004.

MILANI, I. C. B.; NIENCHESKI, L. F. H.; MILANI, M. R. Minimização da contaminação na determinação de metais traços em águas naturais. **Vetor**, Rio Grande, 15 (2): 93-99, 2005.

MORSE, J. W., LUTHER III G.W. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta.** 63(19/20): 3373-3378, 1999.

NAGAI, T.; IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; YOKOI, K. FUKUSHIMA, T. Dissolved iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing Rivers. **Water Research.**, v.11, 775-781, 2007.

NAGAI, T.; IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; YOKOI, K. FUKUSHIMA, T. Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater. **Limnology.**, 5:87-94, 2004.

NETO, J. A. B.; KERSANACH, M. W.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, p. 182, 2008.

NEVADO, J. J. B., CABANILLAS, C. G.; LLERENA, M. J. V.; ROBLEDO, V. R. Enantiomeric determination, validation and robustness studies of racemic citalopram in pharmaceutical formulations by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A.**, v.1072, p.249-257, 2005.

NIENCHESKI, L. F. H.; Windom, L. H.; Smith, R. Distribution of particulate trace metal in Patos lagoon estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**. 28, 96-102, 1994.

NIENCHESKI, L. F.; BAUMGARTEN, M. G. Z. Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon Estuary. **Aquatic Ecosystem Health and Management – The Official Journal of the Aquatic Ecosystem Health and Management Society**. 3:515-520, 2000.

NIENCHESKI, L. F. H.; Windom, L. H.; França, R. G. Natural Background Assessment and Its Anthropogenic Contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al e Fe in the Sediments of the Southern Area of Patos Lagoon. **J. of Coastal Research**. 39, 1040-1043, 2006.

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

PEREIRA, L. C. **Especiação Química do Cobre em Ambientes Aquáticos Próximos ao Município de Rio Grande-RS**. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Oceânica, FURG, 2009).

POLETO, C. **Ambiente e Sedimentos**. Associação Brasileira de Recursos Hídricos-ABRH. Porto Alegre. 127 p. 2008.

RADI, A.; WAHDAN, T.; ABD EL-GHANY, N. Anodic voltammetric assay of lansoprazole and omeprazole on a carbon paste electrode. **J. Pharm. Bioanal. Chem.** 31, 1041, 2003.

RANDALL, S. R.; SHERMAN, D. M., RAGNARSDOTTIR, K. V., COLLINS, C. R. The mechanism of cadmium surface complexation iron oxyhydroxide minerals. **Geochim. Cosmochim. Acta**. 63:2971-2987, 1999.

RIBANI, M. *et al*, Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.

ROSE, S., ELLIOTT, W. C. The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. **Appl. Geochem.** 15: 27-34, 2000.

RUZIC, I. Trace metal complexation at heterogeneous binding sites in aquatic systems. **Mar. Chem.** 53, 1, 1996.

SANCHEZ-GALAN, S; LINDE, A L; GARCIA-VAZQUEZ, E. Brown Trout and European Minnow as Target Species for Genotoxicity Tests: Differential Sensitivity to Heavy Metals. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.43, p.301- 304, 1999.

SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Elementos de transição II**. Química, São Paulo: Nacional, cap. 21, 1997.

SILVA, A. M. S. R.; LIMA, J. C.; TELES, M. T. O.; BRETT, A. M. O. Electrochemical studies and square wave adsorptive stripping voltametry of the antidepressant fluoxetine. **Talanta**, 49: 611, 1999.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SLADKOW, V.; DAVID, F.; FOUREST, B. Cooper-mercury film electrode for cathodic stripping voltammetric determination of Se (IV). **Anal. Bioanal. Chem.** 375, 300, 2003.

SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Revisão. Voltametria de Onda Quadrada. Segunda Parte: Aplicações. **Química Nova**, vol.27, n.5, 790-797, 2004.

STUMM, W.; MORGAN, J. J.; **Aquatic Chemistry** – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. N Y. John Wiley & Sons, 3ed., 1996.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. Editora Edgard Blücher, São Paulo. 316 p. 1973.

TESSIER, A., FORTIN, D., BELZILE, N., DeVITRE, R. R., LEPARD, G. G. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field laboratory measurements. **Geochim. Cosmochim. Acta.** 60:387-404. 1996.

TSAI, Y. C.; COLES, B. A.; HOLT, K.; FOORD, J. S.; MARKEN, F.; COMPTON, R. G. **Electroanalysis**. 13, 831, 2001.

TWISS, M. R.; AUCLAIR, J. C.; CHARLTON, M. N. An Investigation into iron-stimulated phytoplankton productivity in epipelagic Lake Erie during thermal stratification using trace metal clean techniques. **Can. J. Fish Aquatic Sci.** 57, 86-95. 2000.

TWISS, M. R.; ERRECALDE, O.; FORTIN, C.; CAMPBELL, P. G. C.; JUMARIE, C.; DENIZEAU, F.; BERKELAAR, E.; HALE B.; van Rees, K. Coupling de use of computer chemical speciation models and culture techniques in laboratory investigations of trace metal toxicity. **Chem. Spec. Bioavail.** 2001.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Preliminary study of the iron e steel category – Effluent limitation guidelines and standards. 1995. Disponível em: [www.epa.gov/ost/iron steel/pstudy.html](http://www.epa.gov/ost/iron%20steel/pstudy.html)>. Acesso em

van DEN BERG, C. M. G. Chemical Speciation of Iron in Seawater by Cathodic Stripping Voltammetry with Dihydroxynafalene. **Anal. Chem.** v78, p. 156-163, 2006.

van den BERG, C. M. G. Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.215, p.111-121, 1986.

van DEN BERG, C. M. G.; KRAMER, J. R. Determination of complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper(II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. **Mar. Chem.** 15: 1-18, 1984.

van DEN BERG, C. M. G.; OBATA, H. Determination of Picomolar Levels of Iron in Seawater Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. **Anal. Chem.** v73, p. 2522-2528, 2001.

