

Alessandro Claudino

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS DE METAIS TRAÇO
(Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO EM
ÁGUA DO MAR DA BAÍA NORTE DA GRANDE FLORIANÓPOLIS**

Florianópolis - SC

2003

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICA E MATEMÁTICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS DE METAIS TRAÇO
(Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO EM
ÁGUA DO MAR DA BAÍA NORTE DA GRANDE FLORIANÓPOLIS**

Alessandro Claudino

Dissertação apresentação no Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Dilson Roque Zanette

**Florianópolis-SC
2003**

**DETERMINAÇÃO DE ÍONS DE METAIS TRAÇO
(Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO EM
ÁGUA DO MAR DA BAÍA NORTE DA GRANDE FLORIANÓPOLIS**

ALESSANDRO CLAUDINO

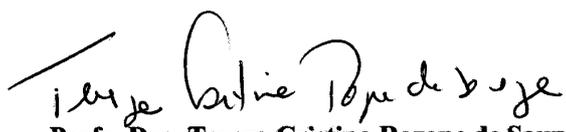
**Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros
da banca examinadora**


Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador da Pós-Graduação

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Dilson Roque Zanette
Orientador
QMC - UFSC


Profa. Dra. Iolanda da Cruz Vieira
QMC - UFSC


Prof. Dra. Tereza Cristina Rozone de Souza
QMC - UFSC


Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
QMC - UFSC

Universidade Federal de Santa Catarina
Setembro de 2003

“A Ciência é todo um conjunto de atitudes e atividades racionais, dirigidas ao sistemático conhecimento com objetivo limitado e exato, capaz de ser submetido à verificação.”

GALILEU GALILEI

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Orientador Dilson Zanette pela dedicação, sem seus esforços a este trabalho não teria sido realizado.
- Aos colegas do laboratório 310, e em especial a Ligia que sempre que possível me ajudou no potenciostato e o eletrodo de mercúrio.
- À pós graduação em Química, CNPq, pelo apoio financeiro.
- A minha esposa, pela compreensão e o constante incentivo.
- A todos estes e muitos outros que aqui não citei, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Toxicidade dos elementos químicos	03
1.2. Distribuição das substâncias tóxicas ao organismo	04
1.3. Mecanismo de toxicidade dos metais	05
1.4. Técnicas para determinação de metais pesados	08
1.4.1. Voltametria de Redissolução (SV)	09
1.4.2. Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)	09
1.4.3. Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva (ACSV)	11
1.5. Eletrodo de trabalho	11
1.6. Destruição de matéria orgânica presente nas águas naturais	13
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1. Instrumentação	15
3.1.1. Sistema voltamétrico	15
3.1.2. Decomposição da matéria orgânica	15
3.1.3. Medições de pH e condutividade	16
3.2. Reagentes e soluções	17
3.3. Metodologia	17

3.3.1. Determinações da salinidade	17
3.3.2. Limpeza dos frascos utilizados nas coletas	18
3.3.3. Purificações dos reagentes	19
3.3.4. Amostragem	19
3.3.5. Filtração e estocagem	22
3.3.6. Otimização dos parâmetros por Voltametria de Resolução Anódica (ASV) e por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorvida (ACSV)	22
3.3.6.1. Otimização de parâmetros para análises de chumbo e zinco por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)	22
3.3.6.1.1. Obtenção de parâmetros para análises de chumbo	23
3.3.6.1.2. Obtenção de parâmetros para análises de zinco	23
3.3.6.2. Otimização dos parâmetros para determinação de cobre por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorvida (ACSV)	24
3.3.7. Determinação dos limites de detecção (LD)	25
3.3.8. Procedimento para determinação dos íons de metais	25
3.3.9. Validação das metodologias	26
3.3.9.1. Análise de água do mar costeira certificada	26
3.3.9.2. Validação do método pela técnica de enriquecimento e recuperação	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1. Otimização dos parâmetros tempo e potencial de condicionamento de chumbo através da Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)	27
4.2. Otimização dos parâmetros para o zinco	28
4.3. Otimização dos parâmetros para o cobre por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorvida (ACSV)	30
4.4. Parâmetros resultantes das otimizações para análises dos metais chumbo, zinco e cobre.	34
4.5. Determinações das faixas lineares de trabalho e os limites de detecção (LD)	35
4.5.1. Determinação da faixa linear de trabalho e o limite de detecção (LD) para análise do chumbo	35
4.5.2. Determinação da faixa linear e o limite de detecção (LD) para análise de zinco	36

4.5.3. Determinação da faixa linear e o limite de detecção (LD) para análise de cobre	37
4.6. Validação do método	39
4.7. Análises de amostra nos locais de água do mar coletas	40
5. CONCLUSÕES	47
6. REFERÊNCIA	49

LISTA DE ABREVIATURAS

CMT	Concentração Máxima No Local De Trabalho
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
CFM	Centro De Ciências Físicas E Matemáticas
R	Coeficiente de correlação
C _A	Concentração do analito
K	Condutividade elétrica
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
K	Constante
i _l	Corrente limite
HMDE	Eletrodo de mercúrio de gota pendente
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
EAA	Espectroscopia de absorção atômica
ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado
gL ⁻¹	Gramas por litro
°C	Grau Celsius
LD	Limite de Detecção
pH	Logaritmo da atividade hidrogênionica
MO	Matéria orgânica
MOD	Matéria orgânica dissolvida
µg L ⁻¹	Micrograma por litro
µm	Micrometro
µmol	Micromol
mg/m ³	Miligrama por metro cúbico
ms	Milisegundo
mS	Milisiemens
mV s ⁻¹	Milivolt por segundo
mol L ⁻¹	Mol por litro
nmol L ⁻¹	Nanomol por litro

ppm	Parte por milhão
pmol	Picomol
%	Porcentagem
E	Potencial
E _p	Potencial formal de pico
R _T	Razão entre a condutividade da amostra e o padrão da água do mar
R _T	Razão entre a condutividade da amostra e o padrão de água do mar
S	Salinidade prática
SH	Substâncias húmicas
UV	Ultravioleta
UV	Ultravioleta
UFSC	Universidade Federal De Santa Catarina
V	Volt
SV	Voltametria de redissolução
ASV	Voltametria de redissolução anódica
ACSV	Voltametria de redissolução catódica adsortiva
v/v	Volume por volume
W	Watt

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquema estrutural das membranas e representação da penetração de substâncias lipofílicas e hidrofílicas. 04
- Figura 2.** Etapas da Voltametria de Redissolução Anódica (ASV). 10
- Figura 3.** Voltamograma referente a detecção de zinco (-1100 mV) e chumbo (-500 mV) pelo método de adição padrão usando ASV. 11
- Figura 4.** Eletrodo de gota de mercúrio gotejante e de gota pendente. 12
- Figura 5.** Desenho do reator construído artesanalmente com as escalas aproximadas. São mostrados apenas dois tubos de quartzo, mas há espaço para cinco no total. ⁽³³⁾ 16
- Figura 6.** Sistema utilizado para a purificação de amônia e de ácido clorídrico 19
- Figura 7.** Localização dos oito pontos de coleta da Baía Norte da grande Florianópolis no mapa Rodoviário de 2002. 21
- Figura 8.** Fórmula estrutural do ligante 8-hidroxiquinoleína (A) e (B) a fórmula do complexo cobre-ligante. 24
- Figura 9.** Corrente em função do tempo de condicionamento do chumbo, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de -1,100 V, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de -1,100 a -0,200 V. Foi avaliada água desionizada com concentração 5 nmol L^{-1} de chumbo a $\text{pH} \approx 2$. 27
- Figura 10.** Corrente em função do potencial de condicionamento do chumbo, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de -1,000 a -0,200 V. Foi avaliada água desionizada com concentração 5 nmol L^{-1} de chumbo a $\text{pH} \approx 2$. 28
- Figura 11.** Corrente em função do tempo de condicionamento do zinco, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de -1,450 V, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de -1,450 a -0,200V. Foi avaliada água desionizada com concentração 5 nmol L^{-1} de zinco a $\text{pH} \approx 2$. 29

- Figura 12.** Corrente em função do potencial de condicionamento do zinco, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de -1,450 a - 0,200 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L^{-1} de zinco a $\text{pH} \approx 2$. 30
- Figura 13.** Corrente em função do condicionamento para adsorção do Cu-Ligante, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: tempo de adsorção de 90 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,250 a - 0,700 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L^{-1} de cobre, $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante 8-hidroxiquinoleína, a $\text{pH} \approx 9$. 31
- Figura 14.** Corrente em função da do tempo de adsorção do cobre, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de - 0,350 V, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,250 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L^{-1} de cobre, $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante 8-hidroxiquinoleína, a $\text{pH} \approx 9$. 32
- Figura 15.** Corrente em função da concentração do ligante 8-hidroxiquinoleína, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de - 0,350 V, tempo de adsorção de 120 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,250 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada com a concentração de 5 nmol L^{-1} de cobre, a $\text{pH} \approx 9$. 33
- Figura 16.** Corrente em função do pH, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de - 0,350 V, tempo de adsorção de 120 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,200 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L^{-1} de cobre, adicionados $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante 8-hidroxiquinoleína. 34
- Figura 17.** Curva de calibração para a análise de Pb^{2+} com determinação do limite de detecção, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de - 0,900 V, tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , a altura do pulso de 50 mV, largura 36

do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,900 a - 0,300 V. Foi avaliada água desionizada a $\text{pH} \approx 2$, com adições sucessivas de 5 nmol L^{-1} de chumbo. Equação da reta gerada por regressão linear: $Y = 1,85 + 7,43X$. Coeficiente de correlação: $R = 0,99997$.

- Figura 18.** Curva de calibração para a análise de Zn^{2+} com determinação do limite de 37
 detecção(LD), utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de -1,400 V, tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10s e varredura de - 1,400 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada a $\text{pH} \approx 2$, com adições sucessivas de 5 nmol L^{-1} de zinco. Equação da reta gerada por regressão linear: $Y = 24,52 + 4,41X$. Coeficiente de correlação: $R = 0,9903$
- Figura 19.** Curva de calibração para a análise de Cu^{2+} com determinação do limite de 38
 detecção, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de -0,350 V, tempo de adsorção de 120 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,300 a - 0,800 V. Foi utilizado água desionizada a $\text{pH} \approx 9$, com adições sucessivas de cobre. Equação da reta gerada pela parte linear (até 75 nmol L^{-1}) por regressão linear: $Y = 43,06 + 4,32X$. Coeficiente de correlação: $R = 0,9912$
- Figura 20.** Voltamograma da análise de Cu^{2+} em água desionizada com adição padrão, 42
 onde (A) branco, (B) 20,5 ; (C) 40,9 ; (D) 61,2 nmol l^{-1} .
- Figura 21.** Comparação das concentrações de Pb^{2+} obtidas nas duas coletas, onde: (■) 44
 Indica a coleta realizada em dezembro de 2001, (□) Indica a coleta realizada em abril de 2002.
- Figura 22.** Comparação das concentrações de Zn^{2+} obtidas nas duas coletas, onde: (■) 45
 Indica a coleta realizada em dezembro de 2001, (□) Indica a coleta realizada em abril de 2002.
- Figura 23.** Comparação das concentrações de Cu^{2+} obtidas nas duas coletas, onde: (■) 46
 Indica a coleta realizada em dezembro de 2001, (□) Indica a coleta realizada em abril de 2002.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Localização dos locais de amostragem.	20
Tabela 2.	Parâmetros eletroanalíticos para determinações de metais traço em amostras de água do mar por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e Catódica Adsorptiva (ACSV), com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV , largura do pulso de 50 ms e tempo de equilíbrio de 10 s .	35
Tabela 3.	Resumo dos limites de detecção (LD) e concentração máxima de cada metal para uma boa sensibilidade do método.	38
Tabela 4.	Resultados das análises relativas à validação das técnicas utilizadas (ASV e ACSV).	39
Tabela 5.	Resultados das análises referente a coleta realizada em 27 de dezembro de 2001 antes da temporada de veraneio.	40
Tabela 6.	Resultados das análises referente a coleta realizada em 04 de abril de 2002 depois da temporada de veraneio.	41

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo analisar o teor de íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em águas costeiras de superfície da Baía Norte da Grande Florianópolis, no período de baixa e alta temporada de verão, quando a população é acrescida de um grande número de turistas. A importância destas análises está relacionada com atividades de maricultura, desenvolvidas nas proximidades. Amostras de oito pontos de água do mar foram coletadas, adequadamente tratadas e acondicionadas em freezer. Posteriormente procedeu-se a destruição da matéria orgânica através de radiação ultravioleta, sendo o zinco e chumbo analisados através da técnica de Voltametria de Redissolução Anódica (ASV), enquanto o cobre foi avaliado por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorbtiva (ACSV). Estas técnicas foram escolhidas devido a sua alta sensibilidade, seletividade e custos relativamente baixos. Utilizou-se o Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE) na qualidade de eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência Ag/AgCl . Os parâmetros eletroquímicos utilizados foram: velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , altura de pulso diferencial de 50 mV , largura do pulso de 50 ms e tempo de equilíbrio de 10 s para todas as análises. A análise do branco de campo evidenciou que os procedimentos de coleta, filtração, conservação e irradiação das amostras, não produziram contaminação que comprometesse os procedimentos utilizados. De acordo com os resultados, a concentração de chumbo variou de $0,33$ a 8 nmol L^{-1} a do zinco de $1,3$ a 18 nmol L^{-1} e a do cobre de 16 a 54 nmol L^{-1} . Estes teores são relativamente baixos quando comparados com resultados de outras regiões costeiras consideradas poluídas (Baía de Goro, Itália). De maneira geral as análises dos metais realizadas após a temporada de veraneio (segunda coleta), apresentaram concentrações de íons de metais superiores as concentrações da primeira coleta. Mesmo assim, as concentrações permaneceram bem abaixo dos teores máximos estabelecidos pela resolução

número 20 do CONAMA, onde os valores estabelecidos ficaram em 145 nmol L^{-1} para chumbo, 315 nmol L^{-1} para cobre e 2750 nmol L^{-1} para zinco.

ABSTRACT

This study aimed to analyze the toxic metallic ion content in the superficial coastal waters of Baía Norte in Florianópolis, during the low and high tourist seasons, when the population varies greatly. The importance of this analysis is related to the marine aquaculture activities, carried out close to this location. Seawater samples were collected from eight points, appropriately treated and stored in a freezer. Later, the destruction of organic material by ultraviolet radiation was carried out, and the zinc and lead concentrations were determined by Anodic Stripping Voltammetry (ASV), while copper was analyzed by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (ACSV). These techniques were chosen due to their high sensitivity, selectivity and relatively low cost. A Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) as the working electrode, a platinum counter electrode and an Ag/AgCl reference electrode were utilized. The electrochemical parameters used were: scanning velocity of 20 mV s^{-1} , differential pulse height of 50 mV, width of 50 ms and equilibrium time of 10 s for all analysis. The analysis of blanks, showed that the sample collection, filtration, conservation and irradiation did not result in contamination which adversely affected the procedures used. According to the results, the concentration of lead varied between 0.33 and 8 nmol L^{-1} , of zinc between 1.3 and 18 nmol L^{-1} and of copper 16 and 54 nmol L^{-1} . These concentrations are relatively low when compared with results from other coastal regions which are considered polluted (refs). Generally, metal analysis carried out after the summer period (second collection) gives concentrations of metallic ions higher than those of the first collection. Even so, the concentrations were much lower than maximum concentrations established by CONAMA resolution number 20.

