

DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DISSOLVIDOS EM DIFERENTES LOCAIS DO RIO ITAJAÍ-AÇU

Antônio Dellagiustina

**Dissertação submetida à Universidade Federal de
Santa Catarina como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre em Química Analítica.**

Orientador:

Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz

Co-Orientador:

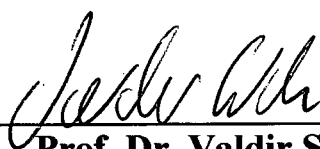
Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva

**Florianópolis
Estado de Santa Catarina - Brasil
Dezembro de 2000**

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITROGÊNIO E
FÓSFORO DISSOLVIDOS EM DIFERENTES LOCAIS DO RIO
ITAJAÍ-AÇU**

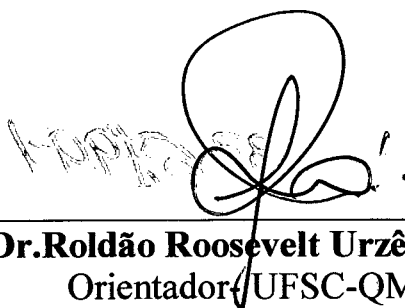
Antônio Dellagiustina

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da Banca Examinadora.



Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador - UFSC-QMC

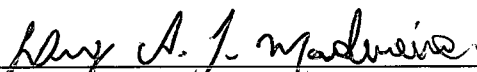
Banca Examinadora:




Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz
Orientador - UFSC-QMC



Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva
Co-Orientador - FURB- DQ



Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
UFSC-QMC



Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
UFSC-QMC

Agradecimentos

- * Ao Prof. Dr. Roldão Roosevelt Urzêdo de Queiróz, pela sua orientação, na execução deste trabalho;
- * Ao Prof. Dr. Marcos Rivail da Silva pela co-orientação;
- * Aos Profs. Drs. Ricardo Andrade Rebelo, Mauro Scharf , Valdir Soldi, por tornar possível o Mestrado Interinstitucional;
- * A CAPES , FUNCITEC pelo apoio financeiro concedido;
- * A FURB e UFSC, pelo Mestrado Interinstitucional em Química;
- * Marcelo Dellagiustina pela colaboração no auxílio nas coletas das amostras;
- * Aos funcionários do laboratório de Análises Químicas do IPT-FURB e do IPA / CEOPS-FURB;
- * A todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

SUMÁRIO

RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 Ciclo do Nitrogênio	4
3.2 Microorganismos no Ciclo do Nitrogênio	6
3.2.1 Fixação do Nitrogênio	6
3.2.1.1 Amonificação	7
3.2.1.2 Nitrificação	8
3.2.1.3 Desnitrificação e Amonificação do Nitrato	10
3.3 Amônia, Nitrato e Nitrito em Águas	12
3.3.1 Amônia	12
3.3.2 Nitrato e Nitrito	14
3.4 Ciclo do Fósforo	15
3.5 Limite de Fósforo em Águas	19
3.6 Eutrofização	19
4 PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1 Material, Reagentes e Equipamentos	22
4.1.1 Material	22
4.1.2 Reagentes	22
4.1.3 Equipamentos	23
4.2 Limpeza e Uso de Materiais.....	23
4.3 Localização dos Pontos de Coleta	25
4.3.1 Coletas das Amostras	27
4.4 Análise do Nitrogênio Amoniacal (N-NH ₃ + N-NH ₄ ⁺)	29
4.4.1 Do Método	29

4.4.2	Preparação dos Reagentes para Determinação do N-NH ₃	31
4.4.2.1	Solução Alcólica de Fenol	31
4.4.2.2	Solução de Nitroprussiato de Sódio	31
4.4.2.3	Solução de Hipoclorito de Sódio	31
4.4.2.4	Solução Oxidante	31
4.4.2.5	Solução Estoque de Amônia	31
4.5	Preparação da Curva de Calibração	32
4.5.1	Solução Padrão de Amônio	32
4.5.2	Preparação dos Padrões	32
4.5.3	Preparação do Branco	32
4.6	Preparação das Amostras para a Leitura.....	33
4.6.1	Leitura dos Padrões e Amostras no UV/Vis	33
4.7	Nitrogênio-Nitrito (N-NO ₂ ⁻)	33
4.7.1	Método	33
4.7.2	Preparação dos Reagentes para Determinação do N-NO ₂ ⁻	35
4.7.2.1	Reagente de Cor (R1 e R2)	35
4.7.2.2	Oxalato de Sódio	35
4.7.2.3	Solução Estoque de Nitrito	35
4.7.2.4	Solução de Permanganato de Potássio	35
4.7.2.5	Padronização das Soluções de Permanganato de Potássio e Nitrito de Sódio	36
4.7.2.5.1	Padronização do Permanganato de Potássio	36
4.7.2.5.2	Padronização do Nitrito de Sódio	36
4.7.3	Curva de Calibração	37
4.7.3.1	Solução Intermediária de NO ₂ ⁻	37
4.7.3.2	Solução Estoque Diluída de N-NO ₂ ⁻	38
4.7.3.3	Preparação do Padrões para a Curva de Calibração	38
4.7.4	Preparo da Amostras	39
4.8	Nitrogênio-Nitrato (N-NO ₃ ⁻)	39
4.8.1	Método	39
4.8.2	Preparo das Soluções	42
4.8.2.1	Solução de Sulfato de Cobre 2%	42

4.8.2.2	Preparação do Reagente de Cor (R1 e R2)	42
4.8.2.3	Preparação do Tampão	42
4.8.2.4	Solução Estoque de Nitrato	42
4.8.2.5	Solução Intermediária de Nitrato	43
4.8.3	Preparação da Coluna de Redução	43
4.8.4	Preparo e Redução do Branco e das Amostras	44
4.8.4.1	Amostra em Branco	44
4.8.4.2	Amostras de Água	44
4.8.5	Eficiência da Coluna	44
4.8.6	Leitura das Amostras no Espectrofotômetro	45
4.9	Fósforo-Fosfato (P-PO ₄ ³⁻)	45
4.9.1	Método	45
4.9.2	Reagentes e Soluções	46
4.9.2.1	Solução de Molibdato de Amônio	46
4.9.2.2	Solução de Ácido Sulfúrico	46
4.9.2.3	Solução de Antimônio Tartarato de Potássio	46
4.9.2.4	Solução de Ácido Ascórbico	47
4.9.2.5	Mistura de Reagentes	47
4.9.2.6	Solução Estoque de Fosfato	47
4.9.2.7	Solução Padrão de Fosfato	47
4.9.3	Preparo da Curva de Calibração	48
4.9.3.1	Preparação dos Padrões para a Curva de Calibração	48
4.9.4	Preparação das Amostras	48
4.9.5	Realização das Leituras	49
5.0	Resultados e Discussão	50
5.1	Nitrogênio Amoniacal	54
5.2	Nitrito	59
5.3	Nitrato	61
5.4	Fósforo	62
6.0	Conclusão	64
7.0	Referências	66

Anexo I	70
Anexo II	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01	Estado de oxidação do nitrogênio	04
Tabela 02	Espécies químicas do nitrogênio em soluções aquosas, salinas e em fase gasosa	05
Tabela 03	Principais formas de fosfato solúveis e insolúveis	17
Tabela 04	Percentual das espécies iônicas de fosfato presentes em solução, em diferentes pH	19
Tabela 05	Volumes utilizados no preparo dos padrões de $N-NO_2^-$	39
Tabela 06	Resultados obtidos na primeira coleta de água	50
Tabela 07	Resultados obtidos na segunda coleta de água.....	51
Tabela 08	Resultados obtidos na terceira coleta de água.....	52
Tabela 09	Resultados obtidos na quarta coleta de água.....	53
Tabela 10	Relação entre $N-NO_3^- / N-NH_3 + N-NH_4^+$	54
Tabela 11	Relação entre $N-NH_3 + N-NH_4^+ / N-NO_2^-$	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 Ciclo do Nitrogênio	06
Figura 02 Transformação do nitrogênio no sistema aquático	11
Figura 03 Efeito do pH na concentração de (N-NH ₃ + NH ₄ ⁺)	12
Figura 04 Fluxograma das diferentes formas de fósforo presentes em águas continentais	18
Figura 05 Fluxograma do desenvolvimento da parte experimental	24
Figura 06 Localização geográfica dos pontos de coleta	26
Figura 07 Concentração de nitrogênio-amônia, dissolvido nas águas do rio Itajaí-Açu	56
Figura 08 Gráfico da concentração versus vazão no ponto A	57
Figura 09 Gráfico da concentração versus vazão no ponto B	57
Figura 10 Gráfico da concentração versus vazão no ponto C	58
Figura 11 Gráfico da concentração versus vazão no ponto D	58
Figura 12 Gráfico da concentração versus vazão no ponto E	59
Figura 13 Concentração de nitrogênio-nitrito (N-NO ₂ ⁻), dissolvido nas águas do rio Itajaí-Açu	60
Figura 14 Concentração do nitrogênio-nitrato (N-NO ₃ ⁻), dissolvido nas águas do rio Itajaí-Açu	62
Figura 15 Concentração de fósforo-fosfato (P-PO ₄ ³⁻), dissolvido nas águas do rio Itajaí-Açu	63
Figura 16 Aparelho de filtração a vácuo	71
Figura 17 Coluna de redução usada para reduzir N-NO ₃ ⁻ a N-NO ₂ ⁻	72
Figura 18 Garrafa coletora tipo Van Dorn, usada para as coletas das Amostras	73
Figura 19 Ponto A de coleta: ponte Mario Andreazza, município de Rio do Sul	75

Figura 20 Ponto B de coleta , ponte Emilio Baumgarten, município de Indaial	76
Figura 21 Ponto C de coleta, ponte Engº Antônio Vitorino Ávila Filho, município de Blumenau	77
Figura 22 Ponto D de coleta, ponte Hercílio Deeke, município de Gaspar	78
Figura 23 Ponto E de coleta, travessia da balsa, município de Ilhota	79

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

A = Coeficiente Linear

B = Coeficiente angular

CEOPS = Centro de Operação do Sistema de Alerta da Bacia Hidrográfica do
Rio Itajaí-Açu

CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente

GPS = Posicionamento Geográfico por Satélite

IPA = Instituto de Pesquisa Ambiental

IPT = Instituto de Pesquisa Tecnológica

NED = Naftil Etilenodiamino

R = Coeficiente de correlação

R1 = Sulfanilamida

R2 = N (1- naftil etilenodiamina dicloridrato)

S = Sul

W = Oeste

X = Concentração

Y = Absorbância

RESUMO

O presente trabalho teve por finalidade determinar os teores de nutrientes - nitrogênio e fósforo, nas águas do rio Itajaí-Açu, estudar o comportamento destes nutrientes ao longo do rio em função da vazão e finalmente comparar os resultados encontrados com os valores máximos permitidos pela legislação vigente (CONAMA). Para o levantamento dos dados foram coletadas amostras de água, em períodos de maior e menor vazão. A metodologia empregada para a determinação de nutrientes, foi a do Standard Method's. O nitrogênio foi analisado nas formas de $N-NH_3+N-NH_4^+$, $N-NO_2^-$ e $N-NO_3^-$ e o fósforo na forma de $P-PO_4^{3-}$. Embora os resultados sejam estimativos e variáveis no tempo, com os dados obtidos do nitrogênio amoniacal foi possível determinar a concentração de amônia livre, levando-se em consideração as variações de pH e temperatura da água. Estudando-se os dados obtidos, foi possível observar que todas as concentrações obtidas, para a série nitrogenada, estavam abaixo da estabelecida pela legislação vigente. Para o $P-PO_4^{3-}$, os dados levantados revelaram que em três dos quatro períodos amostrados, as concentrações estavam acima das estabelecidas pela legislação vigente.

ABSTRACT

The purpose of the present research was to determine the nutrients– nitrogen and phosphorus, dissolved in the waters of the Itajaí-Açu river. We also studied how these nutrients acted through the river because of the drainage and finally, compared the results with the maximum allowable values according to CONAMA. In order to obtain these data, water samples were collected in different areas along the river, during greater and smaller flows. The methodology used to determine the nutrients was the Standard Method's. The nitrogen was analysed as N-NH_3 + N-NH_4^+ , N-NO_2^- and N-NO_3^- forms and the phosphorus as P-PO_4^{3-} . Although the results are estimated and variable in time, by the data obtained, it was possible to determine the free ammonia considering variable pH and water temperature. By studying the data obtained, it was possible to observe that all parameters analysed, for the nitrogen series, the values found were below of those established by legislation. For the P-PO_4^{3-} the data showed that in three of the four periods, the values for the concentration were above the established values.

1. INTRODUÇÃO

O líquido mais precioso do planeta e componente vital no sistema de sustentação da vida é a água, uma fonte que até pouco tempo parecia ser inesgotável. As principais reservas de água doce da terra estão deteriorando-se, ameaçadas pela poluição e pelo assoreamento. Existe hoje por parte dos ambientalistas e da população em geral uma maior conscientização no que se refere à preservação e à qualidade da água. As grandes fontes geradoras de poluição são os resíduos gerados pelas indústrias e cidades através de seus esgotos e entulhos e as atividades agrícolas com o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas, carregados pelas chuvas aos rios e nascentes, acarretando portanto o aumento de nutrientes, aumentando a produtividade biológica, permitindo a proliferação de algas e, conseqüentemente, diminuindo a vida que nela habita.

A poluição das águas se processa num ritmo maior que a do ar. Segundo Fellenberg (1980), pode-se constatar que o consumo de água não apenas cresce paralelamente ao padrão de vida da população, mas o consumo per capita nas grandes cidades é 2 a 3 vezes maior que o consumo nas comunidades pequenas. Isto significa que cada vez mais necessitamos de água tratada e se os mananciais estiverem cada vez mais contaminados, mais dispendioso e mais difícil será o tratamento.

As águas do rio Itajaí-Açu, objeto de nosso estudo, percorrem o denominado vale do Itajaí no sentido Oeste/Leste, em direção ao oceano Atlântico e localiza-se na parte centro oriental do estado de Santa Catarina. Sua drenagem é de 15.000 km² com uma densidade de drenagem de 1,61 km/km² e uma vazão média de longo período de 205 m³/s. Bacias Hidrográficas de Santa Catarina (1997).

A parte principal do Rio Itajaí-Açu em estudo, é formada pelos rios Itajaí do Oeste e Itajaí do Sul, com a confluência dos mesmos na cidade de Rio do Sul, tendo ainda como afluentes principais, o rio Hercílio em Ibirama e o rio Benedito, em Indaial. Pelas suas características físicas, o seu curso é dividido em: alto Itajaí-Açu, iniciando no município de Rio do Sul, até Salto Pilões com

26 km de extensão. O médio Itajaí-Açu, inicia em Salto Pilões e vai até o Salto Weissbach, nas proximidades de Blumenau com uma extensão de 83 Km, apresentando forte declividade nos seus primeiros 12 km, descendo depois, gradativamente com sinuosidade. O baixo Itajaí-Açu, com cerca de 80 Km de extensão, iniciando em Salto Weissbach até a foz no Oceano Atlântico. O rio por ser encrustrado numa região montanhosa levou seus colonizadores e habitantes a ocuparem as poucas áreas planas às margens, onde se observa grande desenvolvimento industrial e agropecuário. Todas as cidades ao longo do rio Itajaí-Açu ou nos seus afluentes, desenvolveram-se às margens dos mesmos utilizando-os como despejo de seus dejetos. A atividade econômica da região, mesmo sendo diversificada, oportuniza a possibilidade da incidência de elementos químicos como fósforo e nitrogênio nas águas do rio. Por outro lado, não existe planejamento, controle e tratamento das águas e dos esgotos que são despejados no mesmo, por parte dos órgãos responsáveis. O setor agrícola e pecuário, principalmente no alto e médio Vale do Itajaí utiliza-se de adubos e fertilizantes em larga escala, podendo contribuir com o acréscimo desses nutrientes no rio. A criação de aves e gado de corte também pode contribuir decisivamente para o aumento da descarga de nutrientes nestes últimos anos.

Este mesmo rio que serve de escoamento dos dejetos humanos, animais, comerciais e industriais, é o provedor da água para consumo humano. Essa pesquisa pretende levantar a quantidade de nutrientes (nitrogênio e fósforo), que estão presentes nas águas do rio Itajaí-Açu, contribuindo com aqueles que venham a planejar o saneamento no conjunto do Vale do Itajaí, fonte de consumo para a maioria da sua população. Portanto, quanto melhor for a água de um rio, quanto mais esforços forem feitos no sentido de preservá-lo, mais barato será o tratamento desta e, com isso, a população só terá a ganhar.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Determinar a quantidade dos nutrientes nitrogênio e fósforo dissolvidos em diferentes locais das águas do rio Itajaí-Açu.

2.2 ESPECÍFICOS

- Estimar a quantidade de nitrogênio e fósforo em cada local amostrado.
- Verificar as variações de nitrogênio e fósforo ao longo dos períodos de maior e menor vazão.
- Comparar os valores encontrados, com os padrões aceitáveis de qualidade da água.
- Discutir os resultados encontrados através da correlação com as possíveis fontes de contaminação.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CICLO DO NITROGÊNIO

A atmosfera é constituída de aproximadamente 78% de nitrogênio o qual é essencial para a vida, pois todos os sistemas vivos necessitam de nitrogênio para existir visto que, é o principal constituinte de compostos como o DNA, RNA e vitaminas assim como os hormônios e as enzimas. Os compostos de nitrogênio são de grande interesse para os ambientalistas, devido a sua importância na atmosfera e nos processos de vida das plantas e animais. A química do nitrogênio é complexa por causa dos diversos estados de oxidação que pode assumir. Muitos desses estados de oxidação podem ser provocados pelos organismos vivos.

A origem do nitrogênio nas águas dos rios é mais complexa do que a de outros elementos, isto ocorre porque o nitrogênio em solução existe em diferentes formas.

O nitrogênio inorgânico pode existir em sete estados de oxidação diferentes; conforme Tabela 01.

Tabela 01. Estados de oxidação do nitrogênio

Estado de oxidação	3 ⁻	0	1 ⁺	2 ⁺	3 ⁺	4 ⁺	5 ⁺
Compostos	NH ₃	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅

Fonte : Sawyer e Mc. Carty (1989)

Os compostos com estado de oxidação 1⁺, 2⁺ e 4⁺, têm pouca significância no processo biológico, porém, os demais compostos com estado de oxidação 3⁻, 0, 3⁺ e 5⁺, apresentam grande interesse para o ambiente. Sawyer e Mc. Carty (1989).

Em algumas águas naturais o nitrogênio ocorre em pequenas concentrações nas formas inorgânica e orgânica. Existem várias formas de nitrogênio no ambiente que diferem no número de oxidação do átomo de nitrogênio, onde a forma mais reduzida é o NH₃ e seu ácido conjugado NH₄⁺,

sendo portando, as espécies mais instáveis de nitrogênio. A forma mais oxidada é o íon nitrato NO_3^- , tornando-se a mais estável. As espécies entre esses extremos são o íon nitrito NO_2^- e o nitrogênio molecular N_2 . Na tabela 02 Baird (1995), temos os estados de oxidação do nitrogênio relativamente aos compostos de nitrogênio em solução aquosa ou salina e gasosa.