VELASQUEZ, I. B.; JACINTO, G. S.; VALERA, F. S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila bay, Philippines. **Marine Pollution.** 45, 210. 2002.

WITTERS, H. E. Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems. **Ecotoxicol. Environ.** 41, 90, 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for drinking-water quality recommendations. 2 ed. Geneva. 1993.

YOKOI, K.*et al* Effective UV photolytic decomposition of organic compounds with a low-pressure mercury lamp as pretreatment for voltammetric analysis of trace metals. *Fresenius J.anal.Chem* , v.352 , p.547-549,1995.

ZACHARA, J. M., SMITH, S. C., FREDERICKSON, J. K. The effect of biogenic Fe(II) on the stability and sorption of Co(II)EDTA 2- to goethite and a subsurface sediment. **Geochim. Cosmochim. Acta.** 64:1345-1362, 2000.

ZEN, J. M.; CHUNG, H. H.; KUMAR. A. S. Determination of lead (II) on a copper/mercury-plated screen-printed electrode. **Anal. Chim. Acta.** 421, 189, 2000.

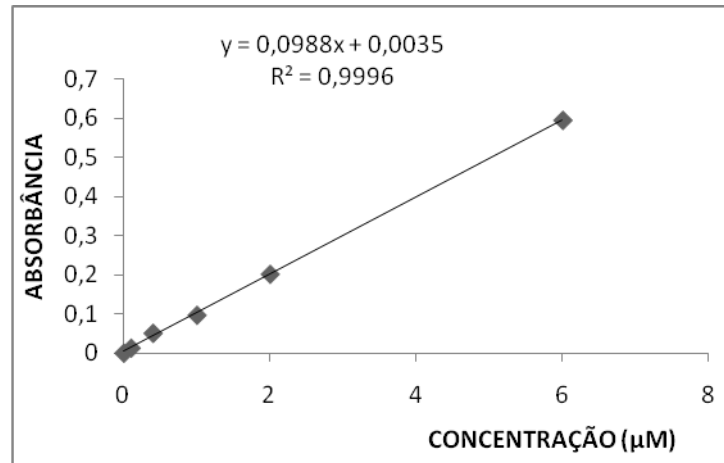
ZEN, J. M.; KUMAR, A. S.; CHANG, M. R. Electrocatalytic oxidation and trace detection of amitrole using a Nafion/lead-ruthenium oxide pyrochlore chemically modified electrode. **Electrochim. Acta.** 45, 1691, 2000.

ZHAO, Y. G.; ZHENG, X. W.; HUANG, Z. Y.; YANG, M. M. Voltammetric study on the complex of thiram-copper(II) and its application. **Anal. Chim. Acta.** 482, 29, 2003.

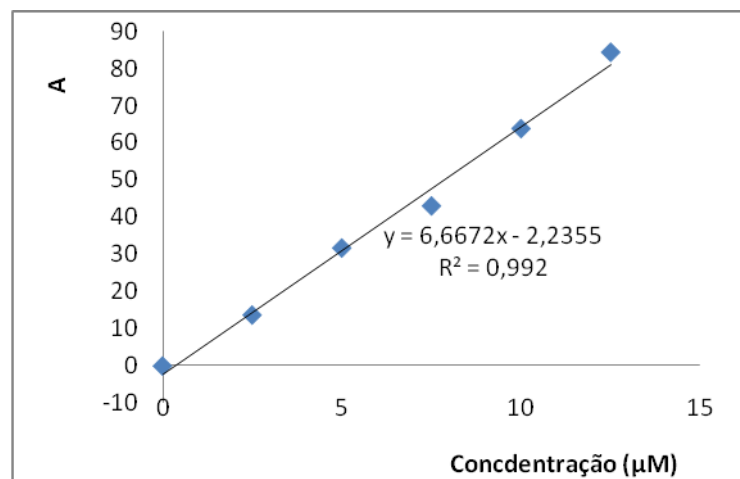
ZSOLNAY, A. Dissolved organic matter: artifacts, definitions, and functions. **Geoderma**. 113, 187, 2003.

ANEXOS

- Curva de calibração de fosfato



- Curva de calibração de nutrientes nitrogenados



PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA DESTE ESTUDO

Resumos Publicados em Congressos

WOTTER, S. E. T., *et al*, **Determinação de Ferro Dissolvido, Ferro Total por Voltametria em Água Intersticial ao Sedimento do Saco do Mendanha (RS)**. In: XLIX Congresso Brasileiro de Química - CBQ. Porto Alegre, 2009.

WOTTER, S. E. T.; MILANI, M. R. **Análise Voltamétrica de Redissolução Catódica de Ferro Dissolvido e Total, com 2,3-Dihidroxinaftaleno em Águas Intersticiais**. In: XI Encontro de Pós - Graduação, Rio Grande - FURG, 2009.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)