1. INTRODUÇÃO

O século XX caracteriza-se pelo grande avanço tecnológico e atividades industriais, onde milhares de novos compostos químicos têm sido elaborados para diversos fins. Num âmbito geral, a contaminação ambiental, causada pelas atividades humanas, tem sido tema de muitas discussões. Embora a comunidade científica mundial tenha desenvolvido pesquisas e comprovado a contaminação de organismos marinhos por produtos químicos, principalmente metais, continua de maneira crescente, o descarte aos recursos hídricos, de resíduos provenientes das zonas urbanas. Tal fato é sinônimo de um crescimento desordenado, e ao que tudo indica parece ser ignorado pelo próprio homem e pela comunidade em geral. ⁽⁰¹⁾

O crescimento demográfico e as atividades econômicas desenvolvidas vêm progressivamente lançando substâncias tóxicas que são nocivas ao meio ambiente. Incluem como fontes poluentes, esgotos domésticos e industriais despejados à rede pluvial sem tratamento prévio, depósitos de lixo, queimadas sem controle, assim como a emissão à atmosfera de gases nocivos e materiais particulados. Em particular, a difusão rápida dos metais contaminantes exige uma especial atenção à determinação destes a níveis de traço e subtraço para mantermos o controle sobre a contaminação. ^(02,03)

Outra fonte de metais está nos minérios, que são levadas pela corrente dos rios até o oceano, contribuindo para a elevação dos níveis destes no ambiente. Em alguns ecossistemas de água doce a poluição se caracteriza unicamente por precipitações atmosféricas e é naturalmente redistribuído para todo o sistema aquático. A distribuição de metais entre água, biota e sedimento nos sistemas aquáticos revela o estado de contaminação do sistema. ⁽⁰⁴⁾

Não é difícil reconhecer a importância dos metais na atividade humana e no processo de evolução e crescimento das civilizações nos diferentes períodos históricos. Um grande número de objetos de uso diário são elaborados a partir de metais, tais como, ferro, chumbo, zinco, níquel e outros. Estes fazem parte da história da humanidade há milhares de anos e, apesar dos esforços nas últimas décadas na produção de materiais sintéticos que possam substituí-los, tais como os plásticos, os metais continuam imprescindíveis para a manufatura de produtos em geral. ⁽⁰⁵⁾

Os metais pesados são tipos de poluentes bastante devastadores e que afetam fortemente os peixes singularmente sensíveis a certos produtos químicos. São introduzidos na água a partir de resíduos de atividades industriais provenientes das mais diversas indústrias, que envolvem produtos e atividades tais como: papel, petroquímica, cloro e potássio, fertilizantes, siderurgias, metais não-ferrosos, veículos automotores e aviões, vidro, cerâmica, cimento, têxtil, curtumes, termoelétricas e outras. ⁽⁰⁶⁾

Elevados níveis de íons de metais no ambiente aquático, tendem a se concentrar em todas as matrizes (matéria suspensa, sedimento e biota), resultando em uma presença definitiva na cadeia alimentar, envolvendo os seres humanos, como consequência do consumo dos produtos marinhos (peixes, mexilhões, ostras e outros). ⁽⁰²⁾

Na cidade de Porto situada na costa de Portugal, com uma população de meio milhão de habitantes, as autoridades de saúde preocupadas com os rejeitos de lixo urbano e industrial, realizaram estudo para determinar a concentração de metais, usando mexilhões como indicadores. ^(01,07)

No Brasil, vários estudos foram feitos para avaliar os níveis de contaminação em peixes e outras espécies marinhas, comumente encontradas e consumidas em regiões litorâneas, que apresentam grande desenvolvimento industrial e alta densidade populacional, como a Baía de Santos, Estuário de Santos e São Vicente, Baía de Guanabara, Baía de Todos os Santos e, recentemente, na região costeira da Ilha de Santa Catarina foi avaliado a contaminação em mariscos e ostras. ^(01,08-10)

No estado de Santa Catarina a poluição ocasionada por metais concentra-se nos seguintes pontos: Rio Tubarão e Sistema Lagunar (ao Sul) devido a efluentes de resíduos de mineração e beneficiamento do carvão, cerâmicas, termoelétrica, extração de fluorita, além de esgotos domésticos; no Estuário do Rio Itajaí e Baía de São Francisco (ao Norte) pelas atividades portuárias e do complexo industrial de Joinville; e nas Baías Norte e Sul da Ilha de Santa Catarina provenientes de um crescimento turístico e populacional desordenado e das indústrias situadas no lado continental. ⁽¹¹⁾

Em consequência na Ilha de Santa Catarina, grande parte dos despejos de resíduos, seja doméstico ou industrial, têm sido feito clandestinamente na rede pluvial que, por sua vez desemboca nas baías que banham a própria cidade.^(01, 11,12)

1.1.Toxicidade dos elementos químicos

Muitos elementos originários da crosta terrestre são essenciais às funções bioquímicas e fisiológicas. Estes elementos, segundo Crounse, citado por Santos (1992) tem como incumbência transferir as funções necessárias para a vida biológica e são compartimentados dentro das células vivas. Essa compartimentação pode ser a nível subcelular ou macromolecular, podendo os organismos vivos selecionar, transportar e compartimentar aqueles elementos que atuam decisivamente nos processos de oxidação, redução, catálise e estruturação, enquanto se protegem das interações biologicamente tóxicas.⁽¹³⁾

Os metais considerados essenciais ao homem, embora possam também ser considerados tóxicos quando presentes em grandes quantidades, são regulados por processos metabólicos que os mantêm em níveis adequados de equilíbrio nos animais e no homem. Como exemplo, o ferro presente na hemoglobina do sangue é responsável pelo transporte de oxigênio; o cobalto entra na composição de vitaminas; o manganês, molibdênio, zinco, cobre e cromo estão presentes na estrutura de enzimas que regulam o metabolismo do organismo. Além desses, diversos outros, como lítio, cálcio, magnésio, sódio e potássio, também participam de funções metabólicas.^(5,13)

Metais considerados não essenciais ao homem, não são regulados por estes processos e podem ser armazenados em quantidades crescentes em alguns tecidos causando intoxicação, como por exemplo, o chumbo.⁽¹³⁾

Ressaltando, um determinado elemento pode ser essencial, terapêutico, tóxicos e/ou carcinogênico a depender da concentração e da sua forma química.⁽¹³⁾

1.2. Distribuição das substâncias tóxicas ao organismo

Uma substância tóxica só pode mostrar sua atividade fisiológica depois de penetrar nas células e se distribuir pelo organismo através da circulação sanguínea. Para tanto, devem ser vencidas duas barreiras: inicialmente as membranas que circundam qualquer célula animal ou vegetal e em seguida todo o tecido até atingir as vias de transporte. ⁽¹⁴⁾

As membranas celulares são constituídas essencialmente por uma dupla camada de substâncias análogas às gorduras (lipídios). Esta membrana lipídica é parcialmente recoberta por proteínas e, em parte, há proteínas intercaladas entre as moléculas de lipídios. Substâncias tipicamente hidrófilas só podem penetrar pelas membranas naquelas partes em que há proteínas intercaladas entre os lipídios, formando como que poros para as substâncias hidrófilas ⁽¹⁴⁾ (Figura 1). Como conseqüência, substâncias solúveis em água atravessam as membranas mais lentamente do que substâncias solúveis em gorduras.

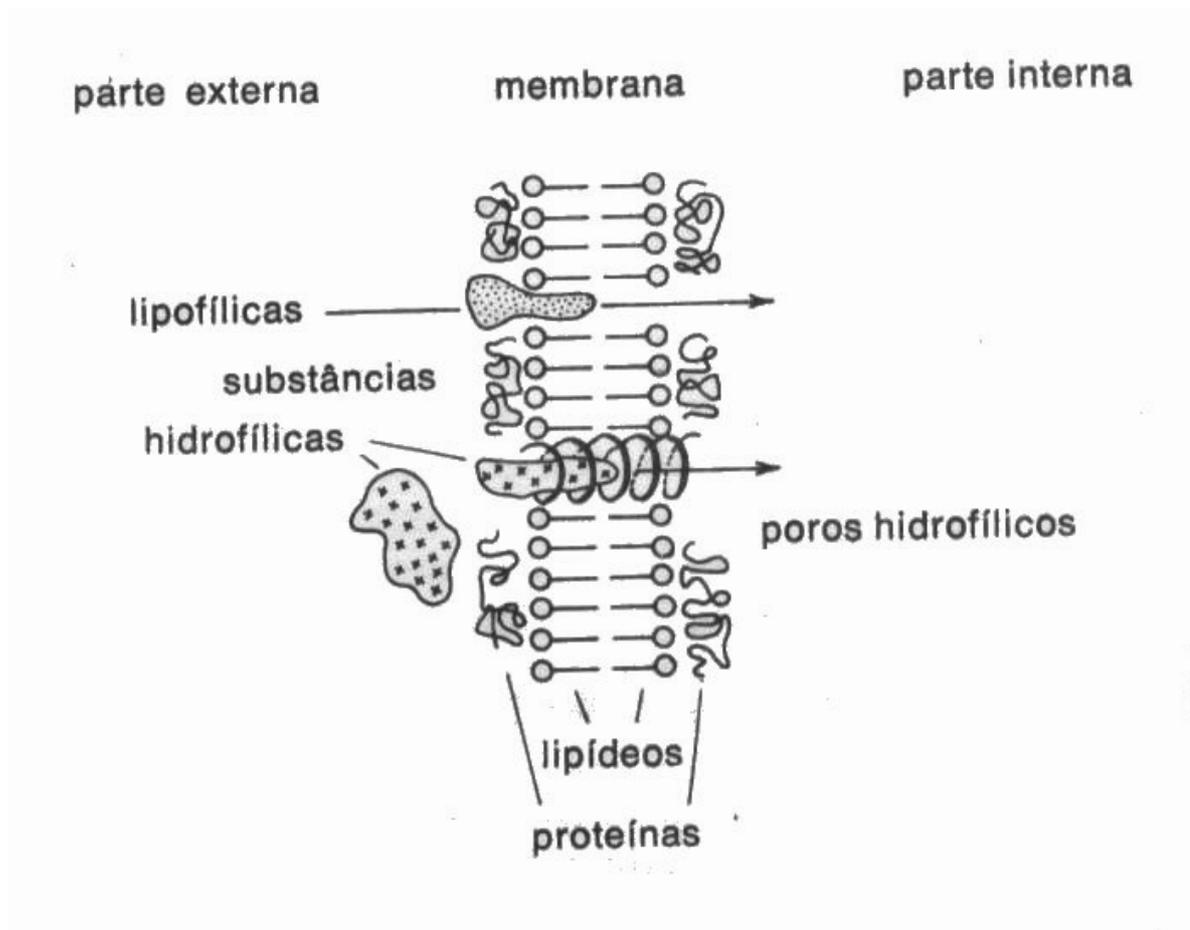


Figura 1. Esquema estrutural das membranas e representação da penetração de substâncias lipofílicas e hidrofílicas. ⁽¹⁴⁾

A substância estranha ou tóxica, que inicialmente penetra em células periféricas, por difusão, ao atingir as vias de transporte de matéria do organismo, espalham-se rapidamente por todo o corpo. ⁽¹⁴⁾

Um exemplo deste processo ocorre com o chumbo, que é mais tóxico na forma de seus compostos orgânicos do que como cátions inorgânicos simples; ⁽¹⁵⁾ os valores de concentração máxima no local de trabalho (CMT), para o chumbo inorgânico é de 0,2 mg/m³, enquanto a do tetraetilchumbo é de apenas 0,075 mg/m³ pela sua solubilidade nas membranas. ⁽¹⁴⁾

1.3. Mecanismo de toxicidade dos metais

O mecanismo de toxicidade dos metais envolve freqüentemente a competição destes metais por sítios ativos normalmente ocupados por outros metais, que por sua vez fazem parte de moléculas de função essencial, como exemplo as enzimas. ^(16,17) Muitos destes metais são cumulativos, pelo fato dos organismos vivos não eliminá-los com facilidade depois de absorvidos, provocando assim, uma série de complicações, ⁽¹⁶⁾ como é mostrado abaixo. ^(3, 18, 19)

Chumbo:

Fontes Principais:

- Indústria de baterias automotivas, chapas e canos de metal, aditivos em gasolina, munição, indústria de reciclagem de sucata, materiais de construção, vidros, tintas, inseticidas, impermeabilizantes.

Impactos na saúde:

- Prejudicial ao cérebro e ao sistema nervoso central em geral, causando tontura, alucinação, dor de cabeça, perda de memória, deficiência dos músculos extensores, paralisia, depressão.

- Afeta o sangue, rins, sistema digestivo e reprodutor.

- Eleva a pressão arterial; e é agente teratogênico.

Observação: Crianças são especialmente vulneráveis aos efeitos do chumbo. Mesmo quantidades relativamente pequenas pode causar rebaixamento permanente da inteligência em crianças, resultando em desordens para leitura, distúrbios psicológicos e retardamento mental. Outros efeitos em crianças incluem doenças nos rins e artrite.

Cádmio:

Fontes principais:

- Fundição e refino de metais como zinco*, chumbo e cobre.
- Derivados de cádmio utilizados em pigmentos e pinturas, baterias, galvanoplastia, solda, estabilizadores de PVC, reatores nucleares.

Impactos na saúde:

- É comprovadamente um agente cancerígeno, teratogênico e pode causar danos ao sistema reprodutivo.
- Produz dores reumáticas, distúrbios metabólicos levando a osteoporose.

* Minerais de zinco constituem a principal fonte de cádmio. Este elemento é obtido durante os processos eletrolíticos de fundição utilizados para refinações de zinco e outros metais. Todos os materiais de zinco apresentam como constituinte menor e inevitável de 0,1 a 0,3% de cádmio. Apesar de seu uso na indústria ter aumentado nos últimos 50 anos, a elevada toxicidade do cádmio tem restringido seu uso tanto nas aplicações já existentes como no desenvolvimento de novas tecnologias.

Mercúrio:

Fontes principais:

- Mineração* e o uso de derivados na indústria e na agricultura.
- Células de eletrólise do sal para produção de cloro.

Impactos na saúde:

Intoxicação aguda: efeitos corrosivos violentos na pele e nas membranas da mucosa, náuseas violentas, vômitos, dor abdominal, diarreia com sangue, danos aos rins e morte.

Intoxicação crônica: sintomas neurológicos, tremores, vertigens, irritabilidade e depressão, associados à salivação, estomatite e diarreia. Ocorre perda de visão e audição e deterioração mental decorrente de uma neuroencefalopatia tóxica.