Tabela 02: Espécies químicas do nitrogênio em solução aquosa, salina e em fase gasosa.

Estado de oxidação	-3	0	+1	+2	+3	+4	+5
Solução aquosa e salinas	NH_3 e NH_4^+				NO_2^-		NO_3^-
Fase gasosa	NH_3	N_2	N_2O	NO		NO_2	

Fonte : Baird (1995)

O ciclo do nitrogênio em um ecossistema aquático está representado na Figura 01. As principais fontes naturais de nitrogênio podem ser encontradas nas águas de chuva e de esgoto. Em ambientes aquáticos o nitrogênio pode ser encontrado sob várias formas como: nitrito, nitrato, amônia, íon amônio, nitrogênio, óxido nitroso e nitrogênio orgânico. Dentre essas várias formas, o nitrato e o íon amônio, assumem grande importância nos ecossistemas aquáticos, pois representam a principal fonte de nitrogênio para os produtores primários, Esteves (1998). A importância do processo biológico para o nitrogênio que nasce nos rios é demonstrado pelo fato de que a maior quantidade de nitrogênio dissolvido está na forma de nitrogênio orgânico. As atividades humanas têm influenciado a carga de nitrogênio nos rios consideravelmente. O tipo de nitrogênio encontrado em águas poluídas é variável. Em rios com pouca oxigenação, resultado do excesso de matéria orgânica, a amônia pode alcançar até 80% do nitrogênio inorgânico dissolvido. Segundo Meybeck (1982), in Bermer (1996), os Estados Unidos e a Europa contribuem com 70% do nitrogênio total dissolvido nas águas dos rios no mundo.

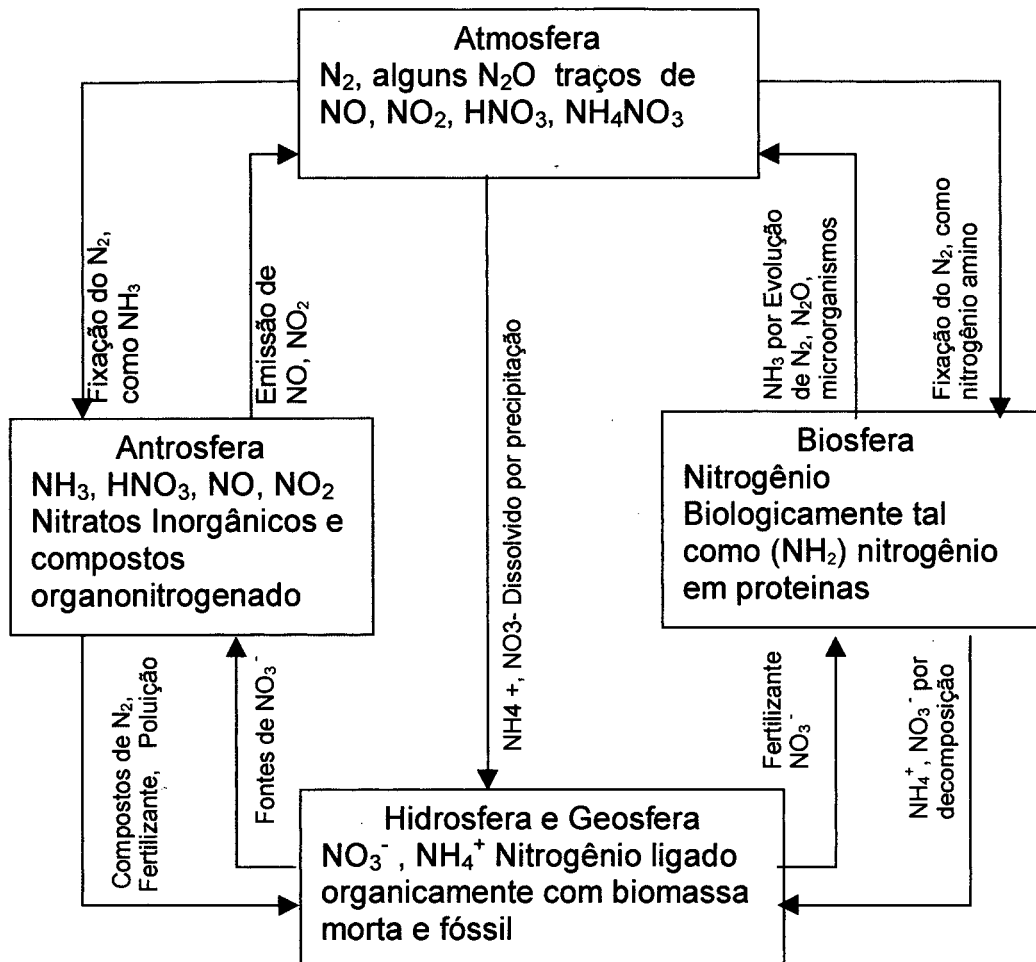


Figura 01: Ciclo do Nitrogênio, Manahan (1997)

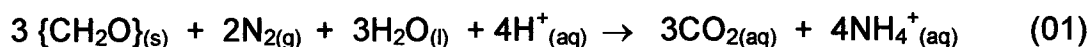
3.2 MICROORGANISMO NO CICLO DO NITROGÊNIO

Os microorganismos têm uma participação importante no ciclo do nitrogênio, sendo divididos em quatro processos básicos: fixação do nitrogênio, amonificação, nitrificação, desnitrificação.

3.2.1 FIXAÇÃO DO NITROGÊNIO

A fixação do nitrogênio é a transformação do nitrogênio no seu estado gasoso a amônia ou a nitrato. Aproximadamente 10% do nitrato que é incorporado no ciclo é proveniente da combinação do nitrogênio atmosférico

com o oxigênio, através de alta energia produzida por relâmpagos e radiação cósmica (NCSU,1999). Poucos microrganismos aquáticos conseguem fixar o nitrogênio atmosférico dentre eles temos as *Azotobacter* e varias espécies de *Clostridium* e *Cianobacterias*, chamadas de algas azul-esverdeada . A fixação do nitrogênio em águas naturais , com estes organismos é bem baixa. A forma mais importante é o *Rizobium*, que mantém uma relação simbiótica com algumas leguminosas em suas raízes onde as bactérias convertem o nitrogênio em uma forma reduzida, podendo ser diretamente assimilada pelas plantas. Quando da morte das plantas, íons NH_4^+ são liberados e convertidos a amônia e nitrato, Manahan (1994). O processo total de fixação usando nitrogênio atmosférico está representado na equação abaixo.



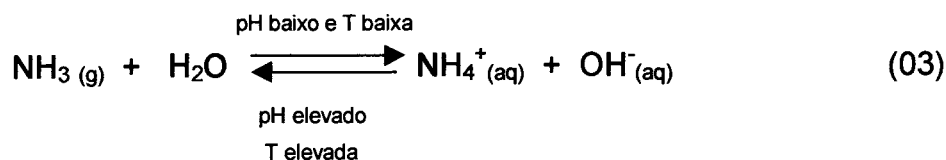
Segundo Esteves (1997), in Rivas, et al. (1998), a quantidade de nitrogênio que chega às águas, proveniente da atmosfera não é tão importante quanto a que vem da terra e esgotos municipais e industriais.

3.2.1.1 AMONIFICAÇÃO

Amonificação é a formação de amônia (NH_3) durante o processo de decomposição da matéria orgânica, dissolvida ou particulada através de uma reação única por organismos heterocíclicos. A decomposição pode ser tanto anaeróbica como aeróbica. A liberação de amônia a partir da decomposição de um composto nitrogenado como, por exemplo, a uréia é representada pela reação (02). Esteves (1997).



Em meio aquático a formação de amônia depende do pH do meio e da temperatura, em pH ácido ou neutro e temperatura baixa, a amônia formada é instável , convertendo-se a íon amônio.



Em pH alcalino e temperatura elevada, a reação é no sentido da formação da amônia e parte da amônia formada é evaporada para a atmosfera. Portanto, podemos dizer que a NH_3 se encontra em equilíbrio com o íon amônio (NH_4^+). A amonificação e a excreção de amônia por animais aquáticos são as principais fontes destes compostos para o meio aquático. Porém, a excreção por animais é fonte insignificante de amônia.

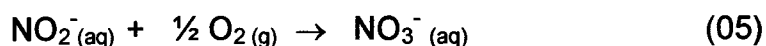
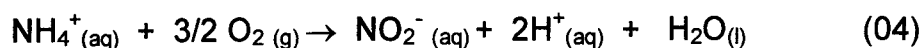
Segundo estudos realizados pelos autores Kamp-Nielsen (1974), Bengtsson e Fleischer (1971), Toetz e Cole (1980), in Esteves (1998), os níveis de amonificação em lagos temperados da Suécia variou de 0,093 mg a 14 mg de amônia por m^2 por dia. Os mesmos autores mostraram que o tempo de reciclagem para o nitrogênio amoniacal foi de 4,8 horas e o nitrogênio particulado foi de 21,6 horas. Pesquisas realizadas por Rugani (1980), em regiões tropicais em lagos do médio rio Doce, no Estado de Minas Gerais, mostraram que houve um aumento de bactérias amonificantes em períodos de maior pluviosidade e menores valores nos meses de estiagem.

Pode-se concluir que o processo de amonificação em zonas temperadas é de fundamental importância para o metabolismo do ecossistema aquático. Esteves (1997).

3.2.1.2 NITRIFICAÇÃO

Águas naturais apresentam nitratos em solução. Além disso, tratando-se de águas que recebem esgotos e, portanto, contém compostos orgânicos, apontam também a presença de nitrogênio amoniacal e nitritos. Em geral, a presença destes denuncia a existência de poluição recente. Estas espécies são rapidamente oxidadas em água, graças à presença de bactérias nitrificantes.

A nitrificação é um processo no qual o nitrogênio amoniacal (NH_4^+) é oxidado a nitrito e posteriormente a nitrato, pela ação das bactérias *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*, em decorrência da decomposição da matéria orgânica. *Nitrosomonas* oxidam o íon amônio a nitrito, conforme demonstrado na reação (04). Os *Nitrobacter* oxidam o nitrito a nitrato, conforme a reação (05).



Essas duas bactérias têm grande importância na agricultura, pois são agentes de nitrificação dos solos. Os vegetais não são capazes de assimilar a amônia e o nitrito, apenas nitrato. Para que eles possam assimilá-los faz-se necessária a presença destas bactérias. Elas são capazes de transformar a amônia, resultante da degradação das proteínas ou aminoácidos de esgotos, em nitrato o que constitui um dos mais importantes fatores limitantes no crescimento das algas. As bactérias do gênero *Nitrosomonas* são as responsáveis pela presença de nitrito em muitas águas, indicando indício químico de contaminação por esgotos ou matéria orgânica. Branco (1986), Manahan (1997) e Esteves (1998).

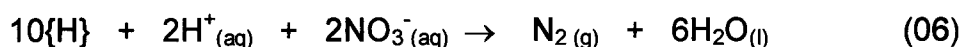
A temperatura ideal para a nitrificação está situada entre 20 e 25 °C, verificando-se que, entre 6 e 25 °C, ocorre uma duplicada na nitrificação para cada 10 °C de elevação. Downing (1964) in Branco (1986) e Baker (1994). Estudos indicam que o crescimento ótimo dos nitrificantes ocorre entre 30 e 36 °C, e que a exposição por mais de 10 min a 53-55°C mata os *Nitrosomonas* enquanto que entre 56-58 °C mata os *Nitrobacter* Loerh (1974). A faixa ideal de pH deve situar-se entre 7,5 e 8,5, não podendo, de forma alguma, ser inferior a 6 ou superior a 10 Branco (1986). Segundo Loehr (1974), o pH ideal encontrado foi de 8,4. A concentração de oxigênio dissolvido deve ser superior a 1mg L⁻¹, embora a falta do oxigênio, por períodos mais ou menos longos, não seja letal às bactérias e, em concentrações de oxigênio maiores deixa de ser o fator limitante.

3.2.1.3 DESNITRIFICAÇÃO E AMONIFICAÇÃO DO NITRATO

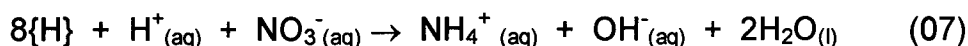
A desnitrificação é um processo inverso da nitrificação, ocorrendo em ambiente anaeróbico no qual certas bactérias utilizam o NO_3^- como receptor de elétrons em seu metabolismo de respiração, resultando na formação de gás nitrogênio ou amônia. Larry (1996) e Peter (1993).

Poucos microorganismos aquáticos conseguem fixar o nitrogênio atmosférico, entre estes estão as chamadas bactérias *Azotobacter*, várias espécies de *Clostridium* e *Cianobacterias*, chamadas de algas azul-esverdeadas. A fixação do nitrogênio em águas naturais com estes organismos é bem baixa. A capacidade de algumas bactérias, na utilização do nitrato como receptor de elétrons na cadeia respiratória no lugar do oxigênio, é também conhecida como respiração de nitrato. Essa respiração divide-se em desnitrificação e amonificação, onde no primeiro caso o nitrato é convertido em nitrogênio molecular e no segundo caso em íon amônio conforme apresentado nas reações (06) e (07). Sclegel (1976) in Esteves (1998).

Reação de desnitrificação:



Reação de amonificação



A nitrificação e a desnitrificação são processos que caminham paralelamente, onde observa-se que no hipolímnio, no final de um período, em condições anaeróbicas, resulta em grande quantidade de nitrogênio amoniacal. Com a oxigenação do meio, dá-se o início a um intenso processo de nitrificação, que resulta no consumo de grande parte da amônia acumulada. Quando o meio se torna anaeróbico, ocorre uma diminuição na concentração

de nitrato, devido à sua utilização nos processos de desnitrificação e amonificação do nitrato.

A desnitrificação e amonificação também são realizadas através de bactérias como a *Enterbactéria* e *Escheichia cóli*, que reduzem o nitrato a amônia.

A figura 02, mostra a transformação do nitrogênio em um sistema aquático.

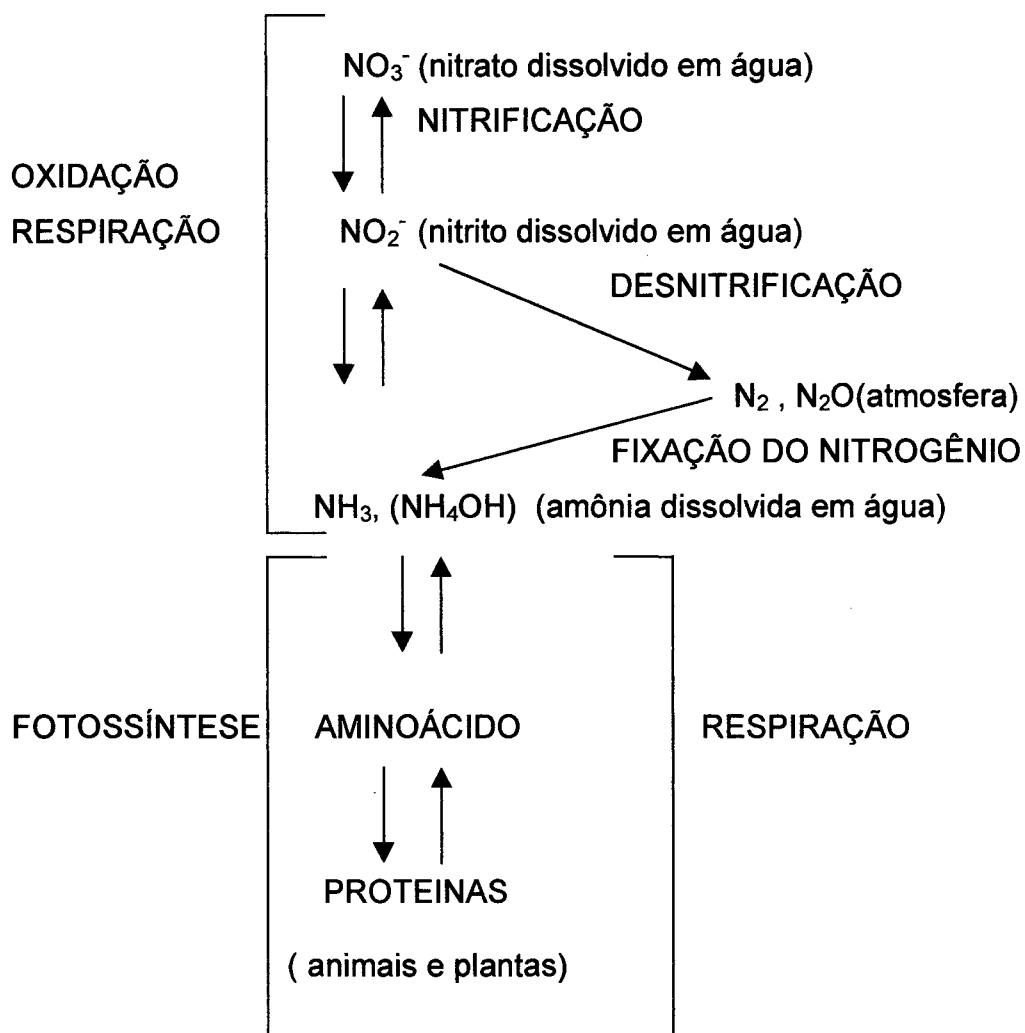


Figura 02: Transformação do nitrogênio no sistema aquático. Connell (1997).

3.3 AMÔNIA, NITRATO E NITRITO EM ÁGUAS

3.3.1 AMÔNIA

Em águas naturais a amônia encontra-se sob duas formas, como íon amônio (NH_4^+) e amônia (NH_3), sendo que o íon amônio pode também ser encontrado na forma de NH_4OH . A relação NH_4^+ e NH_4OH , depende do pH. Por exemplo, em $\text{pH} = 6,0$ a relação $\text{NH}_4^+/\text{NH}_4\text{OH}$ é de 3000:1, em $\text{pH} = 7,0$ é 300:1, em $\text{pH} = 8,0$ é 30:1 e em $\text{pH} = 9,5$ é 1:1 Hutchinson (1957) in Esteves, 1998). Segundo Sawyer e McCarty (1989), a amônia molecular (NH_3) é tóxica, mas o íon amônio (NH_4^+) não é, sendo que a relação $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ também depende do pH. A Figura 03, mostra a relação $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, que existem em várias concentrações, em função da variação do pH de águas naturais.

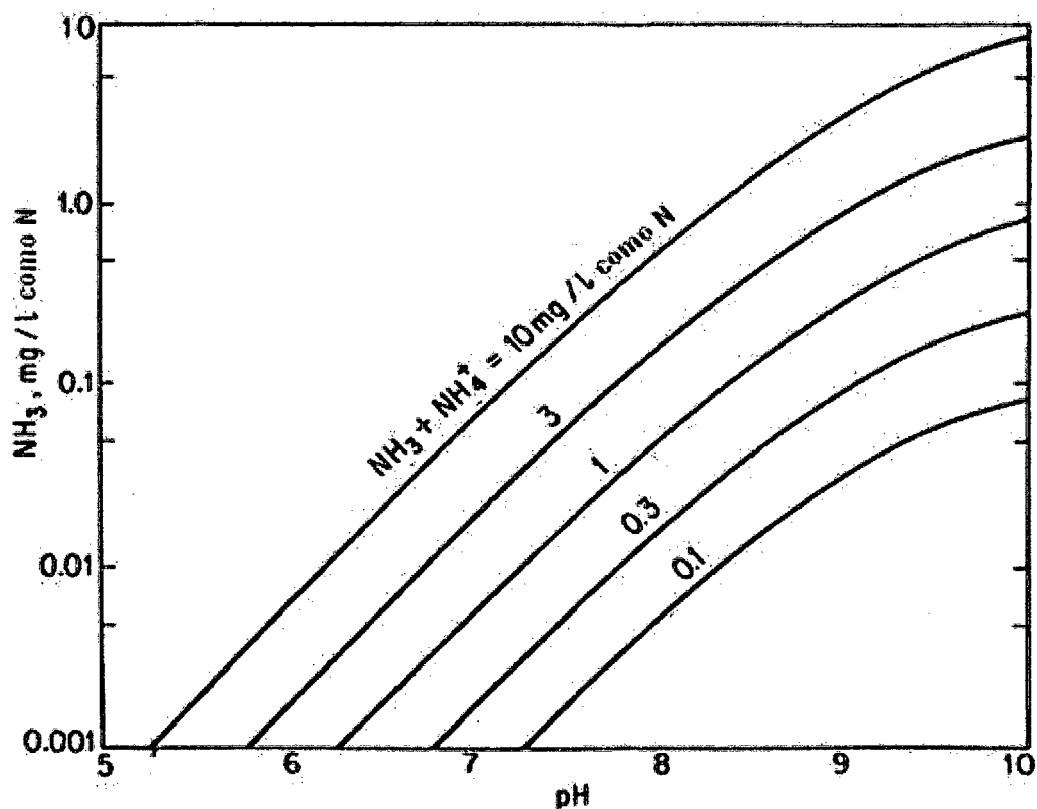
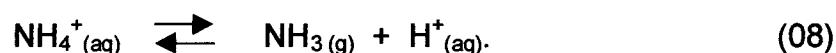


Figura 03: Efeito do pH na concentração de $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ Sawyer e McCarty, (1989)

A amônia ou o nitrogênio amoniacal são encontrados em águas superficiais ou subterrâneas, como resultado da decomposição da matéria orgânica. Quando plantas e animais morrem, a matéria orgânica dos mesmos é consumida por bactérias que a transforma em amônia, dissolvida em águas na forma de NH_3 e NH_4^+ . A poluição doméstica, industrial e agrícola também são importantes fontes de contaminação por amônia nos sistemas aquáticos. Segundo Benn e Auliffe (1981), a maior parte do conteúdo de nitrogênio dos esgotos provém da urina, sob a forma de uréia. Na agropecuária a amônia forma-se da degradação bacteriana da uréia contida no esterco, conforme reação de amonificação (02). Segundo Fellenberg (1980), um litro de esterco pode conter até 4,5 g de NH_3 .

Altas concentrações de amônia podem ter implicações ecológicas nos sistemas aquáticos, pois no processo de nitrificação, a quantidade de oxigênio dissolvido diminui sendo prejudicial principalmente para os peixes. Concentrações de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ ou maiores afetam o crescimento dos peixes, porém para que ocorra sua morte o nível de amônia deve ser superior a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Trussel (1972), in Esteves (1998). Segundo Sawyer e McCarty (1989), a toxicidade da amônia não será um problema em águas com pH abaixo de 8 e concentrações de nitrogênio amoniacal menor que cerca de 1 mg L^{-1} .

A formação de amônia em um sistema aquático, depende do pH da água e da temperatura da mesma. Por exemplo em pH maior que 9 e numa temperatura superior a $26 \text{ }^\circ\text{C}$ a reação ocorre no sentido da formação da amônia não ionizada, conforme a reação (08). Trussel (1972), in Esteves (1998).



Um outro fator preponderante na formação de amônia é através da fotossíntese, produzida por plantas aquáticas, pelo crescimento da matéria orgânica encontrada nesses ambientes, no qual a fotossíntese ocorre com maior intensidade ao entardecer, período no qual a temperatura da água é mais alta. Neste processo as plantas aquáticas “sugam” da água o dióxido de

carbono, aumentando com isso o pH do meio, conseqüentemente produzindo mais NH_3 Mays(1996).

De acordo com Laufer (1944) in Batalha (1997), o limite aceitável como índice de pureza sanitária em água de abastecimento está entre 0,05 a 0,10 mg L^{-1} de N- NH_3 .

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 20, de 18 de julho de 1986, o teor máximo de amônia não ionizável é de 0,02 mg L^{-1} . A comunidade Européia não fixa valores nos padrões de qualidade das águas para a amônia (GUIA DE COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA - Gerenciamento de Recursos Hídricos em Santa Catarina).

3.3.2 NITRATO E NITRITO

O nitrato é a forma mais estável de nitrogênio no ambiente. Nitratos ocorrem naturalmente nas águas naturais, e lagos em torno de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. (Shelton-1999). Essa quantidade pode aumentar significativamente quando fontes de nitrato são carregadas para os rios e lagos, proveniente de fertilizantes, atividades agrícolas ou água de esgoto.

Mundialmente a concentração de nitrato em rios está correlacionada com a densidade populacional nas bases dos rios. Peierls et al. (1991) in Bermer (1996).

Excesso de nitrato em água potável é um risco para a saúde, uma vez que pode resultar em metaemoglobinemia em crianças recém nascidas (3 a 6 meses) e em adultos. Kross et. al.(1993) , Baird (1995).

Em crianças o pH do estômago é maior ou igual a 4, permitindo com isso que bactérias reduza o nitrato a nitrito, onde o nitrito oxida a hemoglobina do sangue, interrompendo o fornecimento de oxigênio para as células e tecidos, conduzindo a criança à morte por asfixia. Esse processo é também conhecido como a síndrome do bebê azul.

Nos adultos, por apresentar uma acidez estomacal maior, o nitrito é prontamente oxidado a nitrato diminuindo os risco da metaemoglobinemia. Jasa(1998).

Segundo Baird (1995), o último caso registrado de metaemoglobinemia ocorreu em 1972 na Grã Bretanha , contudo isso ainda é de interesse em países em desenvolvimento.

Cientistas têm advertido que o excesso de íons nitrato nas águas potáveis pode levar a incidência de câncer no estômago. O processo ocorre devido a reação do nitrito com as aminas encontradas no estômago, produzindo o N-nitrosaminas que são compostos carcinogênicos em animais. Estudos epidemiológicos Harrison (1996) e Baird (1995), não apresenta dados significativos de que há uma relação de câncer de estômago com a presença de nitrato em água.

O nitrito ocorre nas águas naturais, proveniente da redução do nitrato ou da oxidação do amônio, representando o estado intermediário de oxidação entre o amônio e o nitrato no ciclo do nitrogênio.

Em meios bem oxigenados, a concentração de nitrito não ultrapassa $0,14 \mu\text{mol L}^{-1}$ de N-NO_2^- . Valores mais elevados, entre 2 e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ são registrados em zonas óxica e anóxica. Nas saídas de esgotos domésticos ou em águas poluídas, esses valores são ainda maiores, os quais são utilizados como indicadores de poluição orgânica. Carmouze (1994). Segundo a resolução do CONAMA nº 20 de 18 de julho de 1986, os valores para os padrões de qualidade da água permitidos são de 45 mg L^{-1} de nitrato ou 10 mg L^{-1} de nitrogênio-nitrato (N-NO_3^-), e de 1 mg L^{-1} de nitrogênio-nitrito (N-NO_2^-). A comunidade européia usa como valor tolerável 50 mg L^{-1} de N-NO_3^- e valor recomendável de 25 mg L^{-1} de N-NO_3^- .

3.4 CICLO DO FÓSFORO

Diferente do nitrogênio, o fósforo não se apresenta na forma gasosa na atmosfera. O fósforo é importante para os sistemas biológicos, isto se deve-se à sua participação em processos fundamentais do metabolismo dos seres vivos, tais como: armazenamento de energia (na forma de ATP- adenosina trifosfato) e estruturação da membrana celular (através dos fosfolípidios).

Toda forma de fósforo presente em águas naturais, quer na forma iônica quer na forma complexada, encontra-se sob a forma de fosfato. Manahan (1994).

O fosfato presente em ecossistemas aquáticos tem origem de fontes naturais e artificiais. Dentre as fontes naturais, as rochas da bacia de drenagem constituem a fonte básica de fosfato para os ecossistemas aquáticos. Isso significa dizer que a quantidade de fosfato de fontes naturais no sistema aquático depende diretamente do conteúdo de fosfato presente nos minerais primários das rochas da bacia. Dentre as rochas, a mais importante é a apatita.

A liberação do fosfato a partir dos minerais da rocha, ocorre através da degradação pelo intemperismo. O fosfato liberado pela rocha é carregado pelas águas de escoamento superficial e pode alcançar os ecossistemas aquáticos de duas formas: Solúveis, (menos provável haja visto a pouca solubilidade dos compostos), e adsorvido nas argilas, (a mais importante). Outra fonte natural seria o fosfato na forma de material particulado presente na atmosfera, porém segundo Bermer (1996), essa quantidade é pequena e pode variar de 0,01 a 0,04 mg L⁻¹ de fósforo total. O fósforo transportado pelas águas dos rios está sob a forma de fósforo inorgânico, geralmente PO₄³⁻, HPO₄²⁻ e H₂PO₄¹⁻.

As fontes artificiais de fosfato mais importantes são: esgotos domésticos e industriais, provenientes principalmente de detergentes. A característica principal do ciclo do fósforo é crucial porque é freqüentemente o nutriente limitante no ecossistema aquático. Manahan (1994). Por outro lado, em grande quantidade pode tornar-se um fator perigoso, provocando o crescimento de algas gerando o desequilíbrio de oxigênio dissolvido no meio aquático. A quantidade de fósforo incorporada a matéria orgânica a cada ano é maior que a produzida pela ação do tempo (intempéries), ou a perda pelos rios. O "déficit" é produzido pelo material reciclado biologicamente. O fósforo tende a ser fortemente conservado por sistemas biológicos, assim a maioria do fósforo desprendido pelo decaimento orgânico é rapidamente transformado em matéria orgânica.

Portanto, o fósforo aparece nas águas em geral como fosfatos orgânicos e inorgânicos, sob as formas solúveis e insolúveis, apresentadas na tabela 03.

Tabela 03 Principais formas de fosfato solúveis e insolúveis

Fosfato	Formas Solúveis	Formas Insolúveis
Inorgânicas	$H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} (ortofosfato)	Complexos fosfato-argilas
	$FeHPO_4^+$	Complexos metal-hidróxido
	$CaH_2PO_4^+$ dihidrogeno fosfato de cálcio)	Minerais - apatita ($Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$)
Orgânica	Compostos orgânicos Dissolvidos: fosfatases, Fosfolipídios, inositol, Fosfoproteínas etc.	Fósforo complexado a matéria orgânica

Fonte: Stumm e Morgan (1981), in Esteves (1998)

Atualmente podemos considerar como cinco as fontes de fósforo na forma de fosfato na natureza, agrupadas como:

- a) fósforo inorgânico dissolvido ou fosfato reativo ou ortofosfato,
- b) fósforo particulado;
- c) fósforo orgânico dissolvido;
- d) fósforo total dissolvido;
- e) fósforo total.

Segundo Stumm & Morgan (1981), in Esteves (1998), propuseram uma classificação das diferentes formas de como o fósforo está presente na água, conforme a figura 04.

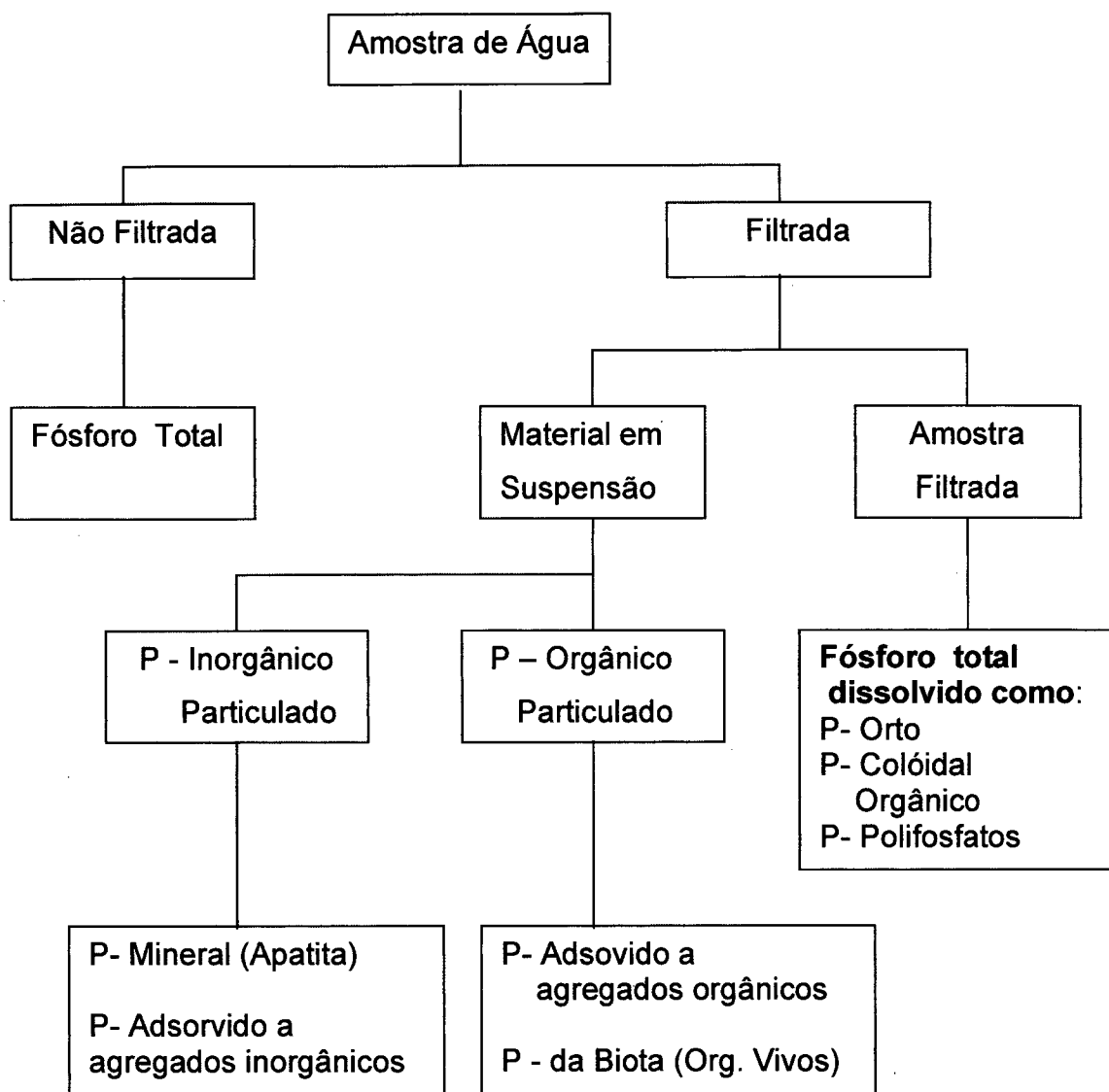


Figura 04 : Fluxograma das diferentes formas de fósforo presentes em águas continentais. Esteves (1998).

A forma de ortofosfato é a mais importante por ser a principal forma assimilável pelos vegetais aquáticos.

Em função do pH , segundo Thomas(1974), in Esteves(1998), o íon fosfato pode se encontrar em diferentes espécies iônicas no ecossistema aquático, conforme pode ser visto na (Tabela 04).

Tabela 04: Percentual das espécies iônicas de fosfato presentes em solução, em diferentes valores de pH

pH	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
4	0,9	99,0	0,2	7 x 10 ⁻¹⁰
5	0,1	98,0	2	7 x 10 ⁻⁸
6	8 x 10 ⁻³	82	18	6 x 10 ⁻⁶
7	3 x 10 ⁻⁴	33	67	2 x 10 ⁻⁴
8	4 x 10 ⁻⁶	3	97	2 x 10 ⁻³
9	5 x 10 ⁻⁸	0,5	99,7	4 x 10 ⁻²

Fonte: Thomas (1974), modificado.

3.5 Limite de Fósforo em Águas

O estabelecimento de limites para a concentração de fósforo na forma de fosfato em um sistema aquático tem sido uma preocupação constante na preservação dos lagos e rios.

O fósforo total presente na água não deve exceder a 0,1mg L⁻¹ para evitar problemas associados ao crescimento de algas e outras plantas aquáticas Standard method's (1998). Sabe-se que quantidades de 0,05 mg L⁻¹ de fósforo total, provavelmente restringe o crescimento de plantas aquáticas nocivas, tanto em água corrente como água parada. Batalha (1977).

Segundo a resolução do CONAMA nº 020/86, estabelece como padrão de qualidade para a água de 0,025 mg L⁻¹ de P-PO₄³⁻ total.

3.6 Eutrofização

O termo eutrofização vem do grego que significa bem nutrido. Ele descreve as condições de lagos e reservatórios que envolve o crescimento excessivo de algas, as quais podem levar uma severa deteriorização da água. O primeiro passo para a eutrofização da água é decorrente da entrada de nutrientes de plantas e esgotos. O enriquecimento de nutrientes, principalmente de nitrogênio e fósforo, em uma água está diretamente ligada

a biomassa vegetal e animal. As biomassas mortas, acumulam-se no fundo dos lagos onde ocorre a decomposição, transformando-se nos nutrientes dióxido de carbono, nitrogênio, fósforo e potássio. A eutrofização ocorre naturalmente e é responsável pelos depósitos de humus. A atividade humana pode acelerar esse processo. Dentre todos os nutrientes, os que atuam mais intensamente são o nitrogênio, fósforo e potássio. Estes estão todos presentes nos esgotos de origem doméstica ou industrial. Manahan (1997). Uma segunda maneira de enriquecimento em termos de poluição nos ecossistemas aquáticos é através da adição de matéria inorgânica como por exemplo PO_4^{3-} e NO_3^- . 10 a 25% de NO_3^- e PO_4^{3-} , levados para a água pelo uso de fertilizantes na atividade agrícola, compostos principalmente de nitratos, amônio e fósforo como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , os quais contribuem para a eutrofização. Hyland (1989). As atividades agropecuárias também contribuem significativamente com as formas nitrogenadas, principalmente amônia proveniente do esterco para os rios e lagos, pela ação das águas pluviais. O detergente é uma outra fonte de fósforo presente na forma de tripolifosfatos.