* A mineração contribui com 50% e o restante provém de atividades industriais (catálise, fabricação de equipamentos elétricos, pintura e fabricação de pesticidas).

Zinco:

Fontes principais:

- Metalurgia, reciclagem de chumbo.
- Inseticidas, pigmentos, anti-sépticos, medicamentos, adstringentes, combustão de madeira e de resíduos, produção de ferro e aço.

Impactos na saúde:

- Sensações como paladar adocicado e secura na garganta, tosse, fraqueza, dor generalizada, arrepios, febre, náusea, vômitos, diarreia e pneumonia.

Observação: A maior parte dos efeitos tóxicos do zinco relaciona-se à sua combinação com outros metais pesados e contaminação durante os processos de extração e concentração de zinco. As cinzas do metal nunca são completamente puras, podendo estar misturadas a outros metais como cádmio e mercúrio.

Cobre:

Fontes principais:

- Pigmentos, fungicidas, pesticidas, processos industriais (condutividade, maleabilidade e durabilidade), indústrias de mineração, fundição e refinação.

Impactos na saúde:

- Febre, necrose hepática e de pele, anemia hemolítica, distúrbios respiratórios, erupções papulovesiculosas, danos capilares, depressão.

Devido ao intenso uso destes metais e a sua toxicidade, o seu monitoramento em amostras ambientais é imprescindível. ⁽²⁰⁾

1.4. Técnicas para determinação de metais pesados

As técnicas de espectroscopia e voltametria são frequentemente empregadas para determinação de metais traço, sendo que a voltametria é uma opção válida e eficaz para análise de íons de metais pela alta sensibilidade, seletividade, possibilidade de fazer determinações simultâneas, simplicidade e custo relativamente baixo. Este último fator representa um atrativo da técnica e aplicação no campo da química ambiental. ^(02, 21, 22,23)

Embora problemas surjam quando há sobreposição de sinal de elementos com alta concentração relativa entre eles, isso pode ser resolvido empregando o procedimento de adição padrão, que permite a solução de sobreposição dos sinais voltamétricos. ⁽⁰²⁾

O estudo de voltametria teve seu início pela polarografia com Heyrovsky em 1921, ⁽²⁴⁾ tendo este pesquisador sido agraciado em 1950 com o Prêmio Nobel de Química. O desenvolvimento da polarografia marcou um avanço significativo na metodologia eletroquímica devido a introdução dos eletrodos de mercúrio e do controle seletivo do potencial. Por muitos anos, a principal aplicação analítica da polarografia foi a medição das concentrações de íons metálicos em níveis de milimolar. ⁽²¹⁾

Fatores como, o acentuado progresso no desenvolvimento de instrumentação, o aperfeiçoamento de eletrodos e o engajamento de muitos cientistas nos anos de 1960 e 1970, contribuíram para fazer com que a análise por redissolução, se tornasse uma técnica das mais sensíveis, competitiva ou mesmo superior a outras existentes para a análise de traços de espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes matrizes, particularmente de interesse farmacológico, ambiental e biológico. ^(21,24)

A Voltametria compreende um conjunto de métodos eletroanalíticos das quais as informações sobre o analito são obtidas através de medidas de corrente em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho. ⁽²⁴⁾ O potencial aplicado força o analito a receber ou doar elétrons, em reações de redução ou oxidação, respectivamente. A corrente reflete a taxa na qual os elétrons são transferidos através da interface eletrodo-solução. ⁽²⁵⁾

A corrente constante depois do aumento acentuado é chamada corrente limitada por difusão ou simplesmente *corrente limite* i_l porque surge de uma limitação na velocidade com

a qual o reagente é atraído até a superfície do eletrodo pelo processo de transferência de massa. Correntes limites são diretamente proporcionais à concentração do reagente. Assim, podemos escrever $i_l = KC_A$ onde C_A é a concentração do analito e K é uma constante que depende das condições do sistema. A voltametria quantitativa está baseada nessa relação. ⁽²⁴⁾

1.4.1. Voltametria de Redissolução (SV)

No método de redissolução, inicialmente o analito é depositado em um eletrodo, usualmente a partir de uma solução sob agitação. Depois de um período medido com precisão a eletrólise é interrompida, cessa-se a agitação, mantém um pequeno tempo em repouso para o sistema entrar em equilíbrio e então o analito depositado é redissolvido para a solução mediante uma varredura de potencial para regiões mais anódicas (mais positivas). Nas técnicas de redissolução anódicas, o eletrodo comporta-se como o cátodo durante a etapa de deposição e como ânodo durante a etapa de redissolução, quando o analito é reoxidado para a sua forma original. Em um método de redissolução catódico, o eletrodo comporta-se com um ânodo durante a etapa da deposição e como um cátodo durante a redissolução do analito. A etapa de deposição equivale a uma pré-concentração eletroquímica do analito, isto é, a concentração do analito na superfície do eletrodo torna-se maior que no restante da solução.

Devido a etapa de pré-concentração, as técnicas de redissolução produzem limites de detecção muito baixos, da ordem de nanomolar. ⁽²⁴⁾

1.4.2 Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)

Ao aplicar um potencial mais negativo do que o potencial em que os íons se reduzem, a eletrólise ocorre com a deposição dos metais no eletrodo de trabalho, como por exemplo, eletrodo de mercúrio, ocorre formação de amálgama solúvel do respectivo metal no cátodo. A velocidade de formação do amálgama é dada em função do potencial aplicado, das concentrações dos íons redutíveis e da velocidade com que os íons se deslocam em direção ao eletrodo; esta última pode ser controlada pela agitação da solução. Mantendo-se rigorosamente o período de pré-concentração pode-se garantir que uma fração dos íons reduzida seja quantificada em pequeno volume do eletrodo de mercúrio. ⁽²¹⁾

Após a etapa de pré-concentração, a agitação é interrompida e procede-se uma varredura de potencial na direção mais positiva (anódica), quando então os metais amalgamados são reoxidados e redissolvidos para a solução.^(21,28) Quando o potencial se aproxima daquele característico do metal pré-concentrado, o sinal de corrente aumenta de forma acentuada e é proporcional à concentração deste metal em solução.⁽²¹⁾

Estas etapas estão representadas na Figura 2.

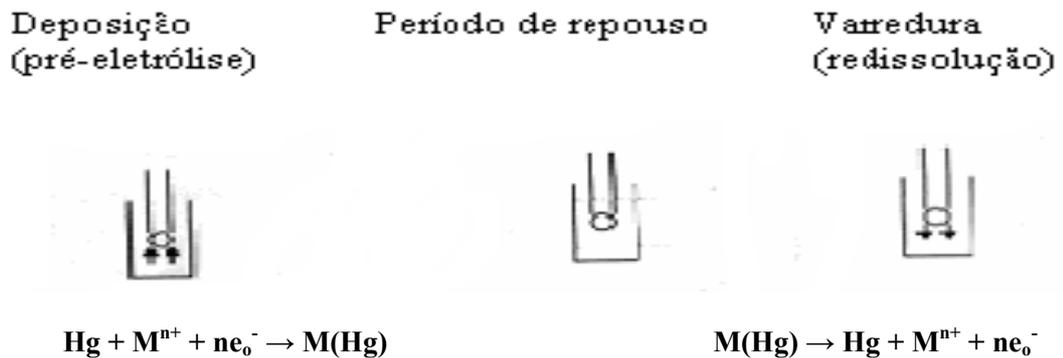


Figura 2. Etapas da voltametria de redissolução anódica. ^(21,29)

A curva de corrente em função do potencial aplicado adquire forma sigmoideal e é denominada onda voltamétrica.^(27,28) Como exemplo são apresentados voltamogramas resultantes da adição padrão para determinação simultânea de zinco e chumbo em vinho branco por voltametria de redissolução anódica (ASV).⁽²⁷⁾

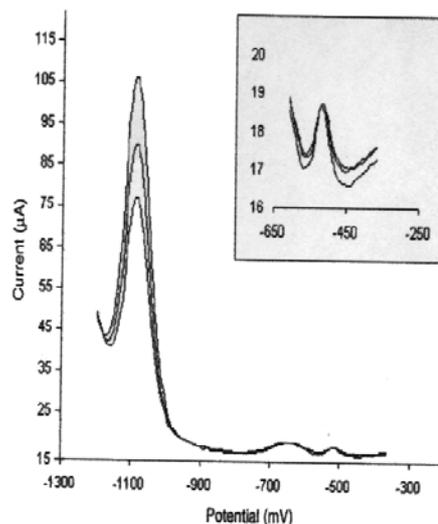


Figura 3 – Voltamograma referente a detecção de zinco (-1100 mV) e chumbo (-500 mV) pelo método de adição padrão usando ASV. ⁽²⁷⁾

1.4.3. Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva (ACSV)

Na voltametria de redissolução catódica adsorviva, o elemento a ser determinado é inicialmente complexado por um ligante apropriado e adsorvido fisicamente na superfície da gota de mercúrio (pré-concentração) pela aplicação de um potencial mais positivo do que o do metal a ser analisado. Em seguida, após um tempo de repouso, o potencial é varrido (variado de forma constante) em direção mais negativa (catódica), sendo medida a corrente de redução do elemento depositado. Esta técnica não é limitada a elementos que formam amálgama, como na anódica e por isto, a princípio, qualquer elemento que forme um complexo que é adsorvido pela gota de mercúrio pode ser determinado, desde que o elemento ou o ligante possa ser reduzido. ⁽³⁰⁾

1.5. Eletrodo de trabalho

A Figura 4 mostra um eletrodo de mercúrio disponível comercialmente, que pode ser operado como eletrodo gotejante ou como eletrodo de gota pendente (HMDE). O mercúrio está contido em um reservatório de plástico cerca de 25 cm acima da extremidade do capilar.

Uma mola de compressão força um êmbolo com ponta de poliuretano contra a cabeça do capilar, impedindo assim o fluxo de mercúrio. Esse êmbolo é levantado por ativação do solenóide por um sinal do sistema de controle. O capilar tem diâmetro 0,15 mm, facilitando a formação de uma nova gota, onde depois de 50, 100 ou 200 milissegundos, a válvula é fechada, deixando uma gota completa no lugar até que ela seja descartada por um martelo mecânico construído do bloco que suporta o eletrodo. Esse sistema tem a vantagem de formar novas gotas rapidamente com área reprodutiva, para cada etapa de análise.⁽²⁴⁾

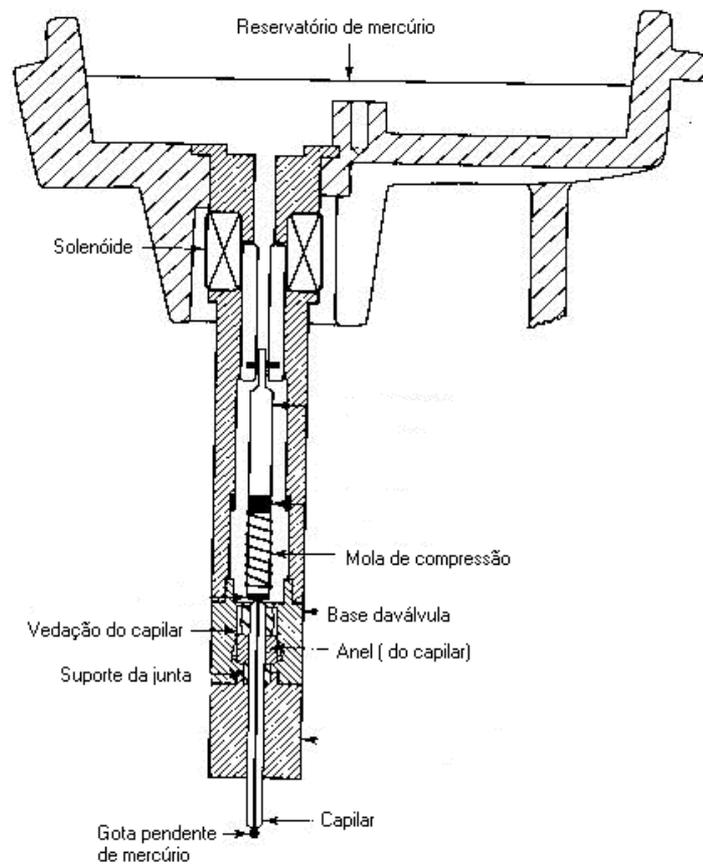


Figura 4. Eletrodo de gota de mercúrio gotejante e de gota pendente.⁽²⁴⁾

1.6 Destruição de matéria orgânica presente nas águas naturais

No ambiente marinho, a maior parte do carbono orgânico dissolvido (COD) entra na composição de Substâncias Húmicas (SH). Tais substâncias são compostos orgânicos com massa molar elevadas, encontrados em ambientes aquáticos e terrestres. Um dos principais aspectos das pesquisas sobre especiação química na água do mar é a associação de metais traço com a matéria orgânica (MO), na forma de complexos. ^(31,32,33)

A matéria orgânica presente nas águas naturais interfere na determinação da concentração por voltametria, principalmente por duas maneiras:

1. Pela formação de complexos estáveis com íons metálicos, os quais não são detectados durante a análise da amostra, levando a quantificação apenas da fração lábil.

2. Competindo com o metal pela superfície do eletrodo, diminuindo, a intensidade do sinal do analito ou provocando o aparecimento de sinais interferentes.

Assim a destruição dos complexos orgânicos torna-se uma etapa fundamental na análise de metal total por voltametria. ^(32,34)

Os métodos de digestão úmida, que empregam aquecimento e adição de agente oxidante ácidos (nítrico, sulfúrico) ou peróxido, têm sido frequentemente utilizados, mas apresentam a desvantagem de oferecer alto risco de contaminação mesmo em quantidades mínimas, principalmente no caso de amostras de metais traço. ⁽³²⁻³⁵⁾

Os grupos cromóforos como ácidos carboxílicos e estruturas aromáticas são abundantes nos compostos húmicos, que absorvem fortemente a luz ultravioleta e podem atuar como fotossensibilizadores, que são moléculas que quando excitadas transferem sua energia de excitação para outras moléculas presentes em solução, podendo formar espécies oxidantes como o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radical hidroxila (OH^\cdot) e íon superóxido (O_2^-). Essas novas espécies podem foto-oxidar os próprios fotossensibilizadores, como também outros compostos orgânicos. Portanto, na presença de uma fonte contínua e intensa de radiação ultravioleta (UV) a fotodegradação da matéria orgânica pode ser bastante rápida e eficiente com uma grande vantagem de redução do risco de contaminação. ⁽³²⁾

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Realizar um estudo analítico de íons de metais em amostra de água do mar de diferentes locais da zona costeira da Baía Norte da grande Florianópolis, visando uma prática de avaliação sistemática dos níveis de concentração desses pelas técnicas voltamétricas de redissolução anódica e catódica adsortiva.

2.2. Objetivos Específicos

Realizar um mapeamento dos locais situados na região da Baía Norte próximo à saída de rios e esgotos, definindo assim os pontos de coleta para posterior análise.