O fósforo não é encontrado na atmosfera, porque não existe fósforo na forma de gás na natureza, além disso, a entrada de fósforo em saídas de terras não fertilizadas é freqüentemente baixa porque os íons de fósforo tendo cargas múltiplas são ligados fortemente a partículas minerais nos solos. Na superfície da água, o fósforo está contido na biomassa do plancton, a disponibilidade do fósforo depende da reciclagem da biomassa pelas bactérias. Isto deixa o fósforo como o nutriente limitante e por isso é nomeado como responsável pela eutrofização excessiva. Hyland (1989) e Spiro (1996). Existem porém dúvidas com relação aos dois elementos, nitrogênio e fósforo, em considerá-los qual é o fator limitante mais importante. Sawyer, in Branco (1986), observou que em lagos, quando a quantidade de fósforo inorgânico tornava-se superior a $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ e a quantidade de nitrogênio inorgânico era superior a $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, ocorria floração. Seu experimentos mostraram que ao acrescentar esgoto sem fósforo a essa mesma água, não ocorriam aumento da fertilidade, enquanto que, com esgoto sem nitrogênio a fertilização ocorria após um certo tempo. Concluiu-se que o fósforo pode ser limitado, enquanto o

nitrogênio não. Já estudos realizados por Gerloff e Skoog in Branco (1986), demonstraram ser o nitrogênio o principal fator limitante, pois ao adicionar-se apenas nitrato à água natural houve um aumento de 10 vezes na produção de algas, atingindo-se 64% da máxima produtividade quando adicionou-se nitrato, fosfato e ferro nessa água. Uma produção de 6% foi obtida quando se adicionou só fosfato. Essas experiências mostram que, uma vez reduzido o nitrogênio, a quantidade de microrganismos nos lagos estudados é limitante. Isso ocorre porque as algas provavelmente exigem quantidades muito maiores de nitrogênio do que de fósforo, embora nas águas naturais, a proporção nitrogênio e fósforo não seja tão grande. Muitos estudos têm demonstrado que se existe fósforo adequado, as algas verde-azulada crescem e ocasionam o aumento da razão de N e P. A adição de fósforo solúvel estimula o crescimento de algas que impedem a passagem de luz na água. Na decomposição da biomassa o oxigênio dissolvido diminui, modificando o aspecto da água que se torna turva e esverdeada, devido a grande floração de algas. Os lagos são os mais propícios a este processo, já o efeito do consumo de oxigênio em rios e seu impacto pode ser variado. Os rios variam consideravelmente seu fluxo e, conseqüentemente, eles possuem diferentes taxas de reoxigenação.

Segundo Margalef (1983), a concentração de diversos materiais nas águas está relacionada com o fluxo. Elementos como o cloro e o sódio, etc, tendem a estar em concentração mais baixa quando o fluxo é maior, de maneira que a quantidade total transportada destas substâncias, varia menos que o fluxo do rio; outros elementos, como o nitrogênio na forma de compostos inorgânicos, tendem a aumentar com a intensidade do fluxo.

4.0. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Material, Reagentes e Equipamentos

4.1.1 Material

- caixa térmica de isopor,
- garrafa coletora (Figura 16, anexo I)
- béqueres,
- frascos de polietileno de 500 mL,
- membrana filtrante de acetato de celulose Marca Schleicher & Schuell, 0,45 μ m e diâmetro 47 mm.

4.1.2 Reagentes

Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação e são de grau analítico.

- Fenol (Carlo Erba),
- Álcool etílico (Vetec),
- Nitroprussiato de sódio (Merck),
- Citrato de sódio (J.T.Baker) ,
- Hipoclorito de sódio (Vetec) ,
- Cloreto de amônio (Merck),
- Ácido fosfórico (Vetec),
- Sulfanilamida (Vetec),
- Oxalato de sódio (Vetec)
- N-(1 naftiletlenodiamina dicloridrato) (Fluka),
- Nitrito de sódio (Vetec),
- EDTA (Vetec),
- Permanganato de potássio (Vetec),
- Sulfato de cobre penta hidratado (Vetec),
- Hidróxido de amônia (Vetec),
- Ácido clorídrico (Merck),

- Nitrato de potássio (Merck),
- Molibdato de amônio (Carlos Erba),
- Fosfato diácido de potássio (Merck),
- Hidróxido de sódio (Vetec),
- Clorofórmio (Vetec),
- Cádmio granulado (Vetec),
- Ácido ascórbico (Vetec),
- Antimônio tartarato de potássio (Vetec).

4.1.3 Equipamentos

- Termômetro, escala de 0°C a 100°C,
- Equipamento de filtração a vácuo com reservatório de 500mL - Marca Nalgene – Modelo 300-4050, (Figura 16 Anexo I)
- pH-metro portátil Marca Hanna e de bancada
- estufa,
- Peneira GRANUTEST (20 mesh)
- Balança analítica
- Aparelho GPS- plus II,
- Coluna para redução do nitrato a nitrito, (Figura 17 , Anexo I),
- Espectrofotômetro UV/VIS – Marca Microlab –1700 e Hach – Dr 2000

4.2 Limpeza e uso de materiais

Todas as vidrarias e frascos utilizados nas análises e armazenamento de soluções, reagentes e amostras, foram previamente lavadas com detergente e posteriormente com solução de HCl 1:1. E finalmente com água destilada e deionizada.

As soluções e os reagentes foram armazenados em frascos de vidro âmbar e frascos de polietileno conforme cada tipo de solução.

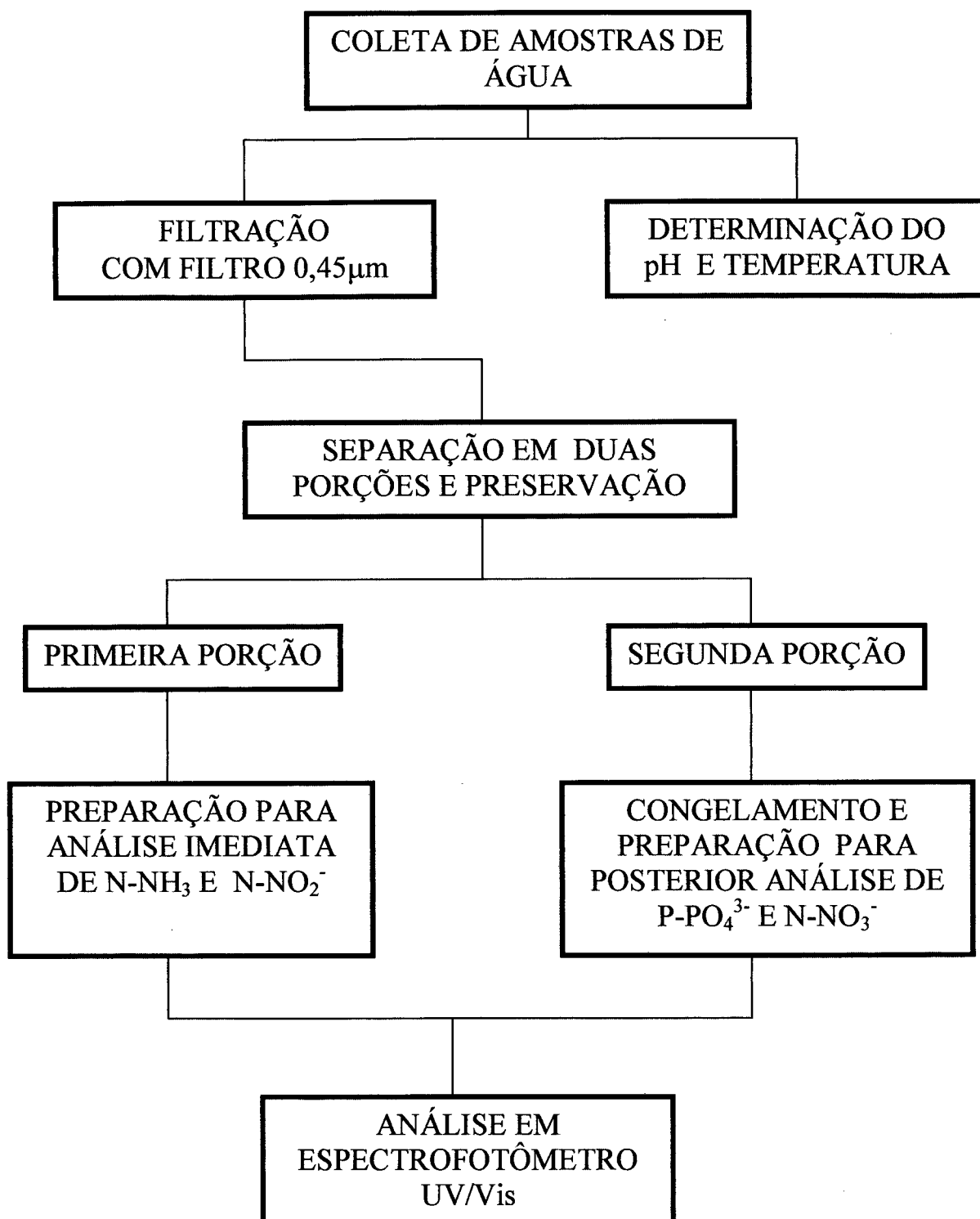


Figura 05 : Fluxograma do desenvolvimento da parte experimental

4.3 Localização dos Pontos de Coleta

As coletas de água foram feitas no rio Itajaí-Açu, no trecho compreendido entre o município de Rio do Sul, início, até o município de Ilhota, final, compreendendo aproximadamente uma extensão de 130 Km, conforme demarcado na Figura 06. Neste percurso o rio Itajaí-Açu atravessa vários municípios, sendo que os amostrados foram os municípios de Rio do Sul, Indaial, Blumenau, Gaspar e Ilhota. A escolha destes municípios é justificada pela maior densidade demográfica.

Os vários pontos de coletas foram definidos pelas letras A, B, C, D e E, sendo que cada um destes pontos tiveram suas coordenadas demarcados pelo GPS. O ponto A está localizado no município de Rio do Sul, sob a ponte Mario Andreazza, nas coordenadas 27°12' 23,2" S e 49°37'45,7" W. O ponto B localizado no município de Indaial sob a ponte dos arcos Emilio Baumgarten, cujas coordenadas são 26° 53'37,0" S e 49°14'09,9" W. O ponto C, localizado no município de Blumenau, sob a ponte Eng° Antônio Vitorino Ávila Filho, de coordenadas 26°54'44,8" S e 49°03'34,6" W. O ponto D, localizado no município de Gaspar sob a ponte Hercílio Deeker de coordenadas 26°55'38,7"S e 49°03'34,6" W. Por último , o ponto E, no município de Ilhota, localizado pelo ponto de travessia da balsa, cujas coordenadas são 26°54'10,2" S e 48°49'53,5"W .

4.3.1 Coletas das Amostras

A coleta das amostras pode parecer uma atividade simples, porém vai além do uso de uma garrafa coletora ou de um balde para coletar a água. É necessário obter uma amostra representativa do ambiente a ser estudado. Outro fator muito importante são os cuidados que se deve ter para não contaminar a amostra e o cuidado com o armazenamento das mesmas. Independente do tipo e da natureza dos exames a serem realizados, (superficial, subterrânea, industrial e residual), com a água a ser coletada deve-se ter os seguintes cuidados: Agudo (1987).

- a) As amostras não devem conter partículas grandes como folhas, galhos, pedras, salvo quando se trata de sedimentos.
- b) Coletar o volume necessário para uma eventual necessidade de repetir a análise;
- c) Procurar usar luvas para não contaminar as tampas ou a própria amostra na hora da filtração;
- d) Etiquetar os frascos, identificando o local, hora da coleta;
- e) Imediatamente após a coleta, preservar as amostras ao abrigo da luz solar;
- f) As amostras que exigem resfriamento devem ser armazenadas em uma caixa de isopor com gelo.

Para análises de nutrientes (nitrato, nitrito, amônia e fósforo), a água deve ser acondicionada em frasco de polietileno e filtrar imediatamente após a coleta com um filtro de porosidade $0,45 \mu\text{m}$ e congelar as amostras, com exceção das amostras destinadas à análise da amônia que devem ser realizadas de 3 a 24 horas após a coleta. Baumgarten, et al (1996).

Os mesmos procedimentos para a coleta de todas as amostras de água foram rigorosamente mantidos.

As coletas foram realizadas em diversos períodos, observando-se períodos de maior e menor vazão. O primeiro dia de coleta realizou-se em 28 de setembro de 1999, o segundo em 09 de dezembro de 1999, o terceiro no

dia 18 de fevereiro de 2000 e por último em 25 de maio de 2000. Nestas datas, em cada um dos pontos de coleta, foram registradas as vazões do rio em $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ (IPA-FURB). Para o recolhimento das amostras de água, utilizou-se uma garrafa coletora de capacidade de 1,5 L (anexo 01). A garrafa fechada foi baixada ao rio no ponto central através de uma corda, até uma profundidade de 50 cm da coluna de água, medidos com as marcas na corda. Em seguida foi liberado o mensageiro, permitindo a abertura da garrafa para o preenchimento total de água na garrafa. Na amostra de água assim recolhida foram determinados a temperatura e o pH. A seguir, realizou-se a filtração utilizando-se o equipamento para filtração marca Nalgene, empregando com filtro uma membrana filtrante de acetato de celulose de porosidade $0,45 \mu\text{m}$. O filtrado foi dividido em duas porções e armazenados em frascos de polietileno de 500 mL, devidamente limpos e etiquetados. Os frascos contendo as amostras foram preservados a uma temperatura aproximada de 4°C . Imediatamente após a coleta no último ponto, as amostras foram transportadas para o laboratório.

Uma das porções contidas no frasco de polietileno foi congelada, a qual foi utilizada posteriormente para as análises de nitrogênio-nitrato e fósforo-fosfato. Com a outra porção procedeu-se no mesmo dia as análises de nitrogênio-amoniaco e de nitrogênio-nitrito. As análises foram realizadas nos laboratórios do IPT e do Departamento de Química, da FURB.

4.4 ANÁLISE DO NITROGÊNIO AMONIAL TOTAL (N-NH₃+N-NH₄⁺)

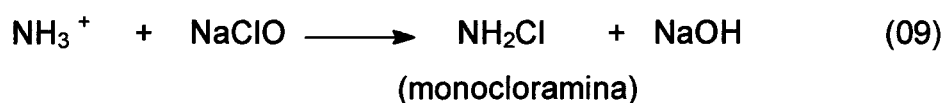
4.4.1 Método

Existem vários métodos para determinação do nitrogênio amoniacal, porém, os dois maiores fatores que influenciam na escolha do método são a concentração e a presença de interferentes. O Standard Method's. (1998), 20ª edição, apresenta métodos como: espectrofotométrico com reagente de Nessler, espectrofotométrico com reagente indofenol, titulométrico e o potenciométrico, usando eletrodo seletivo a íon amônio.

O método de Nessler, que usa o reagente tetraiodomercurato (II) em meio básico, entrou em desuso por necessitar, freqüentemente, de uma destilação da amostra para eliminar a interferência de substâncias orgânicas. Carmouze, in Goltermann (1969). O método titulométrico é usado para concentrações de N-NH₃ maiores que 0,5 mg L⁻¹. O método potenciométrico é aplicado para concentrações entre 0,03 mg L⁻¹ a 1400 mg L⁻¹ de N-NH₃. Além disso, o custo da análise torna-se elevado devido ao alto valor do eletrodo. O método do indofenol é o mais adequado, ao contrário de outros métodos espectrofotométricos onde as aminas primárias não interferem nas medidas. Carmouze (1994). A gama de concentração medida é de 0,0007 mg L⁻¹ até 1,4mg L⁻¹ lidas em cubetas de 1 cm de caminho ótico Baumgarten et al (1996).

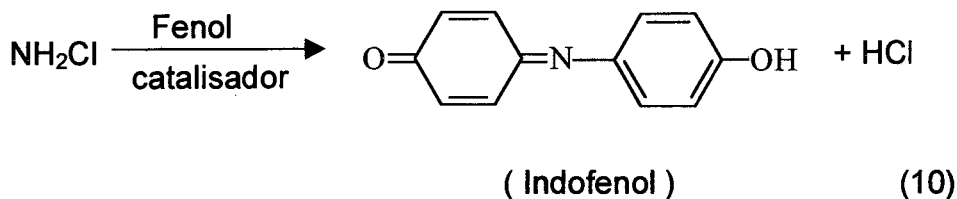
Esse método determina a totalidade do nitrogênio amoniacal nas formas de N-NH₃ + N-NH₄⁺. A reação ocorre em duas etapas:

a) O nitrogênio amoniacal da amostra reage com o hipoclorito de sódio, em meio alcalino (pH entre 10,8 e 11,5), para formar a monocloramina.



b) A monoclорamina reage com o fenol, reação esta, catalisada pelo nitroprussiato de sódio, para formar um composto intensamente azul, que é o indofenol cuja absorção máxima é 640 nm.

O citrato de sódio é adicionado como complexante com finalidade de evitar a precipitação de íons cálcio e magnésio presentes na água.



Para determinar-se a concentração de amônia livre na água, a partir das concentrações de nitrogênio amoniacal, utiliza-se as equações 01 e 02. Truesdal e Jones (1974). O valor obtido é comparável à legislação oficial ambiental. Devem ser levadas em consideração o pH e temperatura da água.

$$\log K_N = 0,6322 - 0,00122 \times T - 2835,76 / T \quad (\text{eq. 01})$$

$$K_N = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{eq. 02})$$

T= temperatura da água (K)

4.4.2 Preparação dos Reagentes para Determinação do N-NH₃

4.4.2.1 Solução Alcoólica de Fenol

Misturou-se 10 g de fenol, de pureza $\geq 89\%$, com álcool etílico a 95% até completar 100 mL medidos em balão volumétrico.

4.4.2.2 Solução de Nitroprussiato de sódio 0,5%

Dissolveu-se 0,5 g de nitroprussiato de sódio em água destilada e deionizada, até completar 100 mL em balão volumétrico. A solução foi guardada em frasco escuro, ficando estável por um mês.

4.4.2.3 Solução de Hipoclorito de Sódio

Preparou-se uma solução de hipoclorito de sódio a 6%, partindo-se de um hipoclorito a 12%. A solução foi armazenada em um frasco de polietileno branco fosco. A validade da solução é de 2 meses.

4.4.2.4 Solução Oxidante

Misturou-se 100 mL de solução de citrato de sódio 200 g L⁻¹ 10g de hidróxido de sódio e 25 mL de hipoclorito de sódio 6%. Ajustou-se pH da solução final em 11, usando-se H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹. Essa solução foi preparada na hora de ser usada.

4.4.2.5 Solução Estoque de Amônio

Pesou-se 3,819 g de colete de amônio, previamente seco em estufa por 1 hora, a 40°C. Dissolveu-se o sólido em água destilada, até completar 1 L em balão volumétrico. Cada mL desta solução corresponde a 1 mg de N-NH₃

4.5 Preparação da Curva de Calibração

Para analisar as amostras da água do rio, preparou-se padrões com concentrações de 0,02 a 0,1 mg L⁻¹, usando-se a solução padrão de amônio e água destilada e deionizada para preparar o branco. Segundo Baumgartem et al (1996), baterias de padrões com concentrações de 0 (branco) até 0,14 mg L⁻¹ devem ser lidas em cubeta de 1cm de caminho ótico. Para preparar esses padrões , realizaram-se os seguintes procedimentos:

4.5.1 Solução Padrão de Amônio

Diluiu-se 2 mL da solução estoque de amônio a um litro de solução. Essa solução apresenta uma concentração de 2 mg L⁻¹ ou 0.002 mg mL⁻¹.