Otimizar técnicas de medição por Voltametria de Redissolução Anódica e Catódica, utilizando o Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE) para a determinação das concentrações dos íons dos metais chumbo, zinco e cobre no ambiente costeiro em estudo.

Analisar os resultados de acordo com a localização e características ambientais dos pontos da região mapeada.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

3.1.1. Sistema voltamétrico

Todos os resultados eletroquímicos foram obtidos utilizando-se um potenciostato-galvonostato modelo 263A da Princeton Applied Research (PAR) interfaciado a um microcomputador 486 DX100.

A célula voltamétrica de vidro da PAR com capacidade máxima de 15 cm³ foi composta por três eletrodos: o eletrodo de referência Ag/AgCl (saturado em KCl), o contra eletrodo de fio de platina e o eletrodo de trabalho.

O eletrodo de trabalho utilizado foi o Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE), integrante de um sistema de eletrodo de mercúrio EG-G PAR modelo 303A apresentado na Figura 4.

3.1.2. Decomposição da matéria orgânica

As análises das amostras foram precedidas por destruição da matéria orgânica através de radiação ultravioleta. O sistema de decomposição foi projetado no laboratório e construído na oficina mecânica do Centro de Ciência Físicas e Matemática (CFM) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e está representado na Figura 5.

O reator foi construído a partir de um tubo de aço inoxidável medindo 20 cm de altura e 12 cm de diâmetro, com tampas do mesmo material. Para o resfriamento das amostras foram feitos 12 orifícios de 1 cm de diâmetro na base do reator, e na tampa adaptou-se uma ventoinha de fonte de computador. Foram fixados suporte metálicos no corpo do reator para o uso de até cinco tubos de quartzo com 2,5 cm em diâmetro externo, 1,9 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. A fonte de radiação ultravioleta utilizada foi uma lâmpada de

mercúrio de alta pressão de 125 W fabricada pela Philips, cujo bulbo externo foi removido para total exposição das amostras à radiação.

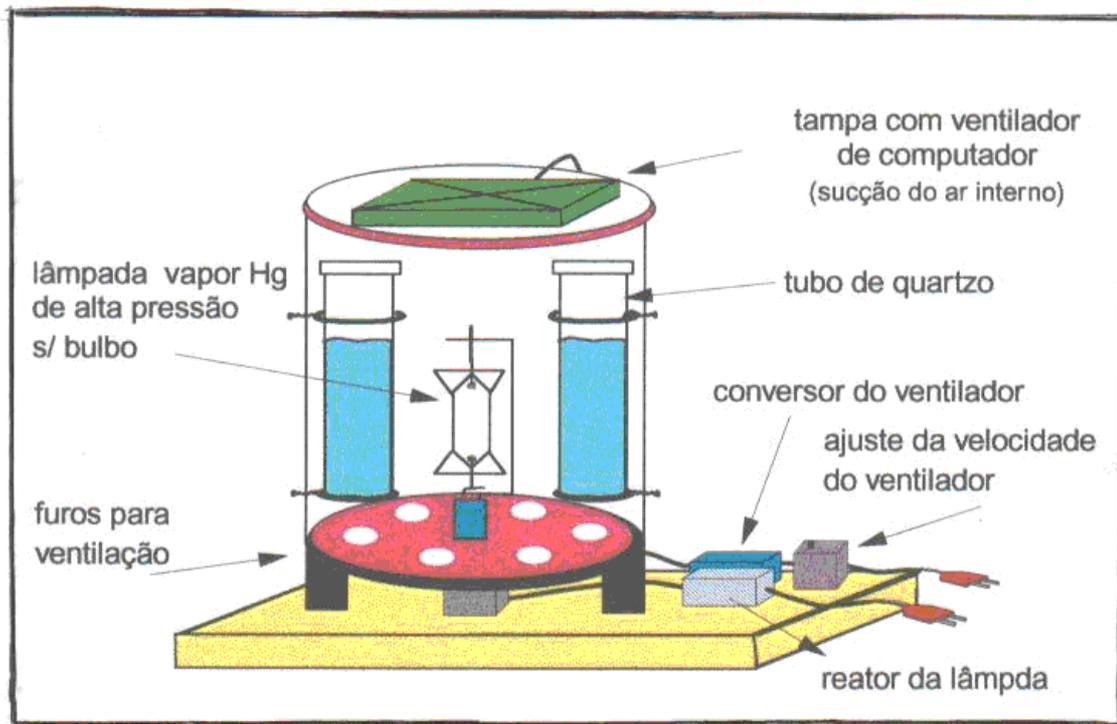


Figura 5. Desenho do reator construído artesanalmente com as escalas aproximadas. São mostrados apenas dois tubos de quartzo, mas há espaço para cinco no total. ⁽³²⁾

3.1.3. Medições de pH e condutividade

As medidas de pH foram realizadas no potenciômetro com eletrodo de vidro combinado da marca Orion, modelo 720A, utilizando-se padrões tampão pH 4,0 e 7,0.

A condutividade foi medida em um equipamento da marca Jenco modelo 1671 calibrado com solução de KCl 7,419 gL⁻¹ cuja condutividade a 25°C é de 1,408 mS/cm.

3.2. Reagentes e soluções

Para acidificação, neutralização e tamponamento das amostras em estudo foram utilizados ácido clorídrico e amônia da Quimex purificados por destilação isotérmica (seção 3.3.3).

Padrões de chumbo, cobre e zinco de 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol L⁻¹ foram preparados a partir de uma solução estoque (Spetrosol, Merck) de 1000 ppm.

Solução estoque do ligante 8-hidroxiquinoleína (Analar R-BDH), $4,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ foram preparada para as avaliações de cobre.

Cloreto de potássio (Merck), 7,4191 g/L foi utilizado para as medições da salinidade e calibração do condutivímetro.

Utilizou-se tampão ftalato pH 4,0 e fosfato pH 7,0 (Merck), para calibração do potenciômetro.

3.3. Metodologia

3.3.1. Determinação da Salinidade

Determinou-se a salinidade utilizando a “escala de salinidade prática”. Esta escala de salinidade utiliza a relação salinidade-condutividade e tem sido adotada mundialmente nas avaliações de salinidade.^(36,37)

Primeiramente define-se o valor da razão entre a condutividade da amostra e o padrão de água do mar (R_T), que tem por definição, a razão de condutividade 1,0 a 15 °C com uma solução de Cloreto de potássio contendo uma massa de 32,4356 g em uma massa de solução de 1 Kg.

$$R_T = K_{amostra} / K_{KCl} \quad (1)$$

Depois de definido o valor R_T , ele é substituído nas equações.

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

Onde ΔS é utilizado para a correção da temperatura.

$$\Delta S = (t-15) / [(1 + 0,0162(t-15)(b_0 + b_1 R_T^{1/2} + b_2 R_T + b_3 R_T^{3/2} + b_4 R_T^2 + b_5 R_T^{5/2}))] \quad (3)$$

Os termos constantes das equações (2) e (3) têm os seguintes valores:

$$a_0 = 0,0080; a_1 = 0,1692; a_2 = 25,3851; a_3 = 14,0941; a_4 = -7,0261; a_5 = 2,7081$$

$$b_0 = 0,0005; b_1 = 0,0056; b_2 = -0,0066; b_3 = -0,0375; b_4 = 0,0636; b_5 = -0,0144$$

3.3.2. Limpeza dos frascos utilizados nas coletas

As amostras de água do mar destinadas à determinação dos íons de metais foram coletadas com frascos de polietileno (PET) (capacidade de 0,5 e 2,0 L) de alta densidade, previamente limpos de acordo com o seguinte protocolo:

Primeiramente foram lavados todos os frascos PET com detergente (5%) e deixou-se de molho por sete dias. Posteriormente enxaguados exaustivamente com água de torneira e pelo menos cinco vezes com água desionizada e deixados em solução de ácido nítrico (HNO_3) a 10% durante aproximadamente sete dias dentro de uma bandeja.

Após este período, foram mantidos de molho em água desionizada durante aproximadamente sete dias. Depois de enxaguados cinco vezes com água desionizada, os frascos foram preenchidos com água desionizada, embalados individualmente e ensacados em conjuntos de três.

Durante todo o procedimento de limpeza utilizou-se luvas plásticas descartáveis para evitar a contaminação do material pelo contato direto.

3.3.3. Purificação dos reagentes

Considerando que o teor dos íons de metais na água do mar se encontra a níveis de traço, a purificação dos reagentes utilizados é muito importante para não interferir nos resultados. Neste trabalho as soluções de ácido clorídrico e de amônia utilizadas para a acidificação e posterior neutralização das amostras, foram purificados por destilação isotérmica a partir de reagentes P.A. da Quimex conforme o esquema mostrado na Figura 6.

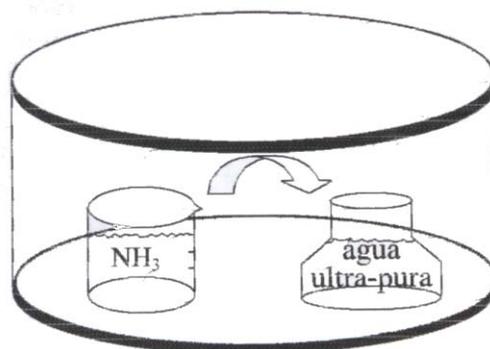


Figura 6 – Sistema utilizado para a purificação de amônia e de ácido clorídrico.^(36,38)

O processo consiste em colocar dentro de um recipiente plástico fechado um béquer contendo o reagente concentrado de grau P.A. e outro contendo água Milli-Q. Inicialmente o ácido ou a base volatiliza, saturando a atmosfera do recipiente, e por difusão dissolvem na água. Após uma semana alcança-se o equilíbrio do sistema de modo que as concentrações das espécies nos dois frascos se tornam aproximadamente iguais, ou seja, para o ácido clorídrico a concentração encontrada foi de $7,4 \text{ mol L}^{-1}$ enquanto para a amônia de $6,9 \text{ mol L}^{-1}$ aproximadamente 50 % da concentração inicial.⁽³⁸⁾

3.3.4. Amostragem

As amostras de água do mar foram coletadas em oito pontos da Baía Norte da grande Florianópolis (Tabela 1 e Figura 7), próximo à saída de esgotos e locais considerados críticos de poluição. Portanto, foram realizadas com águas superficiais, submergindo os frascos numa profundidade cerca de 30 cm.

Tabela 1 - Localização dos locais de amostragem.

Amostras	Locais	Caracterização
1	Ponto do Coral	Mangue
2	Praça do Relógio	Saída de esgoto - I
3	Ponte Hercílio Luz (Ilha)	Corpo de bombeiro
4	Ponte Hercílio Luz (Continente)	Estaleiro
5	Rua Aracy Vaz Callado	Saída de esgoto - II
6	Rua José de Anchieta (Marinha)	Saída de esgoto - III
7	Rio Bücheis (divisa São José-Florianópolis)	Rio - I
8	Rio Três Henriques	Rio - II

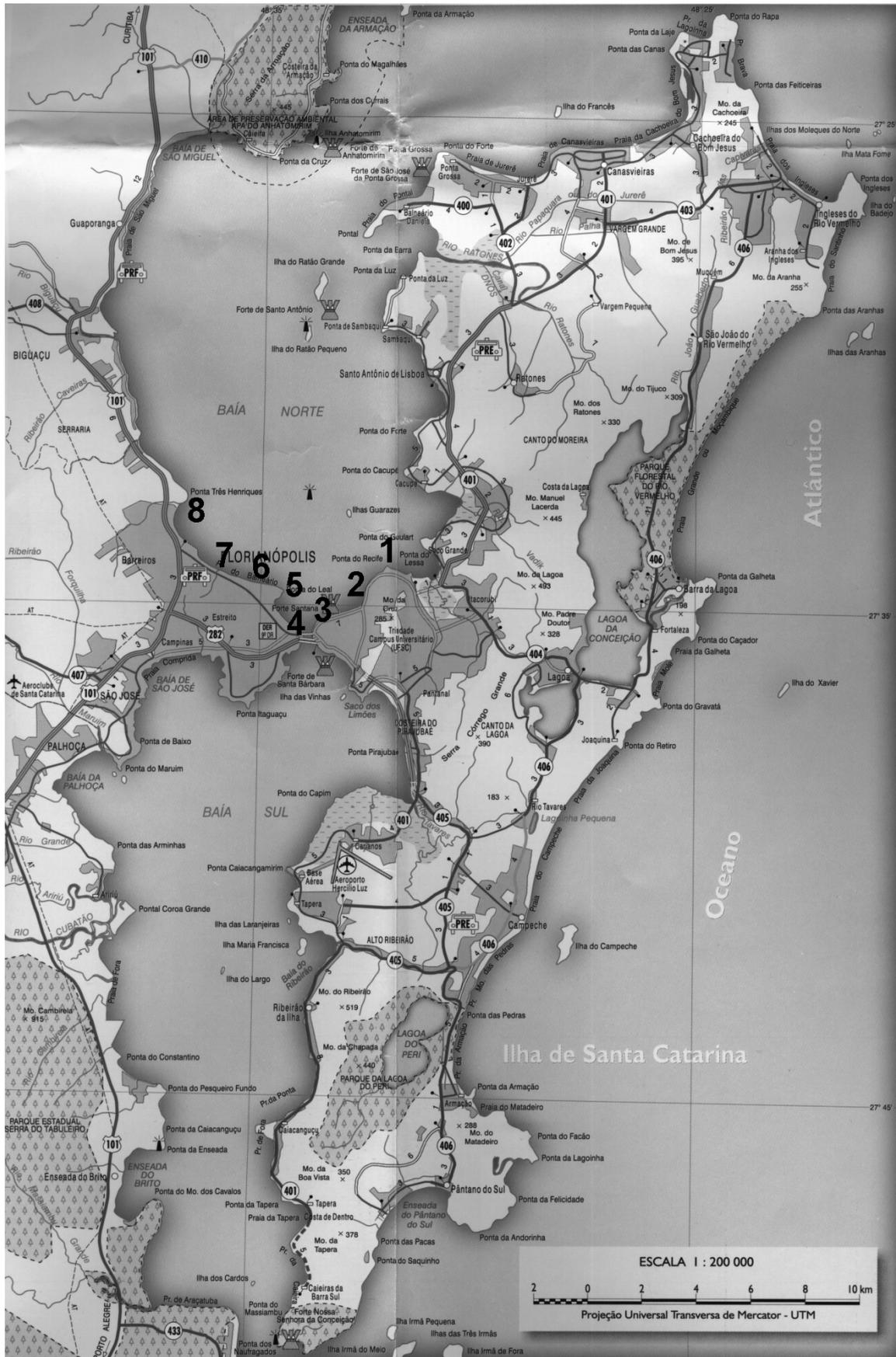


Figura 7 – Localização dos oito pontos de coleta da Baía Norte da grande Florianópolis no mapa Rodoviário de 2002.

3.3.5. Filtração e estocagem

Durante o processo de coleta e transporte ao laboratório, as garrafas contendo as amostras foram mantidas em gelo, com tempo de percurso inferior a quatro horas.