4.5.2 Preparação dos Padrões

Em balões volumétricos de 100 mL, a temperatura ambiente, preparou-se cinco padrões, para obtenção das concentrações de 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,1 mg L⁻¹ de N-NH₃, usando-se como base a solução padrão de amônio. Acrescentaram-se os reagentes para desenvolver a cor azul do indofenol, obedecendo-se a seguinte ordem: 2 mL de solução de fenol, 2 mL de solução de nitroprussiato de sódio e 5 mL da solução oxidante. Completou-se o volume de cada uma delas com água destilada até o volume final de 100 mL.

4.5.3 Preparação do Branco

Procedeu-se exatamente como descrito no item anterior, apenas substituindo a solução padrão de amônio, pela água destilada.

4.6 Preparação das Amostras para a Leitura

Devido ao nitrogênio amoniacal ser muito instável, foi necessário realizar imediatamente a sua análise.

Em balões volumétricos de 100 mL, adicionou-se 50 mL da amostra de água e em seguida adicionaram-se os reagentes para desenvolver a cor, na mesma proporção usada para preparar os padrões. Para cada ponto da coleta foram preparadas três amostras (triplicatas). As amostras foram tampadas e guardadas por uma hora em local escuro, onde neste período ocorre a reação entre o nitrogênio amoniacal e os reagentes conforme as reações 09 e 10. A cor da solução é estável por 24 horas. Clesceri et.al.(1998).

4.6.1 Leituras dos Padrões e Amostras no UV/VIS

Inicialmente, usou-se o padrão mais concentrado e determinou-se o comprimento de onda adequado para análise. Usando-se cubeta de 1 cm, o valor ideal observado foi de 640 nm.

Realizaram-se as leituras dos padrões para a construção da curva de calibração. A equação de reta ($Y = A + B \cdot C$), obtida para cada amostragem foram :

Primeira amostragem $Y = -0,0038 + 1,110 \cdot C$ com $R = 0,99997$

Segunda amostragem $Y = -0,0021 + 1,055 \cdot C$ com $R = 0,99992$

Terceira amostragem $Y = -0,0033 + 1,025 \cdot C$ com $R = 0,99996$

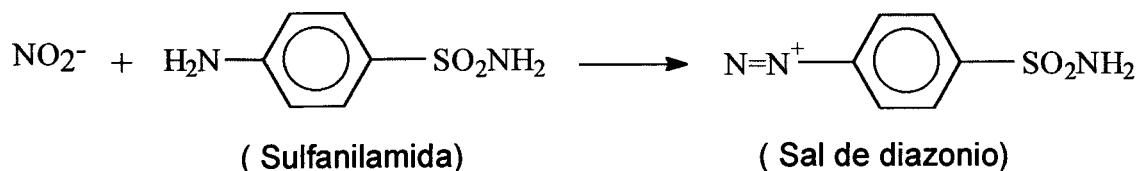
Quarta amostragem $Y = -0,0016 + 1,040 \cdot C$ com $R = 0,99949$

4.7 Nitrogênio- Nitrito ($N-NO_2^-$)

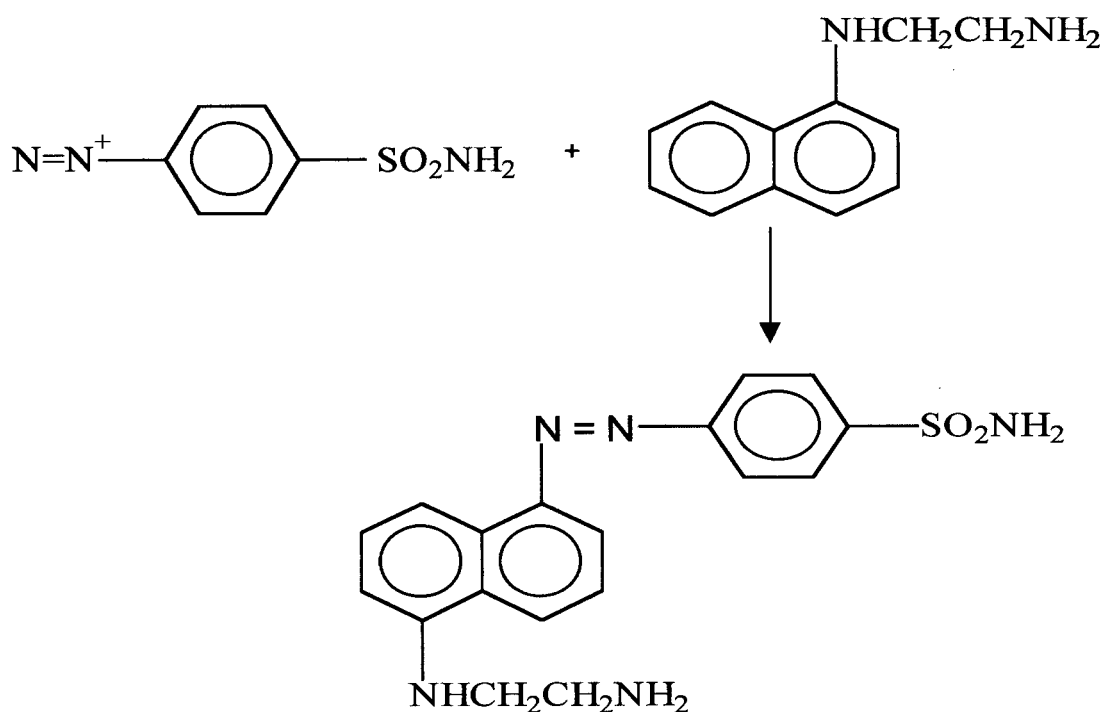
4.7.1 Método

O nitrito é determinado espectrofotometricamente, através da formação de um azo composto (corante vermelho com Sulfanilamida e N (1- nãfil etilenodiamina dicloridrato), ou simplesmente (NED dicloridrato), a pH 2 a

2.5. Pode ser aplicado para amostras com teor de N-NO_2^- entre 5 a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$. O comprimento de onda ideal é 540 nm. Este método baseia-se no fato de que, íons nitrito formam um íon diazótico com a sulfanilamida (R1) em meio ácido ($\text{pH} < 2$), segundo a reação.



O íon diazótico reage com N-Naftil etilenodiamina (R2) para formar um composto colorido, cuja absorção máxima é 540 nm (Bamgarten, 1996).



Azo corante

(11)

4.7.2 Preparação dos Reagentes para Determinação do N-NO_2^-

4.7.2.1 Reagente de cor (R1 e R2)

Em um balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água destilada e deionizada, adicionou-se 50 mL ácido fosfórico a 85% e 5 g de sulfanilamida (R1). Após a dissolução completa da sulfanilamida, dissolveu-se no mesmo balão 0,5g de N-(1naftil etilenodiamina dicloroidrato) (R2), completou-se para 500 mL com água destilada e deionizada. A solução foi armazenada em um frasco de vidro âmbar sendo a mesma estável por até 4 meses, sob refrigeração.

4.7.2.2 Oxalato de Sódio

Para preparar uma solução de oxalato de sódio $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, pesou-se 3,3501 g de oxalato de sódio, previamente seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$, por uma hora. O sal foi dissolvido em água destilada e deionizada, completando-se o volume para 1L de solução.

4.7.2.3 Solução Estoque de Nitrito

Pesou-se 1,2320 g de nitrito de sódio, previamente seco em estufa a 60°C por uma hora, dissolveu-se e completou-se para 1 L com água destilada deionizada. Preservou-se a solução com 1 mL de clorofórmio em vidro âmbar mantida em refrigeração. Cada mL desta solução contém $250 \mu\text{g N-NO}_2^-$ ou $0,25 \text{ mg N-NO}_2^-$.

4.7.2.4 Solução de Permanganato de Potássio

Para obter uma solução de permanganato de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pesou-se 1,5804 g de permanganato de potássio, dissolveu-se e completou-se

para 1 L, com água destilada e deionizada. A solução foi guardada em um frasco de vidro âmbar.

4.7.2.5 Padronização das Soluções de Permanganato de Potássio e Nitrito de Sódio

4.7.2.5.1 Padronização do Permanganato de Potássio

Para a padronização da solução de permanganato de potássio, usou-se como padrão primário o oxalato de sódio, que foi seco em estufa a 105 °C. A cada nova análise, procedeu-se inicialmente uma nova padronização da solução de permanganato de potássio. Para a padronização pipetou-se 20 mL da solução de oxalato 0,025 mol L⁻¹, transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 50 mL de solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ e aqueceu-se até 80 °C, controlando-se a temperatura. Imediatamente a solução foi titulada com permanganato de potássio até que a adição de uma gota deixou a solução com uma cor rosa persistente por 30 segundos. Repetiu-se o procedimento por mais duas vezes. Para a determinação da concentração exata do permanganato, utilizou-se a média dos volumes gastos nas três titulações.

4.7.2.5.2 Padronização do Nitrito de Sódio

Para a determinação da concentração exata da solução estoque de N-NO₂⁻ realizou-se a padronização, conforme descrito a seguir.

Pipetou-se pela ordem: 50 mL de solução de permanganato de potássio padrão, 5 mL de de ácido sulfúrico concentrado e 50 mL da solução estoque de N-NO₂⁻, transferindo-se para um erlenmeyer com tampa. Tomou-se o cuidado na transferência da solução estoque N-NO₂⁻ de submergir a ponta da pipeta na mistura de permanganato e ácido. Cuidadosamente a solução foi aquecida até 80 °C com agitação, controlado-se a temperatura. A esta solução foram adicionadas porções de 10 em 10 mL da solução padrão de oxalato, até

obtenção da descoloração permanente do permanganato. A seguir titulou-se o excesso de oxalato de sódio com a solução padrão de permanganato. Repetiu-se o procedimento por mais duas vezes, utilizando-se para os cálculos a média das três titulações. Realizou-se paralelamente uma titulação em branco para as devidas correções. Através da equação 03, foi determinada a concentração exata de N-NO_2^- em mg L^{-1} presente na solução estoque. Este procedimento foi realizado a cada nova preparação da curva de calibração.

$$A = \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7}{F} \quad (\text{eq. 03})$$

Onde:

A= mg mL^{-1} de N-NO_2^-

B= total de mL de KMnO_4 usado

C= Molaridade do KMnO_4

D= total de mL de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ usado

E= Molaridade do $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

F= volume (mL) da solução estoque titulada.

4.7.3 Curva de Calibração

4.7.3.1 Solução intermediária de NO_2^-

A solução intermediária de nitrito foi preparada partindo-se da solução padronizada (4.7.2.5.2) visando obter uma concentração final de $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$. Para obter esta solução procedeu-se da seguinte forma. Com uma bureta, adicionou-se o volume da solução estoque de N-NO_2^- , calculado conforme a eq. 04 em uma balão volumétrico, completando-se com água destilada e deionizada até 250 mL. Cada mL desta solução contém $50,0 \mu\text{g N-NO}_2^-$ ou $0,05\text{mg}$.

$$G = \frac{12,5}{A} \quad (\text{eq.04})$$

Onde:

G = volume em mL da solução padronizada de NO_2^-

A = mg mL^{-1} de N-NO_2^-

4.7.3.2 Solução Estoque Diluída de N-NO_2^-

Transferiu-se 5,0 mL da solução intermediária de nitrito (4.7.3.1) para um balão volumétrico de 1 litro, completando-se com água destilada e deionizada. Cada mL desta solução contém $0,25 \mu\text{g N-NO}_2^- = 0,00025 \text{ mg- N- NO}_2^-$

4.7.3.3 Preparação dos Padrões para a Curva de Calibração

Em balões volumétricos de 50 mL, preparou-se 5 padrões a partir da solução estoque diluída, de concentrações 0,025, 0,05, 0,75, 0,1, e 0,15 mg L^{-1} de N-NO_2^- , completando-se o volume para 50 mL com água destilada e deionizada e acrescentando-se 2 mL do reagente de cor. Usou-se o mesmo procedimento para preparar o branco, apenas substituindo a solução estoque diluída por água destilada. A Tabela 05 apresenta os volumes da solução intermediária usados no preparo dos padrões. A equação de reta ($Y = A + B \cdot C$), obtida para cada amostragem foram:

Primeira amostragem $Y = -0,004160 + 2,88703 \cdot C$ com $R = 0,99997$

Segunda amostragem $Y = -0,006220 + 2,90270 \cdot C$ com $R = 0,99995$

Terceira amostragem $Y = -0,00178 + 2,85730 \cdot C$ com $R = 0,99990$

Quarta amostragem $Y = -0,000410 + 2,82757 \cdot C$ com $R = 0,99989$

Tabela 05: Volumes utilizados no preparo dos padrões do (N-NO₂⁻).

Padrões	mL de solução Intermediária	Concentração mg L ⁻¹
01	5,0	0,025
02	10,0	0,050
03	15,0	0,075
04	20,0	0,100
05	30,0	0,150

4.7.4 Preparação das Amostras

Imediatamente após o preparo dos padrões, iniciou-se o preparo das amostras. Colocaram-se as amostras de água até completar o volume em balões volumétricos de 50 mL. Adicionaram-se 2mL do reagente de cor em cada balão. Para cada amostra foram feitas triplicatas.

Após 2 horas do preparo dos padrões e das amostras, realizaram-se as leituras de absorvâncias no UV/Vis, adotando os seguintes passos. Inicialmente, usando o branco, procedeu-se a calibração do aparelho. Em seguida colocou-se o padrão mais concentrado na cubeta de 1cm e realizou-se uma “varredura” no espectrofotômetro, para determinar o comprimento de onda apropriado, o qual revelou-se ser 540 nm. Após realizou-se a leitura das absorvância de todos os padrões, com cubeta de 1cm de caminho ótico e comprimento de onda de 540 nm para construção da curva de calibração. Finalmente foram realizadas a leitura das absorvância de todas as amostras.

4.8 NITROGÊNIO-NITRATO (N-NO₃⁻)

4.8.1 Método

A determinação do nitrato é a mais difícil de ser realizada, devido a relativa complexidade dos procedimentos. Um dos fatores limitantes é a variação nas concentração detectadas por cada um dos métodos. O Standard

Method's, 1998, protocolo 4500-NO₃⁻, apresenta sete métodos para a determinação do nitrato tais como: a espectrofotometria UV, cromatografia iônica, eletrodo seletivo a nitrato, redução pelo cádmio, redução automática pelo cádmio, redução pelo cloreto de titânio e redução pela hidrazina. Patnaik (1997). Também menciona os métodos da cromatografia iônica, eletrodos seletivos a íon nitrato, redução pelo cádmio, redução adaptada pelo uso da brucina, para a determinação de nitrato em água.

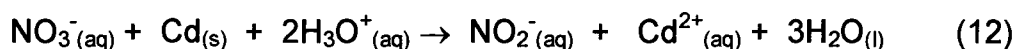
Analisando os métodos apresentados, segundo Sawyer e Mc Carthy (1989), o método de redução pelo cádmio é altamente sensível para a análise do nitrato. Segundo a literatura esse método é o mais empregado para a determinação do nitrato em sistemas aquáticos. Portanto, o método adotado neste trabalho foi o método da redução pelo cádmio.

O método baseia-se na redução dos íons nitrato a nitrito, fazendo-se passar a amostra numa coluna redutora, preenchida com cádmio metálico que tem aderido na sua superfície o cobre advindo de uma solução de sulfato de cobre a 2%, empacotada em uma coluna de vidro (Anexo 1, Figura 17) com uma eficiência de mais de 90%. Estudos comparativos, realizados por Huxley e Wisel (1974), in Carmouze(1994), com vários agentes redutores, mostrou que o cádmio coberto com cobre é o mais apropriado.

Os grãos de cádmio tratados com solução de sulfato de cobre, recebem uma camada porosa devido a precipitação do cobre sobre sua superfície. Com este revestimento o potencial da coluna passa de -0,403V para 0,740V. Carmouze (1994).

Para uma boa conversão do nitrato a nitrito deve-se controlar o pH durante a redução devido ao consumo de H⁺, onde ocorrem as seguintes reações:

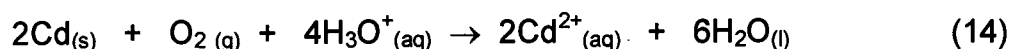
a) Com pH elevado



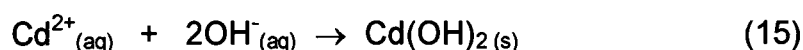
b) Com pH baixo



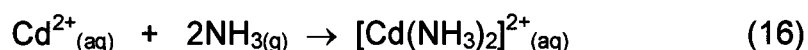
A faixa de pH que otimiza a redução é estreita, portanto deve-se utilizar uma solução tampão suficiente para aumentar o pH durante a redução devido à redução do oxigênio dissolvido na amostra.



Em soluções onde o pH é superior a 8,5 os íons Cd^{2+} formados durante a redução, reagem com OH^- formando um precipitado de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, diminuindo a eficiência da coluna.



Portanto a solução tampão deve conter uma substância que irá formar um complexo solúvel com o íon Cd^{2+} . O tampão ideal é o cloreto de amônio e amônia aquosa a pH próximo de 8,5.



Desta forma após a redução, o NO_2^- é determinado pela diazotização com sulfanilamida e com N(1-naftil etilenodiamina) para formar um corante diazo, conforme reação (11). O nitrito é determinado espectrofometricamente em comprimento de onda de 540 nm, em cubeta de 1cm. Patnaik (1997).

Determina-se a concentração de nitrato subtraindo-se o nitrito original da amostra da concentração determinada após a leitura da amostra reduzida. O método é aplicável para concentrações de 0,01 a 1,0 mg L⁻¹ de N- NO_3^- (Standard Method's, 1998). Para verificar a eficiência da coluna na conversão do nitrato a nitrito, com rendimento superior a 90%, é necessário preparar padrões com concentrações conhecidas de nitrato e um branco, passando-se as mesmas pela coluna de redução. O padrão e o branco reduzido é usado para o desenvolvimento da cor, conforme o procedimento usado para o nitrito.

Com estas soluções determinam-se as concentrações de nitrito, através da curva de calibração usadas para o nitrito.

4.8.2 Preparo das Soluções

4.8.2.1 Solução de Sulfato de Cobre 2%

Dissolveu-se 20 g de sulfato de cobre pentahidratado em 500mL de água destilada e deionizada, até dissolução completa do sal, completando-se o volume para 1L.

4.8.2.2 Preparação do Reagente de Cor (R1 eR2)

O procedimento para preparar esta solução foi o mesmo utilizado na preparação do nitrito.

4.8.2.3 Preparação do Tampão

Pesou-se 13 g de cloreto de amônio, previamente seco em estufa por uma hora a 40 °C e 1,7 g de EDTA em um bequer contendo cerca de 900 mL de água destilada e deionizada. A seguir ajustou-se o pH da solução com hidróxido de amônio concentrado para 8,5. Esta solução foi transferida para um balão de 1 L, completando-se o volume com água destilada e deionizada.

4.8.2.4 Solução Estoque de Nitrato

Pesou-se 0,7218 g do nitrato de potássio, previamente seco em estufa a 60 °C por uma hora. Dissolveu-se o sólido em água destilada e deionizada, até completar 1L. Preservou-se a solução adicionando-se 2 mL de clorofórmio. Esta solução é estável por seis meses. Cada mL desta solução corresponde a 100 µg N-NO₃⁻ ou 0,1mg.