No laboratório, imediatamente as amostras foram filtradas em um sistema de filtração de polietileno e/ou vidro usando uma bomba de vácuo para agilizar o procedimento. Os filtros utilizados foram de acetato de celulose de porosidade 0,45 μm . Antes da filtragem da amostra, os sistemas de filtração foram previamente lavados com HCl (10%) com alíquotas de água desionizada, sendo que os primeiros 25 mL das amostras foram desprezados. As amostras filtradas tiveram pH ajustados para aproximadamente 2, e então congeladas em freezer até o dia da análise.

3.3.6. Otimização dos parâmetros por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorvida (ACSV)

Os procedimentos para otimização dos parâmetros foram adotados a fim de obter condições adequadas para as determinações dos íons de metais chumbo, cobre e zinco em amostras naturais.

3.3.6.1. Otimização de parâmetros para análises de chumbo e zinco por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)

Antes das determinações os eletrodos e a célula voltamétrica utilizados foram enxaguados com água desionizada, e após as análises deixados de molho em solução de HCl 20% (v/v).

Os parâmetros otimizados para o chumbo e zinco foram o potencial e tempo de condicionamento (pré-concentração), analisando-se a altura da corrente no potencial formal do metal em estudo. Curvas corrente *versus* o parâmetro estudado foram traçadas.

Água desionizada com ajuste de pH aproximadamente 2 com adição de ácido clorídrico, foi utilizada para estas otimizações com adição de 5 nmol L^{-1} do metal de interesse com oito minutos de purga de gás nitrogênio sob agitação, para remoção do oxigênio dissolvido.

3.3.6.1.1 Obtenção de parâmetros para análises de chumbo

Para otimização do tempo de condicionamento foram utilizados $-1,100 \text{ V}$ como potencial de condicionamento e a faixa de varredura compreendida entre $-1,100$ a $-0,200 \text{ V}$, onde o potencial formal de meia-onda do chumbo manteve-se próximo de $-0,500 \text{ V}$.

Depois de encontrado o melhor tempo de condicionamento, foi realizado a otimização para determinar o potencial de condicionamento usando o valor do tempo encontrado e a mesma faixa de varredura ($-1,100$ a $-0,200 \text{ V}$)

3.3.6.1.2 Obtenção de parâmetros para análises de zinco

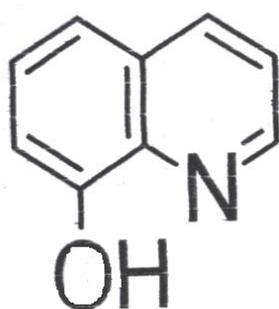
O procedimento utilizado foi o mesmo que foi aplicado para o chumbo. Um volume de 10 mL de água desionizada com ajuste de pH em torno de 2, teve a faixa de varredura entre $-1,450 \text{ V}$ a $-0,200 \text{ V}$ e potencial de condicionamento de $-1,450 \text{ V}$.

Já para o escolha do melhor tempo de condicionamento foi selecionado o melhor potencial encontrado anteriormente utilizando a mesma faixa de varredura, onde o potencial formal do zinco situou-se próximo de $-1,100 \text{ V}$.

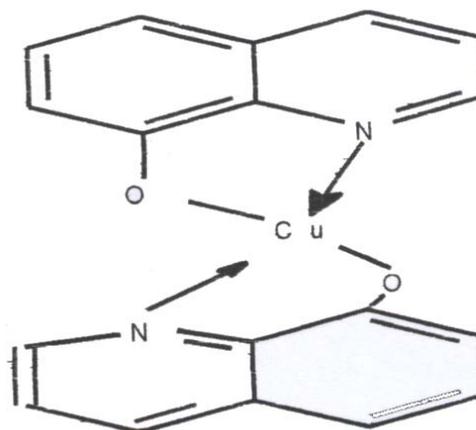
3.3.6.2. Otimização dos parâmetros para determinação de cobre por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva (ACSV)

Para análise do cobre foi utilizada a técnica de voltametria de redissolução catódica adsorviva pelo fato da técnica anódica ter o mercúrio como interferente, por terem os potenciais formais muito próximos, causando uma sobreposição de sinais e falta de reprodutividade.⁽³⁹⁾ A técnica catódica empregando um ligante faz o potencial do cobre distanciar-se do mercúrio para potenciais mais negativos, possibilitando a sua determinação.

O ligante escolhido foi o 8-hidroxiquinoleína com fórmula molecular de C_9H_7OH , constante de formação com o cobre (K_{CuL_2}) de $5,75 \times 10^{16} (mol L^{-1})^{-2}$, demonstrando grande afinidade com o íon cobre. Em vários trabalhos relacionados à especiação de metais traço na água do mar têm sido empregado este ligante.⁽³⁹⁾ Na Figura 8 são apresentadas as fórmulas do ligante (A) e do complexo com cobre (B).



(A)



(B)

Figura 8. Fórmula estrutural do ligante 8-hidroxiquinoleína (A) e (B) a fórmula do complexo cobre-ligante.⁽³⁹⁾

Os parâmetros otimizados para voltametria de redissolução catódica foram tempo e potencial de adsorção, pH e concentração do ligante. A otimização dos parâmetros de análise

do cobre foi realizado com água desionizada em tampão amoniacal ($\text{pH} \approx 9$) e ligante 8-hidroxiquinoleína.

O método utilizado foi o mesmo indicado anteriormente, variando apenas um dos parâmetros, medindo assim a corrente do pico no potencial formal de meia-onda. Nas análises a variação do potencial ficou entre $-0,200 \text{ V}$ a $-0,800 \text{ V}$ obtendo-se o potencial formal de meia-onda próximo de $-0,500 \text{ V}$ para o cobre.

3.3.7. Determinação dos limites de detecção (LD)

O limite de detecção foi calculado em água desionizada com adição de HCl ($\text{pH} \approx 2$), sendo o desvio padrão de 10 varreduras do branco multiplicado por 3 e dividido pela sensibilidade (coeficiente angular).⁽²⁴⁾ Os parâmetros otimizados: tempo de equilíbrio, velocidade de varredura, altura e largura do pulso diferencial foram os mesmos do item 3.3.8.

3.3.8. Procedimento para determinação dos íons de metais

Quantidades superior a 30 mL de amostra acidificada contidas em cada tubo de quartzo foram irradiadas por UV (Figura 6) utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W. A alíquota de 10 mL da amostra irradiada foi transferida para a célula voltamétrica. A solução foi purgada com N_2 durante 8 minutos para retirada do O_2 dissolvido. Na análise do cobre o pH foi ajustado com NH_3 ($\text{pH} \approx 9$) e adicionado o ligante 8-Hidroxiquinoleína para obter concentração em torno de $22 \mu\text{mol L}^{-1}$.

As análises foram realizadas em eletrodo de mercúrio de gota pendente (Figura 4), com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , altura de pulso diferencial de 50 mV e largura de 50 ms e tempo de equilíbrio de 10 s para todas as análises.

3.3.9. Validação das metodologias

3.3.9.1. Análise de água do mar costeira certificada

O material certificado, água costeira (CASS-4) utilizado para validação da análise de cobre foi adquirida do National Research Council of Canada, coletada a uma profundidade de 12 metros e com salinidade 30,7. No procedimento de análise foi realizado uma filtração com filtros com porosidade igual a 0,45 μm e acidificada a pH 1,6 com concentração obtida de $9,32 \pm 0,86 \text{ nmol L}^{-1}$ para o Cu^{2+} por pelo menos duas técnicas distintas. Foi realizado apenas para cobre pela quantidade de material disponível.

3.3.9.2. Validação do método pela técnica de enriquecimento e recuperação

Esta técnica foi utilizada para completar o processo de validação. A técnica se fundamenta em adicionar uma quantidade de metal padrão a uma amostra previamente analisada e proceder à nova análise comparando o valor adicionado. Deste modo calcula-se a taxa de recuperação do metal. ⁽⁴⁰⁾

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras utilizadas nas otimizações dos parâmetros de chumbo e zinco foi água desionizada com adição de quantidades de metais para formar solução de 5 nmol L^{-1} do metal de interesse e acidificadas com HCl a $\text{pH} \approx 2$.

4.1. Otimização dos parâmetros tempo e potencial de condicionamento de chumbo através da Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) com Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE)

A curva de corrente em função do tempo de condicionamento apresentada na Figura 9, foi realizada incrementado tempo de condicionamento entre 20 a 1000 s, para se verificar a sensibilidade do método, deste modo foi escolhido 180 s, onde se obteve uma boa sensibilidade com um tempo razoável, favorecendo o interesse pela técnica.

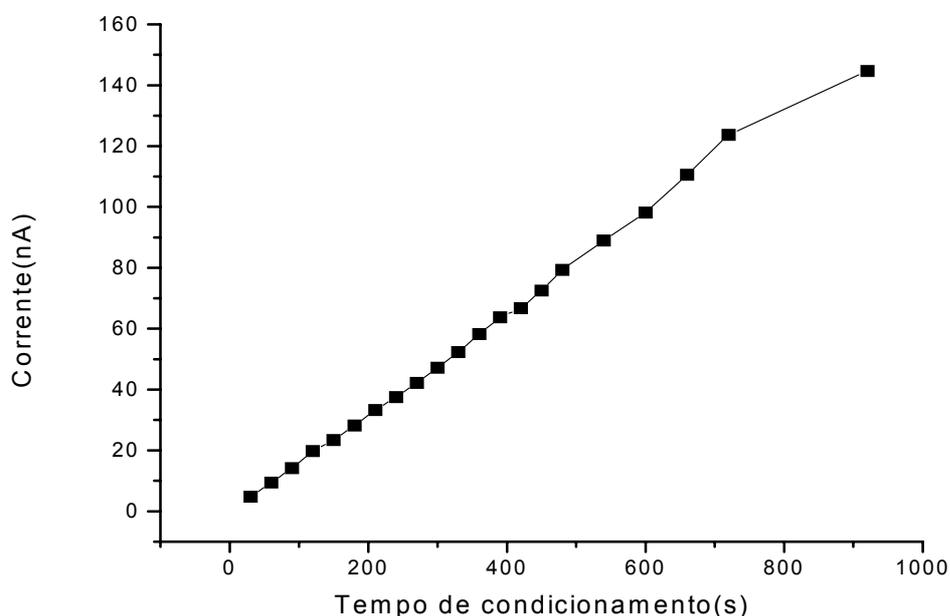


Figura 9 – Corrente em função do tempo de condicionamento do chumbo, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de $-1,100 \text{ V}$, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV , largura do pulso de 50 ms , tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de $-1,100$ a $-0,200 \text{ V}$. Foi avaliada água desionizada com concentração 5 nmol L^{-1} de chumbo a $\text{pH} \approx 2$.

A determinação do potencial de condicionamento foi realizada fixando o tempo de condicionamento em 180 s e variando o potencial. A Figura 10 mostra os valores da corrente em função do potencial de condicionamento.

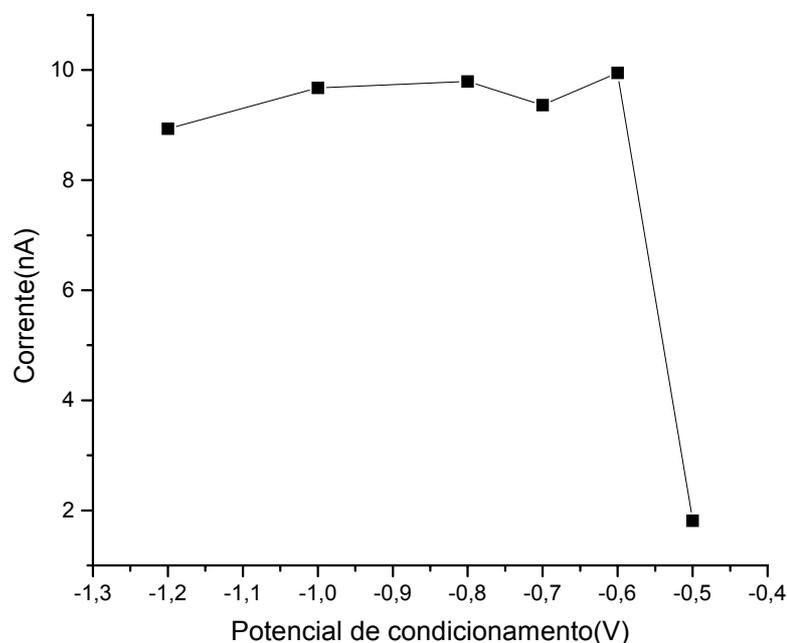


Figura 10 – Corrente em função do potencial de condicionamento do chumbo, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 1,000 a - 0,200 V. Foi avaliada água desionizada com concentração 5 nmol L^{-1} de chumbo a $\text{pH} \approx 2$.

O potencial de condicionamento testado compreendido entre - 0,500 à -1,200 V evidenciou valores de corrente apreciáveis e aproximadamente constantes na faixa de potencial entre - 0,600 a -1,100 V. Como o potencial de redução do chumbo nestas condições está próximo de - 0,550 V, o potencial de - 0,900 V foi escolhido para as análises, onde a redução do íon chumbo na gota de mercúrio é eficiente.

4.2. Otimização dos parâmetros para o zinco

O procedimento realizado para otimização do tempo e potencial de condicionamento do zinco foi obtido de forma semelhante ao do chumbo.

Na Figura 11 pode-se constatar que até 180 s de condicionamento houve um aumento significativo da corrente de pico mostrando uma boa sensibilidade. Com tempos maiores que 180 s a inclinação e a sensibilidade da curva diminui, com possivelmente saturação da gota. Deste modo selecionou-se o tempo de condicionamento de 180 s para a análise do zinco.

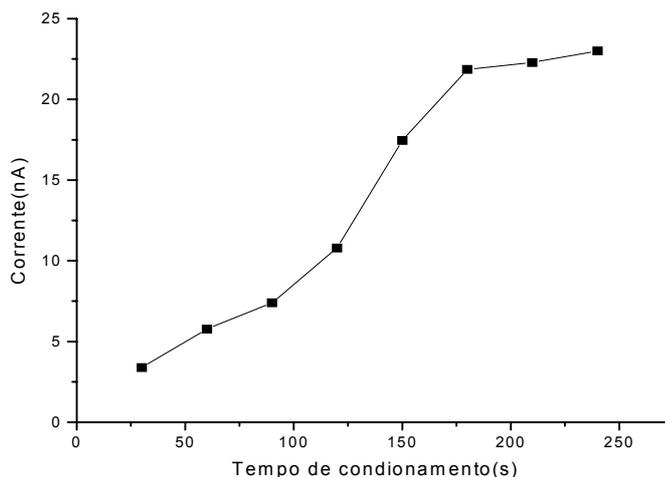


Figura 11 – Corrente em função do tempo de condicionamento do zinco, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de -1,450 V, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 1,450 a - 0,200V. Foi avaliada água desionizada com concentração 5 nmol L^{-1} de zinco a $\text{pH} \approx 2$.