4.8.2.5 Solução Intermediária de Nitrato

Diluiu-se 25,0 mL de solução estoque de nitrato para 1 L com água destilada e deionizada, preservando-se a solução com 2 mL de clorofórmio. A solução é estável por seis meses. A concentração para cada mL desta solução é de $2,5\mu\text{g}$ ou $0,0025\text{ mg L}^{-1}\text{ N-NO}_3^-$.

4.8.3 Preparação da Coluna de Redução

Pesou-se entre 25 e 38 g de grânulos de Cd com granulatura de 20 mesh, necessário para preencher 20 cm em uma coluna de redução (Anexo 1, Figura 17). Os grânulos de Cd foram desengordurados com uma solução de HCl $6,0\text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente lavados com H_2O destilada. A seguir iniciou-se o processo de aderência do cobre sobre os grânulos de Cd. O Cd ficou imerso em 100 mL de uma solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2% por 5 minutos. Procurou-se evitar formação de um precipitado coloidal avermelhado, resultado do contato por um tempo excessivo entre os grânulos de Cd com a solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Caso isso ocorra, repete-se a operação lavando-se os grânulos com a solução ácida e água e reinicia-se o procedimento.

Após o tratamento com sulfato de cobre, lavou-se os grânulos suavemente com água destilada e deionizada, pois a aderência do sulfato de cobre na superfície do Cd é fraca. O Cd assim tratado foi imediatamente introduzido na coluna na presença de água para evitar o menor contato possível com o oxigênio do ar. Em seguida, lavou-se a coluna com 200 mL de cloreto de amônio-EDTA.

A coluna foi ativada passando-se 100 mL de uma solução contendo 25 mL de N-NO_3^- 1 mg L^{-1} e 75 mL de cloreto de amônio-EDTA.

4.8.4 Preparo e Redução do Branco e das Amostras

4.8.4.1 Amostra em Branco.

Usando um balão volumétrico de 100 mL, preparou-se uma amostra em branco usando 25 mL de água destilada e deionizada completando o balão com 75 mL de uma solução de NH_4Cl – EDTA com pH 8,5. A mesma foi passada pela coluna redutora onde foram recolhidos 50 mL da solução em um balão de 50 mL. Imediatamente foi adicionado 2 mL do reagente para desenvolvimento da cor.

4.8.3.2 Amostras de água

Após o descongelamento das amostras, até temperatura ambiente, iniciou-se o preparo das mesmas. O pH das amostras foi corrigido para 8,0. A seguir 25 mL de cada amostra foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL, completando-se o volume com uma solução de NH_4Cl -EDTA de pH 8,5. Em seguida, iniciou-se a passagem das amostras na coluna de redução, deixando-se sempre passar entre cada intervalo de uma nova amostra, 25 mL da mesma, antes de iniciar a sua coleta. A redução de cada amostra, ocorreu numa velocidade de aproximadamente 10 mL min^{-1} . Coletou-se 50 mL de cada amostra reduzida, em um balão volumétrico de 50 mL. Em seguida adicionou-se 2 mL do reagente de cor, para permitir o desenvolvimento da cor nas amostras.

4.8.5 Eficiência da Coluna

Para testar a eficiência da coluna, cuja capacidade de redução deve ser maior que 90%, foram preparadas diluições da solução intermediária de N-NO_3^- da seguinte forma: adicionou-se respectivamente 1, 2, 3, 4 e 6 mL da solução intermediária de nitrato e 75 mL de solução de cloreto de amônio – EDTA, completando com água destilada e deionizada até 100 mL. Obteve-se as

seguintes concentrações : 0,025, 0,05, 0,075, 0,1 e 0,15 mg L⁻¹. Estas soluções, bem como o branco, foram passadas na coluna redutora. Após 2 horas da redução, foram feitas as medidas das absorvâncias e determinada a eficiência da coluna comparando os resultados obtidos com os valores da curva padrão de nitrito.

A equação de reta ($Y = A + B \cdot C$), para os padrões em cada amostragem foram :

Primeira amostragem	$Y = -0,00124 + 2,86054 \cdot C$	com R = 0,99991
Segunda amostragem	$Y = -0,00586 + 2,89081 \cdot C$	com R = 0,99992
Terceira amostragem	$Y = -0,00141 + 2,82757 \cdot C$	com R = 0,99991
Quarta amostragem	$Y = -0,00357 + 2,81459 \cdot C$	com R = 0,99994

4.8.6 Leitura das Amostras no Espectrofotômetro

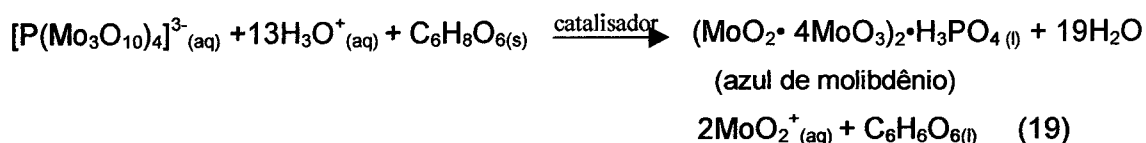
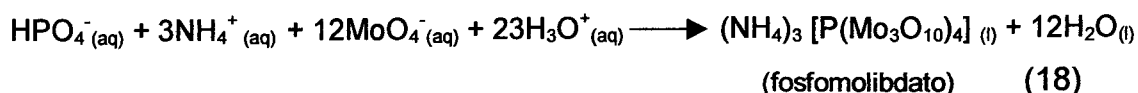
Decorridas 2 hora do processo de redução, realizou-se a leitura das absorvâncias do branco e das amostras. A leitura foi realizada em cubeta de 1cm e comprimento de onda de 540 nm.

4.9 Fósforo- fosfato (P-PO₄³⁻)

4.9.1 Método

A determinação do fósforo na forma de íons ortofosfato pelo método do ácido ascórbico, foi baseado no Standard Method's protocolo nº 4500-P E.

O molibdato de amônio reage em meio ácido com os íons ortofosfato, formando o complexo fosfomolibdato que é reduzido pelo ácido ascórbico e catalisado pelo tartarato duplo de antimônio e potássio. Esta reação resulta num composto azul, cuja absorvância máxima é 883nm, conforme as reações 18 e 19. Esse método não dosa os polifosfatos e fósforo orgânico. Baumgaten (1996).



Uma concentração de $0,1\text{mg L}^{-1}$ de arsênio produz uma cor similar ao fósforo, dando uma reação com o molibdato, formando o arsenomolibdato, podendo mascarar o teste. O sulfito e o silicato interferem em concentrações superiores a 10 mg L^{-1} . A concentração mínima detectada para o P-PO_4^{3-} é de aproximadamente $10\mu\text{g L}^{-1}$ ou $0,01\text{mg L}^{-1}$ de fósforo, usando cubeta de 5 cm de caminho ótico, numa absorvância de 880 nm.

4.9.2 Reagentes e Soluções

4.9.2.1 Solução de Molibdato de amônio

Dissolveu-se 20g de molibdato de amônio tetrahidratado em 500mL de solução com água destilada. Esta solução foi guardada em frasco de polietileno e ao abrigo da luz. A solução é estável indefinitivamente.

4.9.2.2 Solução de Ácido Sulfúrico $2,5\text{ mol L}^{-1}$

Em um balão de 500 mL contendo cerca de 200 mL de água destilada e deionizada, adicionou-se 70 mL de ácido sulfúrico concentrado. Completou-se o volume até 500 mL, obtendo-se assim uma solução em 500mL de solução $2,5\text{ mol.L}^{-1}$

4.9.2.3 Solução de Antimônio Tartarato de Potássio

Dissolveu-se 1,3715 g de tartarato duplo de antimônio e potássio em água destilada e deionizada. Aqueceu-se para a completa dissolução. Após o resfriamento, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 500 mL,

completando-se o volume. Essa solução conserva-se por alguns meses em frasco de vidro âmbar.

4.9.2.4 Solução de Ácido Ascórbico

Dissolveu-se 1,76 g de ácido ascórbico em água destilada e deionizada, completando-se o seu volume até 100 mL. Essa solução deve ser guardada em frasco de polietileno e é estável por aproximadamente uma semana, desde que mantida a 4°C.

4.9.2.5 Mistura de Reagentes

Adicionou-se em um balão de 100mL, pela ordem 50mL de ácido sulfúrico 2,5 mol L⁻¹, 5 mL da solução de tartarato duplo de antimônio e potássio, 15 mL da solução de molibdato de amônio e 30 mL da solução de ácido ascórbico. A mistura é estável por 4 horas.

4.9.2.6 Solução Estoque de Fosfato

Dissolveu-se 219,5 mg de fosfato diácido de potássio anidro em água destilada e deionizada, completando o volume para 1 L. Cada mL desta solução contém 50 µg P-PO₄³⁻ = 0,05 mg P-PO₄³⁻.

4.9.2.7 Solução Padrão de Fosfato

Adicionou-se 20 mL da solução estoque de fosfato, completando-se o volume com água destilada e deionizada até o volume de 1 L. Cada mL desta solução contém 0,001mg P-PO₄³⁻.

4.9.3 Preparação da Curva de Calibração

4.9.3.1 Preparação dos Padrões para a Curva de Calibração

Foram preparados 5 padrões, a partir da solução padrão de fosfato (4.9.2.7) com concentrações de 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,100 mg L⁻¹ de P-PO₄³⁻. Acrescentou-se 8 mL da mistura de reagentes (4.9.2.5.) para desenvolver a cor e completou-se com água destilada e deionizada até um volume final de 100 mL. Usou-se o mesmo procedimento para preparar um branco, apenas substituindo a solução estoque de fósforo por água destilada e deionizada. Entre no mínimo 10 minutos e no máximo 30 minutos do preparo dos padrões e do branco, com as soluções estoque construiu-se a curva de calibração, no espectrofotômetro UV / Vis (Dr 2000 HACH). A curva de calibração foi obtida usando cubeta de 5 cm de caminho ótico e comprimento de onda de 880 nm.

A equação de reta ($Y = A + B * C$), obtida para os padrões em cada amostragem foram:

Primeira amostragem $Y = 0,0019 + 1,375 * C$ com $R = 0,99956$

Segunda amostragem $Y = 0,0007 + 1,425 * C$ com $R = 0,99924$

Terceira amostragem $Y = 0,0025 + 1,375 * C$ com $R = 0,99911$

Quarta amostragem $Y = 0,0016 + 1,370 * C$ com $R = 0,99925$

4.9.4 Preparação das Amostras

Após o descongelamento total das amostras até a temperatura ambiente, iniciou-se o procedimento do preparo das amostras para promover uma reação entre o fósforo presente na água com o molibdato de amônio e ácido ascórbico, conforme a reação 17 e a leitura no espectrofotômetro UV/Vis (Dr 2000 HACH).

Em balões volumétricos de 100 mL (triplicata), adicionou-se 50 ml das amostras de água, 8mL da mistura de reagentes e completou-se com água destilada até 100mL.

4.9.5 Realização das Leituras

Após 30 min do desenvolvimento da cor nas amostras, foram realizadas as leituras no espectrofotômetro, usando-se cubeta de 5 cm de caminho ótico e comprimento de onda de 880 nm. As leituras de cada amostra foram medidas em mg L^{-1} , contra um branco.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de avaliar a quantidade de nutrientes (nitrogênio e fósforo), nas águas do rio Itajaí-Açu, foram realizadas determinações físico-químicas das quatro coletas, ocorridas entre setembro de 1999 e maio de 2000, cujos resultados encontram-se nas tabelas 06 a 09

Tabela 06 : Resultados obtidos na primeira coleta de água do rio Itajaí Açu.

Data: 28/10/99

Pontos de Coleta	A	B	C	D	E
Coordenadas Geográficas	27°12' 23,2" S 49°37'45,7" W	26° 53'37,0" S 49°14'09,9" W	26°54'44,8" S 49°03'34,6" W	26°55'38,7" S 49°03'34,6" W	26°54'10,2" S 48°49'53,5" W
Odor da água	não objetável	não objetável	não objetável	não objetável	não objetável
Aspecto da água	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro
pH	6,49	6,62	7,25	7,12	7,01
T. Ambiente °C	19	24	24	25	25
T. da água °C	17	20	20	20	20
N-NH ₃ N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,082	0,063	0,094	0,083	0,081
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,034	0,029	0,036	0,032	0,032
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,510	0,489	0,547	0,526	0,532
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,033	0,036	0,038	0,036	0,038
Vazão m ³ s ⁻¹	50,7	83,6	107	108,4	109,6

Desvio padrão médio em (%) para :

(NH₃ + NH₄⁺) = 2,38 ; N-NO₂⁻ = 2,57

N-NO₃⁻ = 1,14 ; P-PO₄³⁻ = 1,38

n = 3

Tabela 07 : Resultados obtidos na segunda coleta de água do rio Itajaí Açú
Data: 09/12/99

Pontos de Coleta	A	B	C	D	E
Coordenadas Geográficas	27°12' 23,2" S 49°37'45,7" W	26° 53'37,0" S 49°14'09,9" W	26°54'44,8" S 49°03'34,6" W	26°55'38,7" S 49°03'34,6" W	26°54'10,2" S 48°49'53,5" W
Odor da água	não objetável	não objetável	não objetável	não objetável	Não objetável
Aspecto da água	amarelo claro	Amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro
pH	7,45	7,57	7,62	7,5	7,59
T. Ambiente °C	20	24	24	27	27
T. da água °C	19	22	22	24	24
N-NH ₃ N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,058	0,043	0,056	0,059	0,066
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,027	0,019	0,024	0,028	0,029
N -NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,496	0,366	0,506	0,509	0,519
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,028	0,030	0,037	0,032	0,033
Vazão m ³ s ⁻¹	100,7	194,6	243	244	246

Desvio padrão médio em (%) para :

(NH₃ + NH₄⁺) = 2,38 ; N-NO₂⁻ = 1,94

N-NO₃⁻ = 2,99 ; P-PO₄³⁻ = 2,30

n = 3

Tabela 08 : Resultados obtidos na terceira coleta de água do rio Itajaí Açu
Data: 18/02/00

Pontos de Coleta	A	B	C	D	E
Coordenadas Geográficas	27°12' 23,2" S 49°37'45,7" W	26° 53'37,0" S 49°14'09,9" W	26°54'44,8" S 49°03'34,6" W	26°55'38,7" S 49°03'34,6" W	26°54'10,2" S 48°49'53,5" W
Odor da água	Não Objetável	não objetável	Não objetável	não objetável	Não objetável
Aspecto da água	Amarelada	amarelada	amarelada	amarelada	amarelada
pH	6,87	7,19	7,22	7,24	7,25
T. Ambiente °C	22	26	27	28	28
T.da água °C	22	23	23	24	24
N-NH ₃ N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,054	0,036	0,052	0,057	0,061
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,025	0,018	0,021	0,022	0,024
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,498	0,450	0,540	0,471	0,446
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,021	0,019	0,024	0,024	0,025
Vazão m ³ s ⁻¹	251	417,2	533	534	542

Desvio padrão médio em (%) para :

(NH₃ + NH₄⁺) = 2,49 ; N-NO₂⁻ = 2,70

N-NO₃⁻ = 2,03; P-PO₄³⁻ = 2,07

n = 3

Tabela 09 – Resultados obtidos na quarta coleta de água do rio Itajaí Açu.

Data: 25/05/00

Pontos de Coleta	A	B	C	D	E
Coordenadas	27°12' 23,2"	26° 53'37,0"	26°54'44,8"	26°55'38,7"	26°54'10,2"
	S	S	S	S	S
Geográficas	49°37'45,7"	49°14'09,9"	49°03'34,6"	49°03'34,6"	48°49'53,5"
	W	W	W	W	W
Odor da água	não objetável	Não objetável	Não objetável	Não objetável	não objetável
Aspecto da água	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro
pH	7,4	7,5	7,54	7,45	7,38
T. Ambiente °C	19	21	20	24	25
T. da água °C	18	19	19	20	20
N-NH ₃ ⁺ N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0,100	0,086	0,126	0,112	0,101
N-NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,039	0,035	0,046	0,044	0,048
N -NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0,557	0,543	0,663	0,652	0,624
P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,037	0,038	0,048	0,047	0,048
Vazão m ³ s ⁻¹	44	59,46	79,18	80,76	81,55

Desvio padrão médio em (%) para :

(NH₃+ NH₄⁺) = 2,48 ; N-NO₂⁻ = 1,35N-NO₃⁻ = 2,13; P-PO₄³⁻ = 1,25

n = 3

Com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados obtidos, uma vez que, no ciclo do nitrogênio temos um equilíbrio das espécies $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$, N-NO_2^- , N-NO_3^- , construiu-se a Tabela 10. Optou-se pela relação $\text{N-NO}_3^- / \text{NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$ por serem estas duas espécies as fases iniciais e final, respectivamente, do processo.

Tabela 10: Razão entre as concentrações de nitrato e nitrogênio amoniacal

Pontos de Coleta	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3^*$ 1ª coleta	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3^*$ 2ª coleta	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3^*$ 3ª coleta	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_3^*$ 4ª coleta
A	6,22	8,55	9,22	5,57
B	7,76	8,51	12,50	6,31
C	5,82	9,03	10,38	5,26
D	6,34	8,63	8,26	5,82
E	6,57	7,86	7,31	6,18

* na forma de nitrogênio amoniacal $\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$

Para melhor compreender os resultados obtidos para as amostras coletadas nos diversos pontos, em períodos de alta e baixa vazão, far-se-á uma análise separada.

5.1 NITROGÊNIO AMONICAL [$\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$]

Analisando os resultados obtidos para nitrogênio amoniacal, Tabelas 06 a 09 e Figura 07, observou-se que em todas as situações houve um decréscimo acentuado da sua concentração do ponto A para o ponto B. Este comportamento pode ter explicação nos seguintes aspectos. O rio neste trecho apresenta forte declividade e a presença de corredeiras, o que possibilita maior aeração, e, conseqüentemente oxidação da amônia. Outro fator que pode ser considerado é que, apesar desta região apresentar uma considerável atividade agropecuária, o aporte de matéria nitrogenada, transportada pelos seus afluentes e pela drenagem das chuvas, não foi suficiente para compensar a sua diminuição com relação a diluição, decorrente do aumento da vazão. As

figuras 08 e 09, mostram o comportamento da vazão versus a concentração, nestes pontos, ao longo do período analisado, observando-se que a concentração de nitrogênio amoniacal dissolvido, ocorre inversamente à vazão. Pode-se considerar ainda, que a contribuição para a diminuição do nitrogênio amoniacal no ponto B decorre de uma possível predominância da nitrificação em relação a amonificação. Isto pode ser acompanhado na Tabela 10, que mostra a razão nitrato/ nitrogênio amoniacal, em todas as coletas, foi maior no ponto B do que no ponto A, com exceção para a segunda coleta.