Na Figura 12 observa-se a variação do potencial de condicionamento, onde a corrente de pico alcançou o valor mais alto em $-1,400 \text{ V}$. Portanto este potencial de condicionamento foi escolhido para a redução do zinco que nestas condições tem o potencial formal aproximadamente em $-1,100 \text{ V}$.

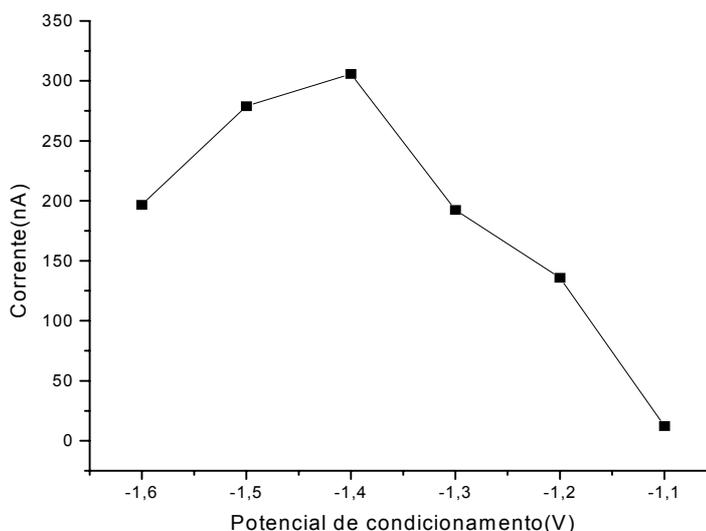


Figura 12 – Corrente em função do potencial de condicionamento do zinco, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 1,450 a - 0,200 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L^{-1} de zinco a $\text{pH} \approx 2$.

4.3.Otimização dos parâmetros para o cobre por Voltametria de Redissolução Catódica Adsorvida (ACSV)

O cobre pelo fato de ter seu potencial de redução muito próximo ao do mercúrio (eletrodo de trabalho), não foi possível determiná-lo por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) sendo assim, foi utilizada a Voltametria de Redissolução Catódica Adsorvida (ACSV) em presença de um ligante.

Deste modo a otimização para a análise do cobre apresenta um maior número de variáveis que chumbo e zinco, necessitando também a otimização da concentração do ligante e a do pH.

As Figuras 13 e 14 mostram a variação do potencial e o tempo de condicionamento para a adsorção do complexo Cu-Ligante na gota de mercúrio em água desionizada com

concentração de 5 nmol L^{-1} de cobre, $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante 8-hidroxiquinoleína, em tampão amoniacal $\text{pH} \approx 9$.

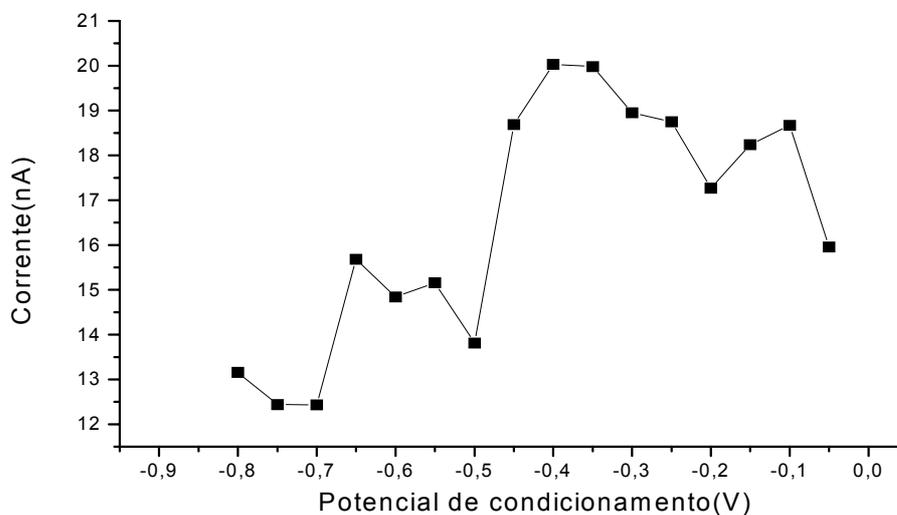


Figura 13 – Corrente em função do potencial condicionamento para adsorção do Cu-Ligante, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: tempo de adsorção de 90 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,250 a - 0,700 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L^{-1} de cobre, $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do ligante 8-hidroxiquinoleína, a $\text{pH} \approx 9$.

O potencial de condicionamento para adsorção escolhido foi de - 0,350 V, foi o de maior corrente e, pois o potencial de redução do complexo Cu-Ligante, se encontra em torno de - 0,550 V.

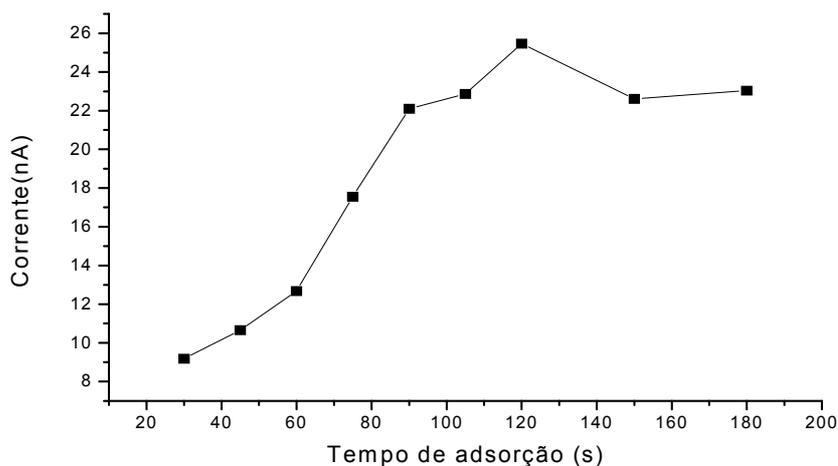


Figura 14 – Corrente em função do tempo de adsorção do cobre, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de - 0,350 V, velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10s e varredura de - 0,250 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L⁻¹ de cobre, 10 μmol L⁻¹ do ligante 8 - hidroxiquinoleína, a pH ≈ 9.

Na Figura 14 observa-se o perfil da corrente de redução em função da variação do tempo de adsorção do complexo Cu-Ligante. Selecionando-se o tempo de condicionamento para adsorção de 120 s, por este dar início ao patamar de maior valor de corrente de pico.

Variando-se a concentração do ligante 8 - hidroxiquinoleína (Figura 15), revelou-se que a altura da corrente de redução para o cobre obtém-se incrementos até o máximo de concentração de 10 μmol L⁻¹, após esta concentração tem-se valores de corrente mais baixos. Optou-se pela concentração de 22 μmol L⁻¹ pelo fato de que na amostra natural, geralmente a concentração do cobre é maior do que utilizado para esta avaliação.

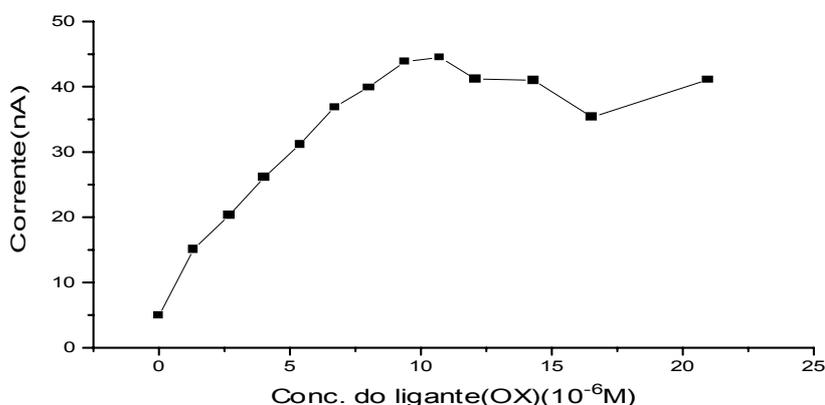


Figura 15- Corrente em função da concentração do ligante 8-hidroxiquinoleína, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de - 0,350 V, tempo de adsorção de 120 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,250 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada com a concentração de 5 nmol L⁻¹ de cobre, a pH ≈ 9.

Na Figura 16 é mostrada a variação da corrente em função do pH, onde o pH foi elevado pela adição de amônia, obtendo-se como o melhor pH de trabalho valor próximo a 9,2, isto se deve ao fato de que em pH menores a concentração de Cu²⁺ é maior que a do ligante-cobre pela dificuldade da complexação em virtude do grupo fenolato estar mais protonato; e a de pH maiores, há reação do cobre com a amônia que está em excesso na solução.

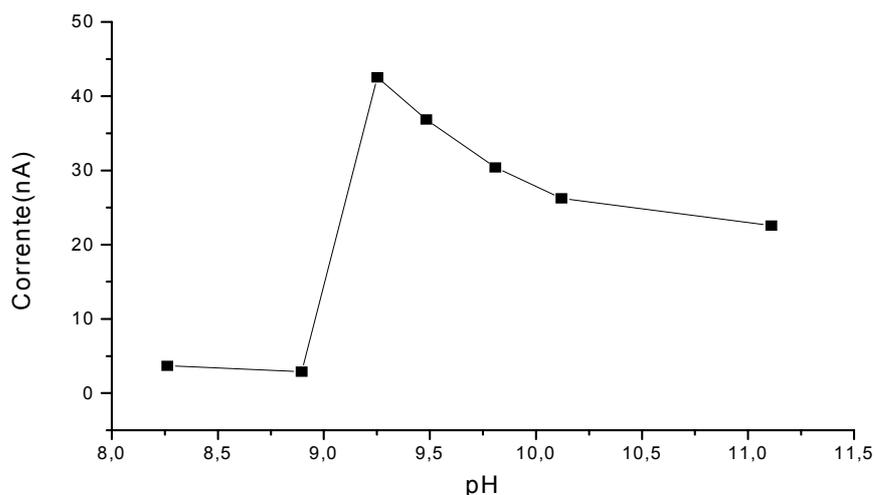


Figura 16 – Corrente em função do pH, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de -0,350 V, tempo de adsorção de 120 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,200 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada com concentração de 5 nmol L⁻¹ de cobre, adicionados 10 μmol L⁻¹ do ligante 8-hidroxiquinoleína.

4.4. Parâmetros resultantes das otimizações para análises dos metais chumbo, zinco e cobre

Após as etapas de otimização (secção 4.1, 4.2 e 4.3) foi possível reunir critérios para as determinações destes metais. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros selecionados, sendo que os mesmos foram aplicados para a determinação dos limites de detecção (LD), validação da técnica e análises das amostras naturais.

Tabela 2 – Parâmetros eletroanalíticos para determinações de metais traço em amostras de água do mar por Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) e Catódica Adsorptiva (ACSV), com velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms e tempo de equilíbrio de 10 s.

Íons de Metal	T _{cond.} (s)	*E _{cond} (V)	E _{Varr} (V)	pH	** [L] μmol L ⁻¹	***E _p
Zn ²⁺	180	-1.400	-1.400 a -0,800	2,0	-	-1,100
Pb ²⁺	180	-0,900	-0,900 a -0,300	2,0	-	-0,500
Cu ²⁺	120	-0,350	-0,300 a -0,800	9,2	22	-0,500

* Potencial de condicionamento por ASV para Pb²⁺ e Zn²⁺ e por ACSV para Cu²⁺

** ligante 8 – hidroxiquinoleína.

*** Potencial de pico formal.

4.5. Determinações das faixas lineares de trabalho e os limites de detecção (LD)

É fundamental conhecer a faixa linear de trabalho porque a concentração dos metais é avaliada usando-se a sensibilidade do método, que por sua vez é obtida pela inclinação da reta resultante dos valores da corrente em função da concentração do metal em estudo. Desta maneira foi realizada para a determinação das faixas lineares e dos limites de detecção (LD), para os três íons de metais em estudo, a otimização da Tabela 2 em água desionizada, com três leituras para cada concentração e 10 leituras para o branco.

4.5.1. Determinação da faixa linear de trabalho e do limite detecção (LD) para a análise do chumbo

Para a determinação do limite de detecção (LD) foi utilizado o procedimento do item 3.3.7 com adição acumulada de metais enquanto a resposta se mantém linear. Na Figura 17 a

resposta se mantém linear, até a concentração de 35 nmol L^{-1} , demonstrando que o método é sensível nesta faixa de concentração de chumbo.

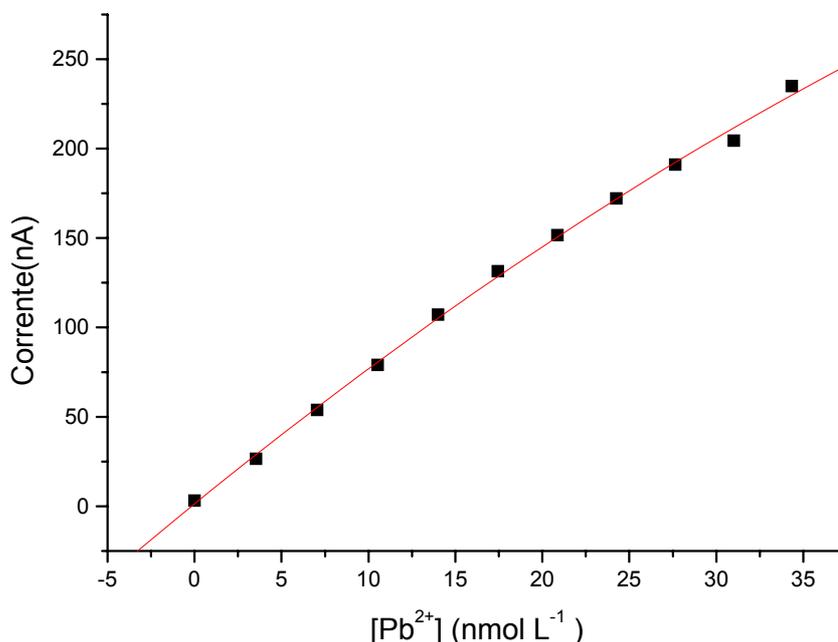


Figura 17 – Curva de calibração para a análise de Pb^{2+} com determinação do limite de detecção, utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de $-0,900 \text{ V}$, tempo de condicionamento de 180 s , velocidade de varredura igual a 20 mV s^{-1} , altura do pulso de 50 mV , largura do pulso de 50 ms , tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de $-0,900$ a $-0,300 \text{ V}$. Foi avaliada água desionizada a $\text{pH} \approx 2$, com adições sucessivas de 5 nmol L^{-1} de chumbo. Equação da reta gerada por regressão linear: $Y = 1,85 + 7,43X$. Coeficiente de correlação: $R = 0,99997$.

Calculou-se o limite de detecção em $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$ para a análise do íon Pb^{2+} .

4.5.2. Determinação da faixa linear e do limite de detecção (LD) para análise de zinco

Com as condições otimizadas para o zinco (Tabela 2), foi determinado o limite de detecção (LD) e a faixa linear de trabalho, como mostra a Figura 18.

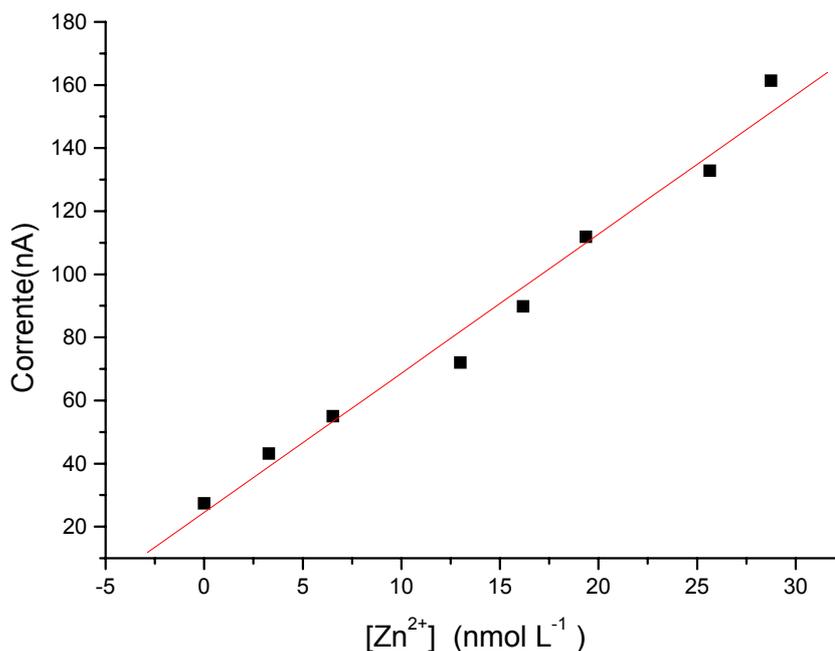


Figura 18 – Curva de calibração para a análise de Zn²⁺ com determinação do limite de detecção(LD), utilizando-se ASV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de condicionamento de - 1,400 V, tempo de condicionamento de 180 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 1,400 a - 0,800 V. Foi avaliada água desionizada a pH ≈ 2, com adições sucessivas de 5 nmol L⁻¹ de zinco. Equação da reta gerada por regressão linear: $Y = 24,52 + 4,41X$. Coeficiente de correlação: $R = 0,9903$

O limite de detecção obtido foi de 0,2 nmol L⁻¹. E a faixa linear de trabalho mostra que o método é sensível até uma concentração de 30 nmol L⁻¹.

4.5.3. Determinação da faixa linear e do limite de detecção (LD) para a análise de cobre.

Após a otimização (Tabela 2) determinou-se a curva de calibração (Figura 19), onde mostra que até uma concentração de 75 nmol L⁻¹ há uma resposta linear, revelando uma boa sensibilidade do método até esta faixa de concentração, após a curva se torna menos sensível a mudanças de concentração, assim diminuindo sua sensibilidade. O limite de detecção (LD) foi calculado em 2,7 nmol L⁻¹.

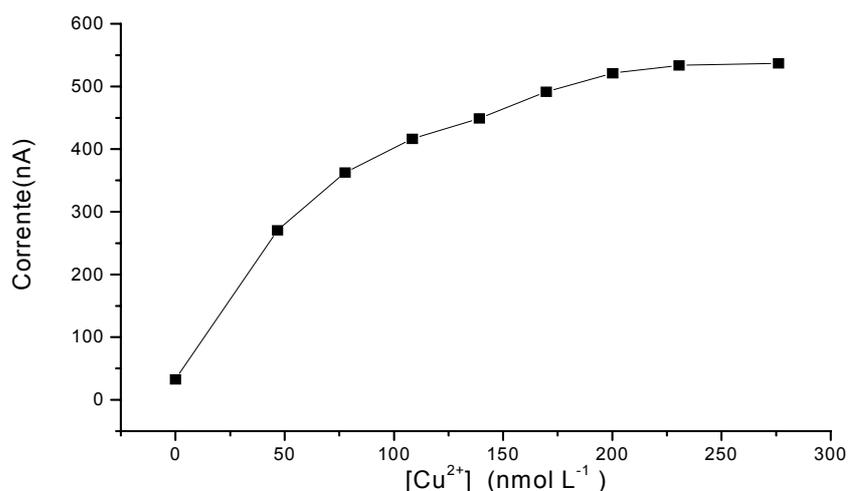


Figura 19- Curva de calibração para a análise de Cu²⁺ com determinação do limite de detecção, utilizando-se ACSV e HMDE. Parâmetros eletroquímicos: potencial de adsorção de - 0,350 V, tempo de adsorção de 120 s, velocidade de varredura igual a 20 mV s⁻¹, altura do pulso de 50 mV, largura do pulso de 50 ms, tempo de equilíbrio de 10 s e varredura de - 0,300 a - 0,800 V. Foi utilizado água desionizada a pH ≈ 9, com adições sucessivas de cobre. Equação da reta gerada pela parte linear (até 75 nmol L⁻¹) por regressão linear: $Y = 43,06 + 4,32X$. Coeficiente de correlação: $R = 0,9912$

A Tabela 3 mostra um resumo dos limites de detecção (LD) e a concentração máxima de íons de metais, onde o método apresenta uma boa linearidade. Estes dados foram retirados da faixa de trabalho de cada metal.

Tabela 3 – Resumo dos limites de detecção (LD) e concentração máxima de cada metal para uma boa sensibilidade do método.

Metal	LD (nmol L ⁻¹)	Faixa de concentração (nmol L ⁻¹)	Coefficiente de correlação (R)
Pb ²⁺	0,1	35	0,9999
Zn ²⁺	0,2	30	0,9903
Cu ²⁺	2,8	75	0,9912

4.6. Validação do método

Para assegurar que o procedimento analítico utilizado possui boa exatidão, e que problemas relacionados à contaminação estão sob controle mediu-se a concentração de cobre, por dois métodos, através de amostra certificada (3.3.9.1) e pela técnica de enriquecimento e recuperação (3.3.9.2). Os íons de metais zinco e chumbo foram analisados apenas pela técnica de enriquecimento e recuperação por falta de material certificado, onde são apresentados os resultados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das análises relativas à validação das técnicas utilizadas (ASV e ACSV).

Metais	Esperada (nmol L ⁻¹)*	Obtida (nmol L ⁻¹)	% RECUPERAÇÃO	Média % RECUPERAÇÃO
Cobre**	9,32	10,3	110,5	
Cobre	104,5	99,2	94,9	100±11
	104,0	96,1	92,4	
	103,6	117,3	113,2	
Zinco	9,5	9,8	103,2	103±5
	9,5	9,3	97,9	
	9,5	10,2	107,4	
Chumbo	0,66	0,65	98,5	98±1
	0,66	0,64	97,0	

* Concentração esperada = concentração contido na amostra mais metal adicionado.

**Para a amostra certificada de água do mar costeira CASS4.

Amostra utilizada pela técnica de enriquecimento e recuperação foi a amostra 7 da segunda coleta, e por falta de amostra foi realizado apenas duas análises para o chumbo em vez de triplicata como para os outros íons.

As metodologias utilizadas demonstraram a viabilidade das técnicas voltamétricas nas avaliações realizadas, sendo que os erros relativos encontrados pelo desvio padrão são compatíveis com as faixas de concentrações em que se encontram os íons em análise.

4.7. Análises de amostras nos locais de água do mar coletadas

Usando as metodologias desenvolvidas, foram analisadas oito amostras (Figura 8 e Tabela 1) de água do mar, coletadas na Baía Norte da grande Florianópolis, em dois períodos de coleta, dezembro 2001 e abril de 2002, antes e depois da temporada de veraneio. Os resultados das análises estão expressos nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Resultados das análises referente a coleta realizada em 27 de dezembro de 2001 antes da temporada de veraneio numa profundidade aproximada de 30 cm e coletadas pela manhã.

Amostra	Temp °C	Salinidade	pH	[Pb ²⁺] nmol L ⁻¹	[Zn ²⁺] nmol L ⁻¹	[Cu ²⁺] nmol L ⁻¹
1 – Manguê	26	29	8,09	2,2±0,1	3,3±0,7	19±7
2 – Saída de esgoto I	26	28	8,15	0,79±0,02	2,2±0,2	16±3
3 – Corpo de bombeiro	26	28	8,32	0,7±0,6	1,7±0,3	40±2
4 – Estaleiro	27	30	8,33	4,4±0,5	3,8±0,6	32±7
5 – Saída de esgoto II	28	28	8,33	1,2±0,4	5,2±0,3	32±9
6 – Saída de esgoto III	27	28	8,32	0,5±0,2	1,3±0,4	24±8
7 – Rio I	28	26	8,39	1,4±0,3	1,7±0,2	39±10
8 – Rio II	30	26	7,91	2,8±0,1	4,1±0,3	52±14

Tabela 6 - Resultados das análises referente a coleta realizada em 04 de abril de 2002 depois da temporada de veraneio numa profundidade aproximada de 30 cm e coletadas pela manhã.

Amostra	Temp °C	Salinidade	pH	[Pb ²⁺] nmol L ⁻¹	[Zn ²⁺] nmol L ⁻¹	[Cu ²⁺] nmol L ⁻¹
1 – Manguê	26	29	8,15	2,1±0,2	5±0,8	24±3
2 – Saída de esgoto I	26	29	8,26	1,8±0,1	3,2±0,2	23,5±0,2
3 – Corpo de bombeiro	25	29	8,31	4,4±0,3	18±1	37±4
4 – Estaleiro	25	30	8,34	3,8±0,6	1,8±0,2	54±5
5 – Saída de esgoto II	27	30	8,24	2,0±0,2	5,4±0,7	46±1
6 – Saída de esgoto III	26	26	8,22	2,4±0,3	4,2±0,2	42±4
7 – Rio I	26	29	8,07	0,33±0,05	4,8±0,2	53±4
8 – Rio II	26	25	7,79	8±1	12±2	213±22

A título de ilustração, a Figura 20 traz um exemplo típico de sobreposição de voltamogramas resultantes da análise de cobre em água desionizada, por adição padrão.

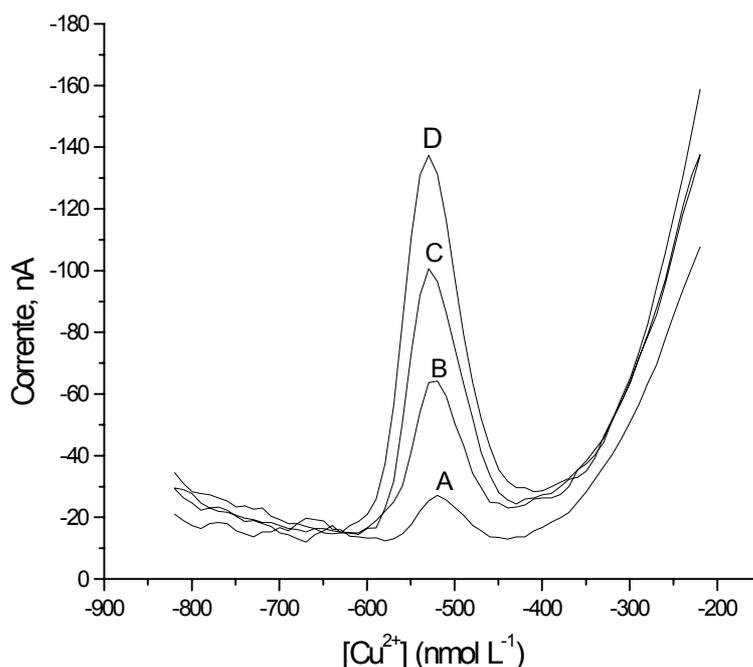


Figura 20 - Voltamograma da análise de Cu^{2+} em água desionizada com adição padrão, onde (A) branco; (B) 20,5; (C) 40,9; (D) 61,2 nmol L^{-1} .

Foi realizada análise de um branco de campo que acompanhou o percurso dos frascos de coleta para verificação de possíveis contaminantes nos procedimentos. Os resultados obtidos estão de acordo com os brancos de laboratório, cujos valores são de $0,23 \pm 0,05 \text{ nmol L}^{-1}$ para chumbo, $0,6 \pm 0,1 \text{ nmol L}^{-1}$ para zinco e $8 \pm 1 \text{ nmol L}^{-1}$ para cobre.

Os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados (pH e salinidade prática) apresentam pouca diferença com os previstos para amostras de água do mar de ambientes costeiros, salinidade inferior ou igual a 30⁽⁴¹⁾.

Em relação as concentrações apresentadas nas Tabelas 5 e 6, os valores obtidos estão dentro da faixa linear de trabalho (Tabela 3), com exceção da amostra 8 da segunda coleta para Cu^{2+} , que apresentou um valor mais elevado que a concentração máxima da faixa linear. Deste modo desconsideramos este resultado.

Analisando as Tabela 5 e 6, verifica-se que os resultados da análise da concentração de Pb^{2+} se encontra na faixa de 0,33 a 8 nmol L^{-1} , o zinco de 1,3 a 18 nmol L^{-1} e o cobre

16 a 54 nmol L^{-1} . Comparando estes valores com os limites recomendados pelo CONAMA⁽⁴¹⁾, onde são aceitáveis níveis máximos de concentração destes metais de 145, 315 e 2750 nmol L^{-1} , respectivamente para chumbo, cobre e zinco, verifica-se que os valores encontrados estão bem abaixo dos limites estabelecidos pelo CONAMA.

Também os resultados ficaram abaixo dos realizados na região poluída da Baía de Goro (Ferrara, Itália)⁽²⁾, onde foram registradas médias de 86 nmol L^{-1} para o chumbo, 734 nmol L^{-1} para o cobre e 740 nmol L^{-1} para zinco.

A tese de doutorado de autoria de Lígia Catarina Mello, defendida na UFSC, empregando as mesmas técnicas relata resultados semelhantes aos aqui apresentados. A pesquisadora encontrou os seguintes valores: para cobre 7,8-67 nmol L^{-1} , zinco 1,0-6,8 nmol L^{-1} e chumbo 2,8-6,5 nmol L^{-1} .⁽⁴²⁾

Outro trabalho realizado em torno da Ilha de Santa Catarina, onde a técnica empregada foi a Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)⁽⁴³⁾, os valores apresentados se assemelham ao do atual trabalho.

Para melhor visualização dos resultados desta pesquisa, ilustramos nas Figuras 21, 22 e 23, gráficos comparando as duas coletas.