Outro comportamento que deve ser destacado é que do ponto B para o C, tanto nos períodos de alta e quanto nos de baixa vazão, sempre houve aumento da concentração de nitrogênio amoniacal. O que indica um aporte de matéria orgânica muito grande neste trecho. Nos períodos de baixa vazão, o aumento é justificado pela presença de uma maior concentração populacional com predominância de descartes de esgotos domésticos e das atividades industriais, neste trecho do rio, tendo em vista que nos períodos que antecederam as coletas não ocorreu precipitação pluviométrica. Nos períodos de alta, o aumento deve-se, somando-se aos já citados, o carreamento pelas chuvas que antecederam os dias de coleta, de material nitrogenado oriundo das atividades agropecuárias. Segundo Fellenberg (1980), 1 litro de esterco pode conter até 4,5 g de amônia e segundo Rugani (1980), in Esteves (1998), em lagos e em períodos de maior pluviosidade ocorre um aumento do número de bactérias amonificantes em relação ao período de seca.

Foi também possível observar que no ponto C, nos períodos de baixa vazão, a concentração de amônia foi a maior de todas.

Observou-se uma diminuição, embora pouca acentuada, da concentração do nitrogênio amoniacal do pontos C para o E, nos períodos de baixa vazão. Neste período a razão da relação $N-NO_3^-/N-NH_3-NH_4^+$ aumentou, provavelmente justificando o fato. Este resultado também pode ter explicação na diferença populacional dos municípios compreendidos no trecho em questão, que a partir de ponto D passam a ser menores. Analisando-se as Figuras 08, 09, 10, 11 e 12, pode-se observar que o comportamento da concentração de nitrogênio amoniacal em relação à vazão, nos pontos de

coleta, mantiveram-se dentro de uma regularidade. Com base nos valores das concentrações do nitrogênio amoniacal, determinou-se a concentração de amônia livre na água, usando-se as equações 01 e 02 que estão em função da temperatura e pH da água. Os valores encontrados para a amônia livre variaram de 0,00008 a 0,00165 mg L⁻¹. Estes valores estão bem abaixo do valor máximo permitido para águas de classe 2. Segundo a resolução do CONAMA nº 20, o teor máximo de amônia não ionizável que é de 0,02 mg L⁻¹.

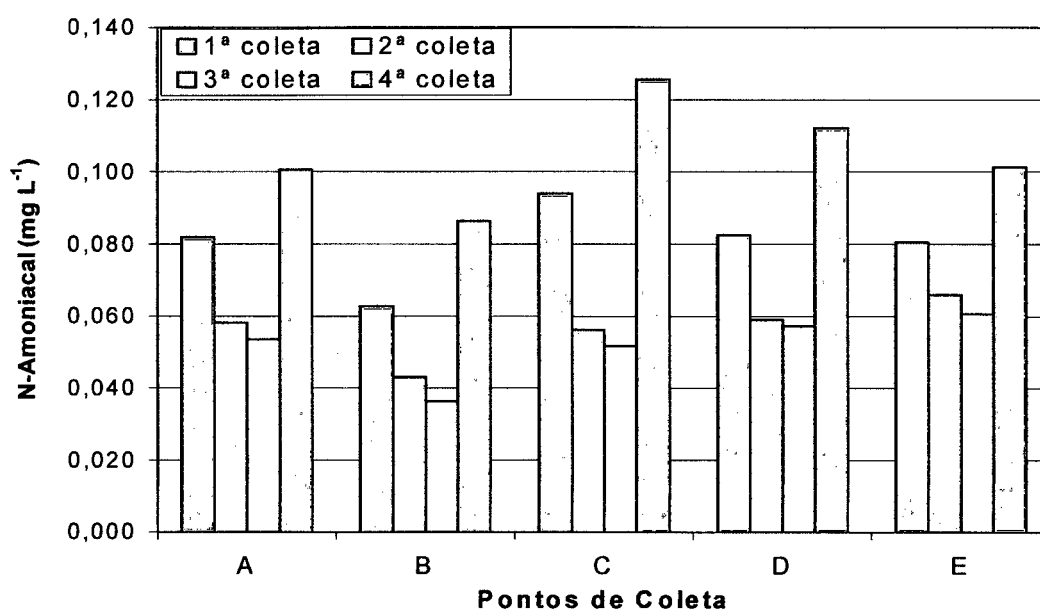


Figura 07: Concentração de nitrogênio amônia (N-NH₃+ N-NH₄⁺) dissolvido nas águas do Rio Itajaí-Açu.

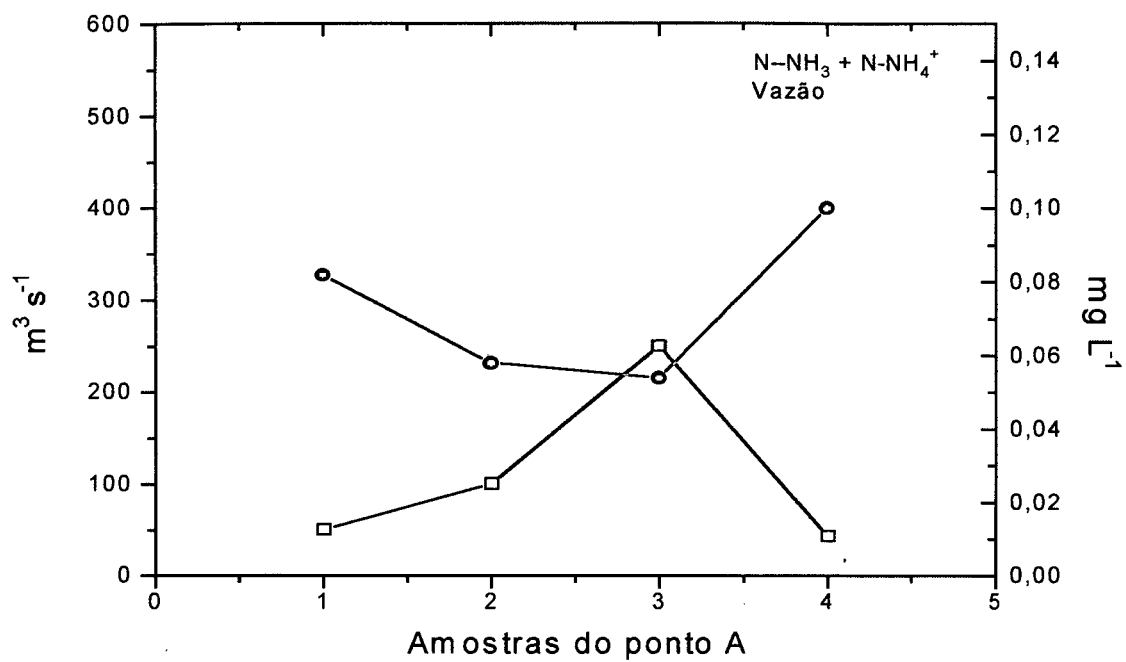


Figura 08: Gráfico da concentração ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) versus vazão no ponto A

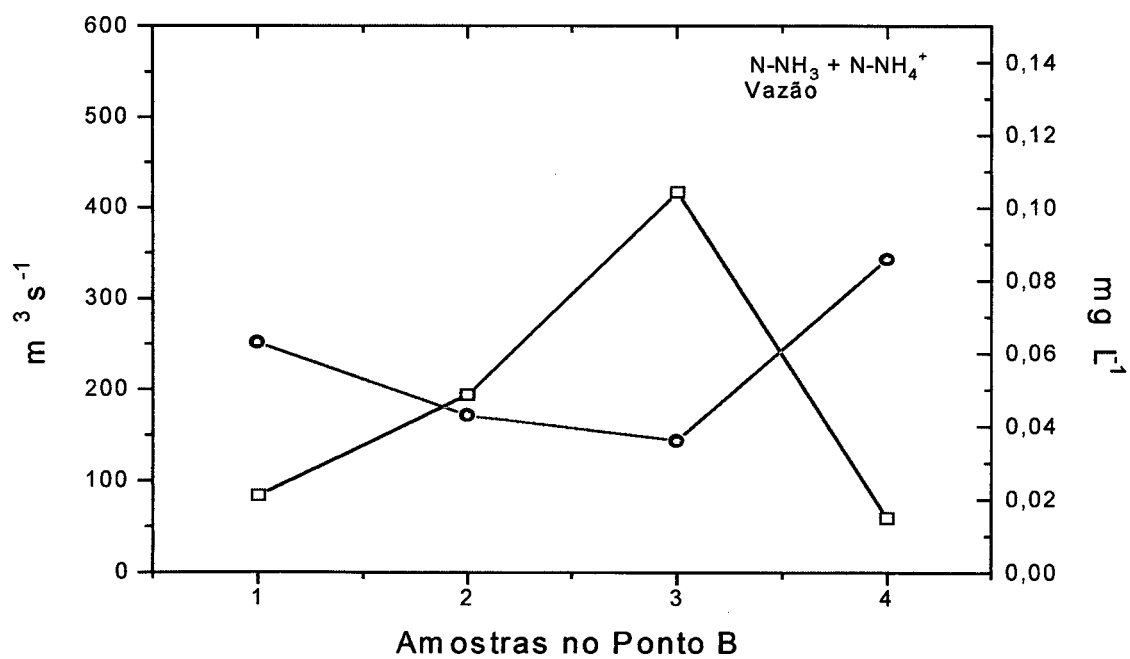


Figura 09: Gráfico da concentração ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) versus vazão no ponto B

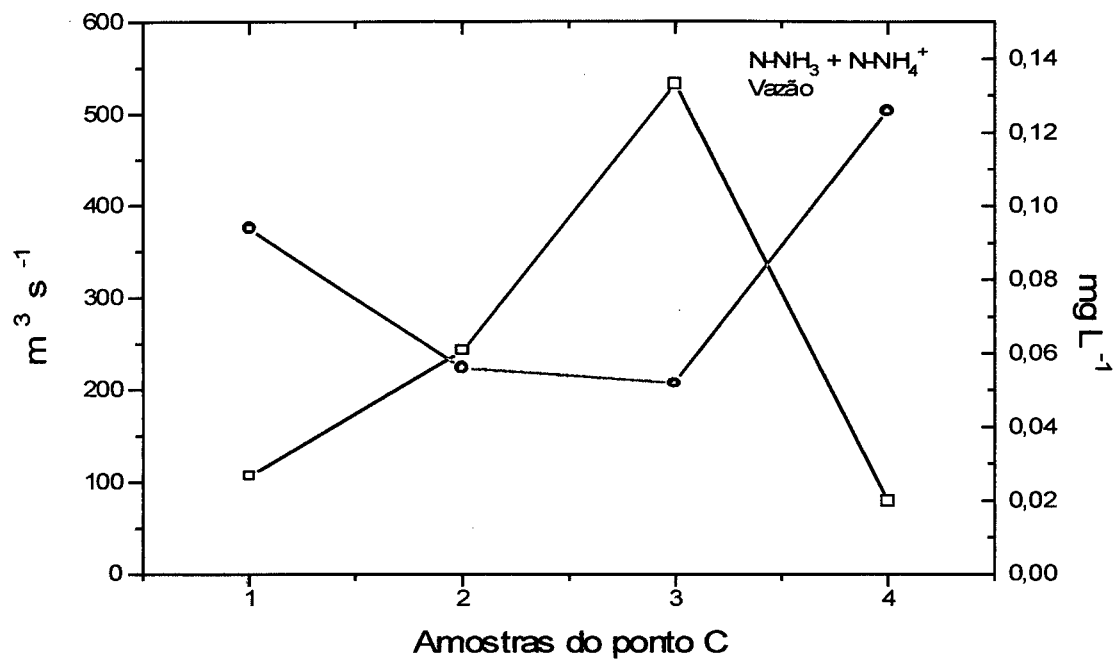


Figura 10: Gráfico da Concentração ($NH_3+NH_4^+$) versus a vazão no ponto C

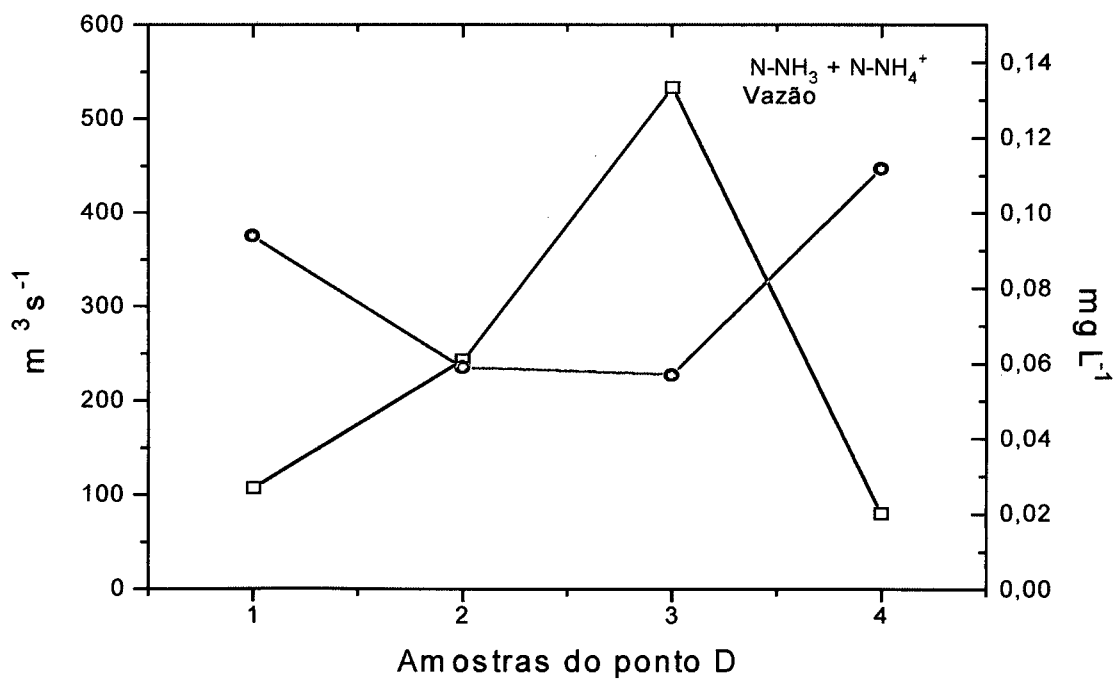


Figura 11: Gráfico da concentração ($NH_3+NH_4^+$) versus a vazão no ponto D

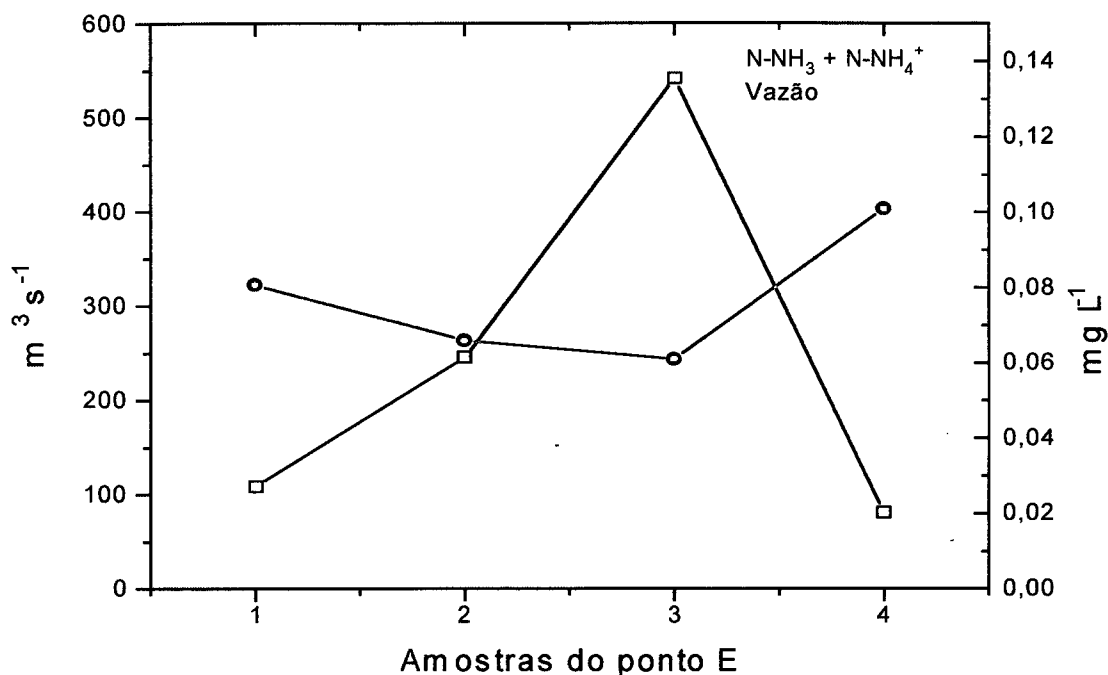


Figura 12: Gráfico da concentração ($\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$) versus a vazão no ponto E

5.2 NITRITO

Da série nitrogenada, sabe-se que o nitrito é a fase intermediária do processo de oxidação entre o nitrogênio amoniacal e o nitrato, portanto uma fase menos estável.

Nos resultados obtidos para o nitrito, Tabelas 06 a 09 e Figura 13, observou-se que as concentrações encontradas variaram entre 0,018 a 0,048 mg L⁻¹ no período analisado. Estes valores estão bem abaixo do que é permitido pelo CONAMA, para os padrões de qualidade de águas classe 2, que é de 1,0 mg L⁻¹ de N-NO₂⁻. Da mesma forma como foi analisada a relação da concentração nitrato / nitrogênio amoniacal, a Tabela 11 relaciona a concentração nitrogênio amoniacal/nitrito. Nota-se que a razão N-amoniacal/N-nitrito, não apresentou variações acentuadas, indicando que a atividade de nitrificação manteve-se quase por igual ao longo do período analisado. Há contudo um pequeno favorecimento na nitrificação pelas bactérias *nitrosomonas*, quando o rio apresentou sua menor vazão. Porém esta

nitrificação não foi suficientemente intensa a ponto de transformar uma maior quantidade de nitrogênio amoniacal em nitrito. Segundo a literatura em ambientes onde ocorre uma maior quantidade de oxigênio dissolvido, a concentração de N-nitrito diminui, é o caso observado no trecho entre os pontos A e B. Isto ficou comprovado na diminuição da concentração ocorrida no ponto B, em todas as coletas.

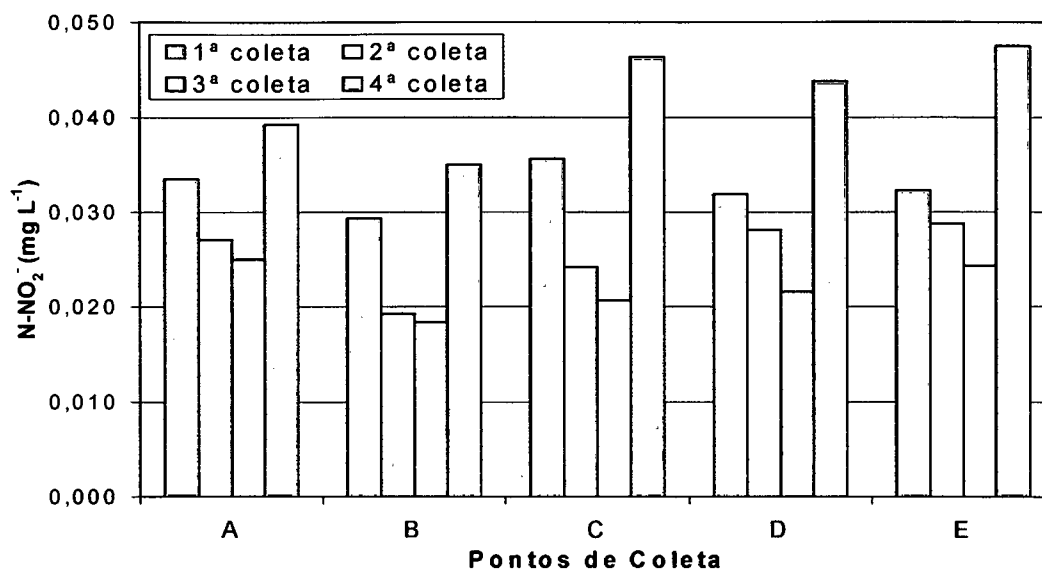


Figura 13: Concentração de nitrogênio nitrito (N-NO_2^-), dissolvido nas água do rio Itajaí-Açu.