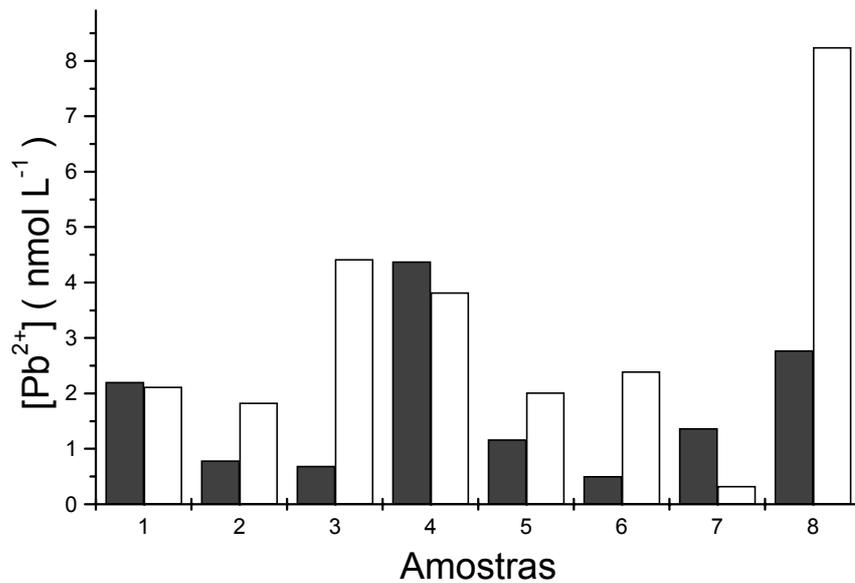


Figura 21 – Comparação das concentrações de Pb²⁺ obtidas nas duas coletas, onde:(■) Indica a coleta realizada em dezembro de 2001 e (□) Indica a coleta realizada em abril de 2002.

Os resultados apresentados na Figura 21 mostram que a concentração de chumbo aumentou da primeira para a segunda coleta, com exceção dos pontos 1, 4 e 7, respectivamente, mangue, estaleiro e no rio de divisa de Florianópolis – São José, onde não há indícios de aumento de circulação de pessoas nestas áreas na alta temporada. Nos pontos 2,3,5,6 e 8 observamos aumentos, principalmente nos pontos 3 e 8 respectivamente, Corpo de Bombeiro e o Rio Três Henriques, provavelmente devido a um aumento de circulação de barcos e produção de esgoto domésticos na alta temporada.

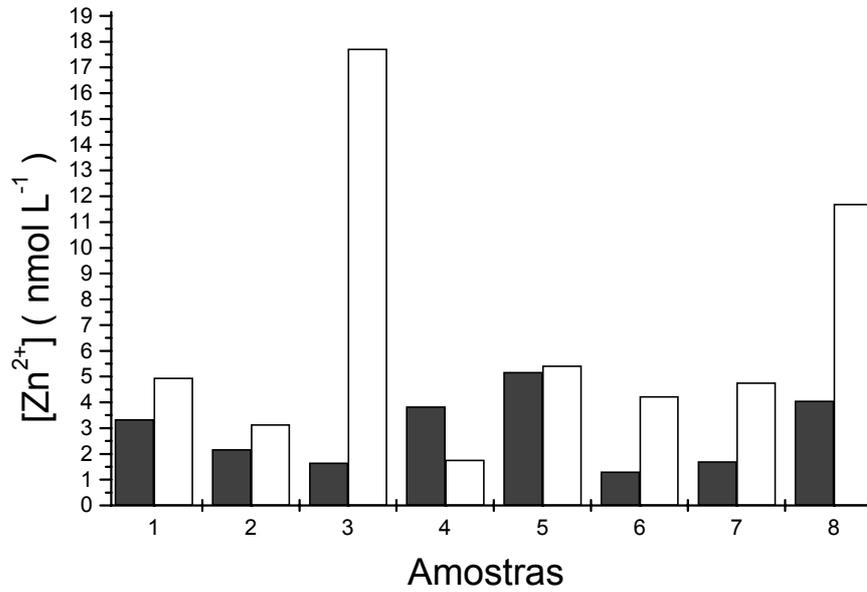


Figura 22 – Comparação das concentrações de Zn^{2+} obtidas nas duas coletas, onde: (■) Indica a coleta realizada em dezembro de 2001 e (□) Indica a coleta realizada em abril de 2002.

Para o zinco a análise dos resultados obtidos, manteve elevação das concentrações na segunda coleta, principalmente nos pontos 3 e 8. A explicação possível se dá pelo trabalho de um estaleiro próximo ao ponto 3 e uma indústria de zincagem no ponto 8, que na alta temperatura têm sua produção aumentada.

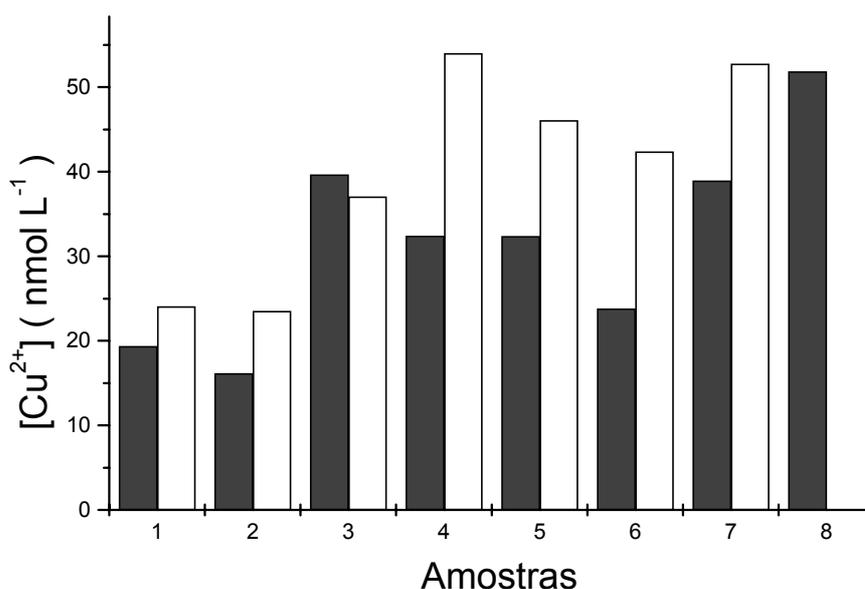


Figura 23 – Comparação das concentrações de Cu^{2+} obtidas nas duas coletas, onde: (■) Indica a coleta realizada em dezembro de 2001 e (□) indica a coleta realizada em abril de 2002.

Já para o cobre (Figura 23) os teores aumentaram em praticamente todos os pontos na segunda coleta com incremento maior nos pontos 4 e 6, onde está localizado um estaleiro e uma saída de esgoto ao lado da marinha. No ponto 8 não obtivemos comparação, já que o valor de concentração era superior ao da faixa linear de trabalho.

As concentrações de praticamente todos os pontos aumentaram, provavelmente pelo aumento da população na temporada, com um incremento maior no ponto onde está localizado o rio Três Henriques que corta grande parte na região de Barreiros, onde há próximo deste rio postos de gasolina, fábrica de zincagem, oficinas de motores, marmorarias e uma grande concentração populacional.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho as concentrações de íons de metais foram investigadas em águas costeiras da Baía Norte da Ilha de Santa Catarina. Primeiramente foram otimizados os parâmetros tempo e potencial de condicionamento para chumbo e zinco; e tempo, potencial de adsorção, concentração do ligante e pH para o cobre, pois este usou o método de Voltametria de Redissolução Catódica Adsorviva pelo fato do potencial de redução do mercúrio interferir em análises de Voltametria de Redissolução Anódica.

De maneira geral as análises dos metais realizadas após a temporada de veraneio (segunda coleta) apresentaram um aumento nas respectivas concentrações. Considerando a matriz analisada, ou seja, água costeira sujeita ao aporte de poluentes antrópicos, evidenciou-se a necessidade de monitoramento destes pontos para termos uma avaliação do quanto estão poluídos pelos metais em estudo e do acréscimo após cada temporada.

Apesar dos valores terem sido considerados baixos pelos índices do CONAMA, o controle do grau de poluição destes locais serve para termos idéia do nível de contaminação do ambiente, a fim de assegurarmos a qualidade dos produtos da maricultura provenientes destas localidades.

Observou-se que o cobre está em maior concentração em todos os pontos de coleta, devido ao uso em tintas, processos industriais, fundição e refinação. Ressaltamos que o chumbo foi o que obteve a menor concentração, pois seu uso está sendo restrito e substituído por outros elementos, principalmente na gasolina pelo seu impacto ambiental.

Pode-se também concluir que o estudo realizado demonstrou a viabilidade das técnicas na determinação dos metais chumbo, cobre e zinco, conforme concordância dos resultados obtidos na validação do método e pelo desvio padrão das análises nas amostras, mostrando uma boa precisão do método em concentrações traço.

A análise do branco mostra que os procedimentos de coleta, filtração, conservação e irradiação das amostras, mantiveram um baixo índice de contaminação. Vale lembrar que estes procedimentos são indispensáveis à obtenção de resultados mais precisos e confiáveis sobre contaminação do ambiente em estudo.

Como continuidade deste trabalho, é interessante avaliar a concentração destes e de outros metais em mariscos, ostras e peixes da região em estudo, para verificar o quanto os mesmos são absorvidos da água do mar, em várias fases do ano.

6. REFERÊNCIAS

01. BENATO, V. S., **Produtos químicos descartados no mar de Florianópolis e pesquisa de metais pesado em tecido muscular de tainhota e parati (gênero Mugil)**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.
02. LOCATELLI, C., TORSI, G., Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. **J. of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p.80-89, 2001.
03. LOCATELLI, C., TORSI, G., Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. **Microchemical Journal**, v. 65, p.293-303, 2000.
04. NIMIS, P. L., et all, Bryophytes as indicators of trace metals pollution in the River Brenta (NE Italy), **The Science of the Total Environment**, v. 286, p.233-242, 2002.
05. CASTRO, E., N., F., de, **Química na Sociedade**. 2ª ed., Ed. Universidade de Brasília, 2000.
06. ARANA, L. V., **Princípios químicos da qualidade da água em Aqüicultura**, Editora da UFSC, Florianópolis, 1997.
07. COIMBRA, J., et all., Metais in *Mytilus edulis* from the Northern Coast of Portugal., **Mar. Poll. Bull**, v. 5, p.249-253,1991.
08. AMARAL E SILVA, C. C. do, et all., Níveis de mercúrio na Baixada Santista, **Cien. Cultura**, v.35 n. 6, p. 771-773,1983.

09. TOLEDO, M., et all, Aspectos da contaminação por cádmio em produtos do mar coletados no Estuário de Santos, Baía da Guanabara e Baía de Todos os Santos, **Instituto Adolfo Luz**, v.43, p.15-24,1983.
- , A. J., et all, Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na Ilha de Santa Catarina, Brasil, **Química Nova**, v.26, n.1, p. 44-52, 2003.
11. LIMA, M. C., et all, Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão(SC) pelo método Tessier, **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 734-742, 2001.
12. II Workshop regional sul sobre o mar, **Repensando o mar para o século XXI**, Pró-Reitoria de cultura e extensão, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 1998.
13. SANTOS, E. dos, **Contribuição ao estudo de poluição ambiental por metais pesados: a área do banhado da Estiva dos Pregos**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC,1992.
14. GÜNTER, F., **Introdução aos problemas da poluição ambiental**, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1980.
15. COLIN, B., **Química ambiental**, 2 ed., Porto Alegre, Editora Bookman, 2002.
16. LARINI, L., **Toxicologia**, São Paulo, Editora Manole, 1987.
17. KLAASSEN, C. D. Metais pesados e seus antagonistas. In Gilman, A. G., et all, **As Bases Farmacológica da Terapêutica**, 7 ed., Editora Guanabara, 1987.
- 18 .SCHRTSMAN, S., **Intoxicações agudas**, 4ª ed, Ed. Sarvier, São Paulo, 1991.
- 19.http://www.greenpeace.org.br/toxicos/toxicos.php?conteudo_id=818&sub_campanha=0&img=15: Pub. Acesso em: 19 maio 2003.

20. LAU, O., CHENG., O., Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. **J. Analytica Chimica Acta**, v. 376, p. 197-207, 1998.
21. GALATO, D., **Estudo eletroquímico da oxidação da glicose, eletrossíntese e análise de gliconato de zinco**. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1998.
22. LANGE, B., et all, Determination of selenium by cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 418, p.33-42, 2000.
23. FLORENCE, T. M., BATLEY, G. E., Chemical speciation in natural waters, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v.3, n.9, p. 219-296,1980.
24. SKOOG, D. A., et all, **Princípios de análise instrumental**, 5 edição, Porto Alegre, Editora Bookman, 2002.
25. SAWYER, D. T., et all, **Electrochemistry for Chemists**, John Wiley & Sons, USA,1995.
26. JIN, L., GOGAN, N. J., Copper complexing capacities of freshwaters by adsorptive cathodic stripping voltammetry, **Anal. Chim. Acta**, v. 412, p.77-88, 2000.
27. MIKKELSEN, O., SCHRODER, K. H., Voltammetry using a dental amalgam electrode for heavy metal monitoring of wines and spirits, **Anal. Chim. Acta**, v. 458, p. 249-256, 2002.
28. WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 1ª ed. VHC Publishers Inc., 1994.
29. BARD, A., J., FAULKNER, L., R., **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, **J. Wiley**, New York, 1980.
30. BERG, V., D., **Eletroanalytical Chemistry of Sea-Water**, Chemical Oceanography, **Academic Press, London**, v. 51, p.213-214, 1998.

31. KISSINGER, P., T., HEINEMAN, W., R., **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**, Ed. Marcel Dekker, INC, 1984.
32. CAMPOS, M., L., et al, 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 do cobre por voltametria, **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 257-261, 2001.
33. ACHTERBERG, E., P., BERG, V., D., In line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system, **Analytica Chimica Acta**, v. 291, p. 213-232, 1994.
34. 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.
35. MARTIN-GOLDBERG, M., SHUMAN, M. S., Photo-oxidation of dissolved organic matter for trace metal analysis, **Chem. Speciaton Bio.**, v. 1, n. 1, p. 19-23, 1989.
36. BENDO, A., Especiação **química do cobre e concentração de nutrientes na Lagoa da Conceição**, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1999.
37. CLESCERI, L.S. et al, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, USA: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation: United Book Press Inc., 1998.
38. CAMPOS, M., L., A., et al, Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais, **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 808-813, 2002.
39. BERG, V., D., CONSTANT, M., G., Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline, **J. Electroanal. Chem.**, v. 215, p. 111-121, 1986.

40. ALEIXO, L. M., et all, Estudo polarográfico sobre a determinação de Fé(III) utilizando-se a técnica da polarografia de pulso diferencial, **Química Nova**, v. 24 n. 6, p. 790-794, 2001.
41. BRASIL. Decreto-lei n. 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, inserindo a Resolução n. 20, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF.
42. MELLO, L. C., **Otimização de técnicas voltamétricas de redissolução para determinação de metais traços em amostras de águas de ambientes costeiros de santa Catarina**, Universidade Federal de Santa Catarina, 116 p., Tese de Doutorado, Química Analítica. Florianópolis, SC, 2003,
43. POZEBON, D., **Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no ICO-MS**, Universidade Federal de Santa Catarina, 165 p., Tese de Doutorado, Química Analítica, Florianópolis, SC, 1998.
44. RISO, R. D., et all, Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis, **Anal. Chim. Acta**, v. 351, p. 83-89, 1997.