Tabela 11: Razão entre as concentrações de nitrogênio amoniacal e nitrogênio-nitrito

Pontos de Coleta	$\text{NH}_3^*/\text{NO}_2^-$ 1ª coleta	$\text{NH}_3^*/\text{NO}_2^-$ 2ª coleta	$\text{NH}_3^*/\text{NO}_2^-$ 3ª coleta	$\text{NH}_3^*/\text{NO}_2^-$ 4ª coleta
A	2,41	2,15	2,16	2,56
B	2,17	2,26	2,00	2,46
C	2,61	2,33	2,47	2,74
D	2,60	2,11	2,59	2,54
E	2,53	2,27	2,54	2,10

* na forma de nitrogênio amoniacal ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NH}_4^+$)

5.3 NITRATO

Para obtenção dos resultados da concentração de nitrato, anteriormente foi testada a eficiência da coluna de redução, conforme descrito no item 4.8.5. Para a coluna redutora foram obtidos os seguintes valores médios de eficiência, em porcentagem, e seus respectivos desvios padrão: $98,9 \pm 0,64$; $99,3 \pm 0,78$; $99,0 \pm 0,98$ e $99,0 \pm 1,1$, pela ordem, da primeira para a quarta coleta. Estes valores foram usados para corrigir a concentração do nitrato de cada amostra.

Pelos dados apresentados nas tabelas de 06 a 09 e Figura 14, em se considerando os valores absolutos para as concentrações de nitrato, observou-se que quando o rio apresentou sua menor vazão, a quantidade de nitrato foi sempre maior em todos os pontos. Com relação aos períodos de menor vazão, o ponto C apresentou o maior valor. Igual comportamento pode ser observado nos pontos D e E. Isto pode ser consequência da alta concentração de amônia nestes mesmos pontos, demonstrando uma atividade bacteriana, tanto para a formação da amônia como para a formação do nitrato. O indicativo deste resultado pode ser analisado pela relação nitrato/amônia, que foi a menor neste ponto, indicando um maior aporte de nitrogênio amoniacal como também uma maior transformação em nitrato deveria ter aumentado a razão.

Por outro lado, considerando-se o efeito da vazão pode-se afirmar que nos períodos de alta vazão, a quantidade de nitrato em todas as coletas, não variou muito em relação aos períodos de baixa vazão. Isto pode indicar que, além da atividade bacteriana que pode ter sido intensificada, as águas pluviais tenham drenado para o rio, diretamente o nitrato, o qual tem sua origem no uso dos fertilizantes. O indicativo da ocorrência deste comportamento pode ser fundamentado nos valores da razão nitrato/amônia, as quais foram as mais elevadas nos períodos de alta vazão (Tabela 10). A temperatura para a nitrificação segundo Downing (1964), in Branco (1986) e Baker (1994), é a situada entre 6 e 25 °C, embora a faixa ideal esteja entre 20 e 25 °C. A faixa ideal de pH segundo Branco(1994), deve situar-se entre 7,5 e 8,5, não podendo, de qualquer forma ser inferior a 6 ou superior a 10. Considerando os

dados obtidos (Tabelas 06, 07, 08 e 09) pode-se verificar que para o pH os valores encontram-se dentro da faixa, enquanto que para a temperatura a maioria dos valores encontra-se dentro da faixa ideal para a ocorrência da nitrificação.

Os valores encontrados para os teores de nitrogênio-nitrato (N-NO_3^-) entre 0,366 a 0,663 mg L^{-1} (Figura 14) estão bem abaixo dos valores máximos aceitáveis, estabelecidos pelo resolução nº 20 do CONAMA, para os padrões de qualidade das águas classe 2, que é de 10 mg L^{-1} de N-NO_3^- ou 45 mg L^{-1} de NO_3^- , respectivamente.

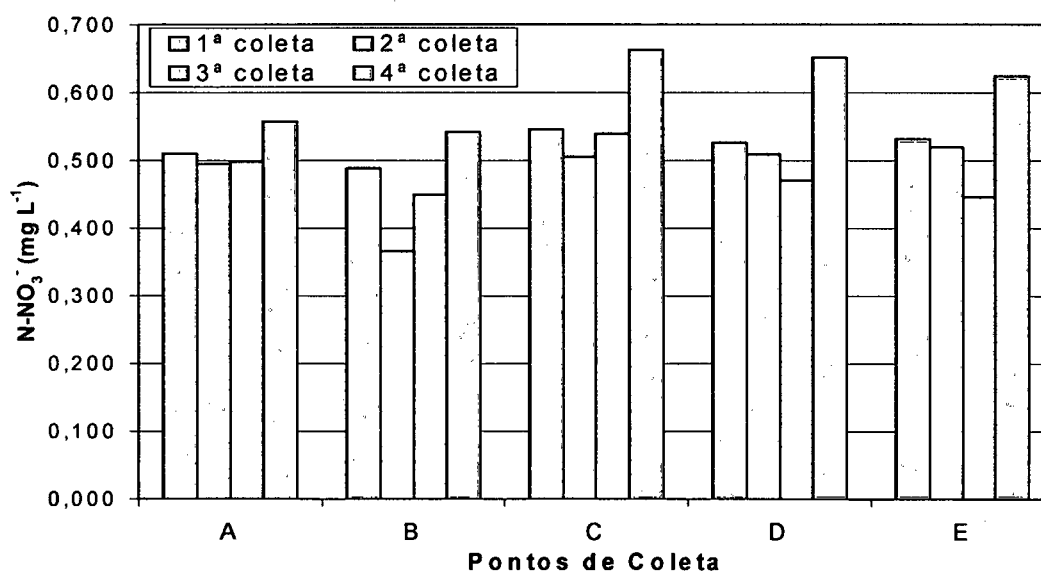


Figura 14: Concentração nitrogênio-Nitrato (N-NO_3^{1-}), dissolvido nas águas do rio Itajaí-Açu.

5.4 Fósforo

Observou-se pelos resultados obtidos, Tabelas 06 a 09 e Figura 15, que de uma forma geral a concentração de P-PO_4^{3-} dissolvido nos períodos de baixa vazão tiveram valores bastante próximos. Entretanto, pode-se observar uma maior concentração, na menor das vazantes, no ponto C, mantendo-se esta alta nos pontos D e E. O fato destacado pode indicar uma maior contribuição de esgotos doméstico e industrial, contendo compostos

fosfatados solúveis, os quais têm sua principal origem nos detergentes, galvanoplastia e alimentos industrializados.

Nos períodos de maior vazão, a variabilidade dos valores encontrados para o fósforo dissolvido, foi maior se comparada com os períodos de menor vazão. Pode-se observar que, a exemplo do ocorrido na baixa vazão, os valores obtidos para as concentrações de fósforo dissolvido, a partir do ponto C tiveram um aumento. Observou-se que as concentrações de P-PO_4^{3-} dissolvido foram elevadas, apesar do efeito da diluição. Isto vem confirmar que além da contribuição dos esgotos domésticos e industriais, há um aporte de compostos fosfatados oriundos de lugares mais afastados drenados pelas águas das chuvas que antecederam os dias da coleta. A agitação das águas pode ter proporcionado a solubilização de maior quantidade de material fosfatado o qual estava adsorvido com a matéria orgânica.

Os resultados para P-PO_4^{3-} dissolvido, nas águas do rio Itajaí-Açu, os quais podem ser comprovados nas Tabelas 06 a 09 e Figura 15, apresentaram concentração mais elevadas do que o estabelecido para os níveis de qualidade da água, na maioria dos pontos de coleta. A resolução do CONAMA nº 020/86, estabelece como padrão de qualidade para as águas de classe 2 uma concentração de $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ de P-PO_4^{3-} total.

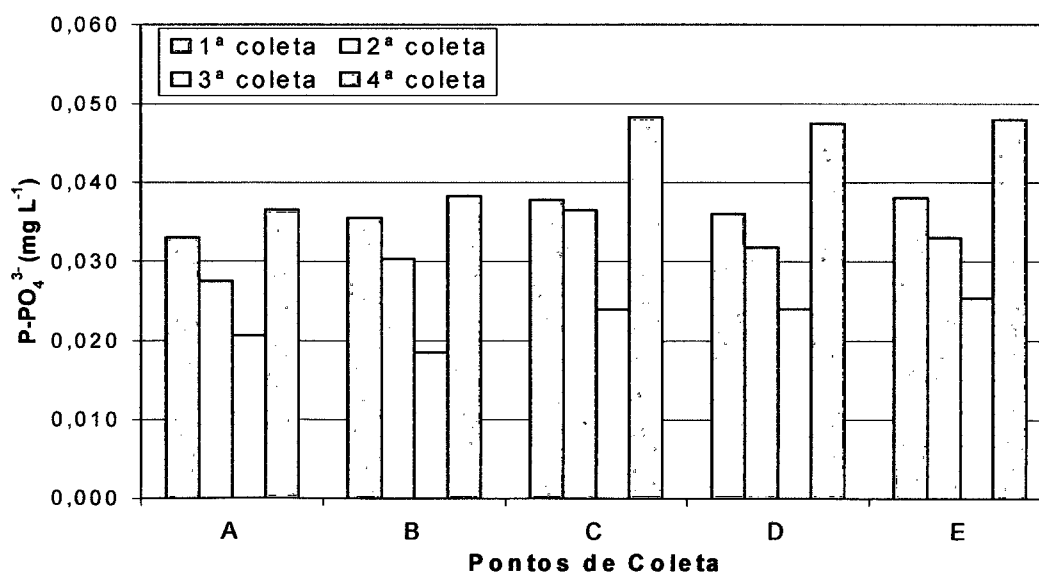


Figura 15: Concentração de P-PO_4^{3-} dissolvido nas águas do rio Itajaí- Açu

6.0 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi possível realizar um levantamento com relação a quantidade de nutrientes (nitrogênio e fósforo) dissolvidos, presentes nas águas do rio Itajaí-Açu, no trecho compreendido entre as cidades de Rio do Sul e Ilhota. Além disso buscou-se relacionar as possíveis fontes destes nutrientes. Estudando-se os teores encontrados para o nitrogênio-amoniacoal, verificou-se que em todas as coletas a concentração de nitrogênio amoniacoal diminuiu no ponto B em relação ao ponto A, tendo como prováveis causas a oxidação da amônia e a diluição em função do efeito da vazão. Podendo-se concluir que neste trecho o aporte de material nitrogenado não foi elevado. Observou-se ainda que a concentração no ponto C sempre foi maior do que a concentração no ponto B. Conclui-se que o aporte de material nitrogenado foi mais elevado, apesar do efeito da diluição. Outra constatação feita é a de que nos períodos de baixa vazão as concentrações de nitrogênio amoniacoal nos pontos D e E diminuíram em relação ao ponto C, enquanto que nos períodos de alta vazão aumentaram. Conclui-se portanto que nos períodos de baixa vazão a diminuição da concentração deve-se ao fato de um menor aporte de material nitrogenado e o provável aumento da atividade bacteriana. Já nos períodos de alta vazão o aporte de material nitrogenado, carregado pelas chuvas foi proporcionalmente maior. Com essa quantidade de nitrogênio amoniacoal encontrado, pelas condições de pH e temperatura da água, a quantidade de amônia livre apresentou teores inferiores ao estabelecido pela legislação do CONAMA, em todas as amostras. Assim, conclui-se que o rio está dentro do estabelecido para uma água de classe 2.

Com relação aos resultados para N-NO_2^- , observou-se um pequeno favorecimento na nitrificação quando o rio apresentou sua menor vazão. Portanto é possível concluir que neste período houve uma maior atividade da bactérias *Nitrossomonas*. Comparando-se as concentrações obtidas com o máximo permitido pelo CONAMA, para águas de classe 2, pode-se concluir também que não há contaminação por N-NO_2^- no trecho analisado.

Quanto ao nitrato, observou-se que nos períodos de menor vazão, obteve-se os maiores valores para a concentração, porém nos períodos de alta vazão as concentrações não foram muito diferentes das da baixa vazão. Com isso pode-se concluir que nos períodos de baixa vazão a fonte principal de N-NO_3^- é a atividade bacteriana (*Nitrobacter*), enquanto que nos períodos de alta, além da atividade bacteriana, a concentração revelou uma drenagem direta de nitrato para o rio. Assim como os resultados obtidos para amônia livre e nitrito, as concentrações de nitrato também estão abaixo do máximo aceitável pela legislação do CONAMA.

Relativamente ao P-PO_4^{3-} dissolvido, pode-se destacar que sua concentração apresentou pequenas variações nos períodos de baixa vazão, concluindo-se que a origem do P-PO_4^{3-} dissolvido é proveniente dos descartes principalmente de detergentes, visto que nos períodos que antecederam essas coletas não ocorreu precipitação pluviométrica. Outro fator é que a partir do ponto C as concentrações foram maiores, onde justamente temos um maior desenvolvimento urbano. A exemplo do ocorrido na baixa vazão, na alta vazão o ponto C também revelou-se como sendo uma das maiores concentrações, confirmando a origem do fósforo dissolvido. Ao se comparar os limites máximos estabelecidos pela legislação do CONAMA, para águas de classe 2, os valores encontrados neste trabalho para P-PO_4^{3-} dissolvido permite-nos concluir que a água do rio não apresenta os padrões aceitáveis de qualidade.

Futuros estudos poderão dar continuidade a este trabalho, tomando como base os resultados obtidos e complementando-os em outros pontos, bem como em sedimentos do rio Itajaí-Açu.

REFERÊNCIAS

- AGUDO, Eduardo Garcia, et al. Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água. São Paulo: CETESB, 1987. 150 p
- BAIRD Colin, Environmental Chemistry. USA: Copyright by W. H. Freeman and Company, 1995. P. 310-311.
- BAKER, Lawrence A . Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs American Chemical Society, Washington, DC 1994, p 227- 233.
- BATALHA, Bem-Hur Luttenback. Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano. São Paulo: CETESB, 1977. P. 73-74
- BAUMGARTEN, Maria da Graça Zepka; ROCHA, Jusseli Maria de Barros; NIENCHESKI, Luiz Felipe Hax. Manual de Análise em Oceanografia Química. Rio Grande do Sul: FURG, 1996. 132 p.
- BENN, F. R. Mc AULIFFE, C.A. Química e poluição. Rio de Janeiro: Ed da Universidade de São Paulo, 1981, 134 p.
- BERNER, Elizabeth, BERNER, Robert A . , Global environment: Water, Air, and geochemical cycles, New Jersey, USA: Prentice Hall, inc. , 1996, p 221-229.
- CARMOUZE, Jean Pierre , O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudos e Análises: São Paulo: Edgard Bluchres Fapesp, 1994. 253 P.
- CLESCERI, S. Lenore ; GREENBERG, e. Arnold; EATON D .Andrew. Standard Method's for the Examination of Water and Wasterwater. 20 th ed 1998.

COMMELL, Desley W. Et all. Basic Concept of Environmental Chemistry. New York: Lewis Publishers, 1997. 505 p

ESTEVEZ, Francisco de Assis. Fundamentos de Limnologia. 2ª ed. Rio de Janeiro. Interciência, 1998.

FATMAGTZ, (Deutsche gesellschaft für Technische Zusammenarbeit) CONAMA Padrões de Qualidade das Águas. Santa Catarina, 1998.

FELLENBERG, Günter. Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1980.

FRESENIUS, W; QUENTIN, K. E.; SCHNEIDER, W. Water Analysis. Vetzlag Berlin Heidelberg, GERMANY, 1988, 543 p.

JASA, Paul; SKIPTON, Sharon; VARNER, Dave; et al. Drinking Water: Nitrate-Nitrogen. Capturado em 12 julho 2000. Online. Disponível na internet <http://www.ainr.unl.edu/PUBS/water/g1279.htm>.

KROSS, B. C, HALLBERG, G. R, CHERRY Holmes K. And JOHNSON J. K, The Nitrate Contamination of Private Well Water in Iowa, an J. Public. Health, 1993.

KUPCHELLA, Charles E.,HYLAND, Margaret C. Environmental Science: Living Within the System of nature, 2. ed. Allyn & Bacon:, 1989. p 391 e 392.

LAFUENTE, José G. Catalán, Química Del água, Madrid; Blume, 1969, p 261 e 355.

LARRY W. Mays. Water Resources Handbook. USA; Printed and bound by R.R. Donnelby & Sons Company, 1996, Chapter Thirty-Three, p 9.17-9.19.

LOERH, Raymond C., Agricultural Waste management, USA , Academic press, inc.(London LTD., 1974, p-403,404.

MANAHAN, Stanley E. Environmental Science and Technology. USA; Lewis Publishers, 1997, 641 p.

MANAHAN, Stanley E. Environmental Chemistry. 6 th ed. USA; Lewis Publishers, 1994, 811 p

MARGALEF, Ramón Limnologia, Omega, Barcelona, 1983, p 855.

NCSU, North Carolina State University (Water Quality Grop), Nitrate-Nitrite. Capturado em 11 de agosto de 1999. Online. Disponível na Internet <Http://h2osparc.wq.edu/info/no3.html>.

PATNAIK, Prodyot. Hand Book of Environmental Analysis, Chemical Pollutants in Air, Water, Soil, and Wastes. New York Publishers, 1997. 584p, p. 179-180.

PETER, Omeill. Environmental Chemistry. 2th ed. London, Chapman & Hall, 1993, 268p

RIVAS, Zulay et al, Nitrogen and Phosphorus in Sediments from Tropical Catatumbo River (Venezuela). Venezuela, 1998.

SANTA CATARINA ,Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Bacia Hidrográfica de Santa Catarina: diagnóstico geral, Florianópolis: Secretaria de recursos Hidricos, 1997. 163p, p 29.

SAWYER, N. Clair & MC. Carty, Perry. Chemistry for Environmental Engineering. 3th ed. London: Mc.Graww-Hill, 1989.

SHELTON, B. Thodere- Ph.D. Interpreting Drinking Water Quality Analysis What do the numbers Mean Capturado em 02/04/00.Online. Disponível na Internet <http://www.Wabus.Com/~gatnerer/interpret.html>.

TRUESDAL, A . H ., JONES, B. I. J. Res. US. Geol. Survey 2 (2),1974 pag 233-248.

ANEXO I

EQUIPAMENTOS



Figura 16: Aparelho de filtração a vácuo

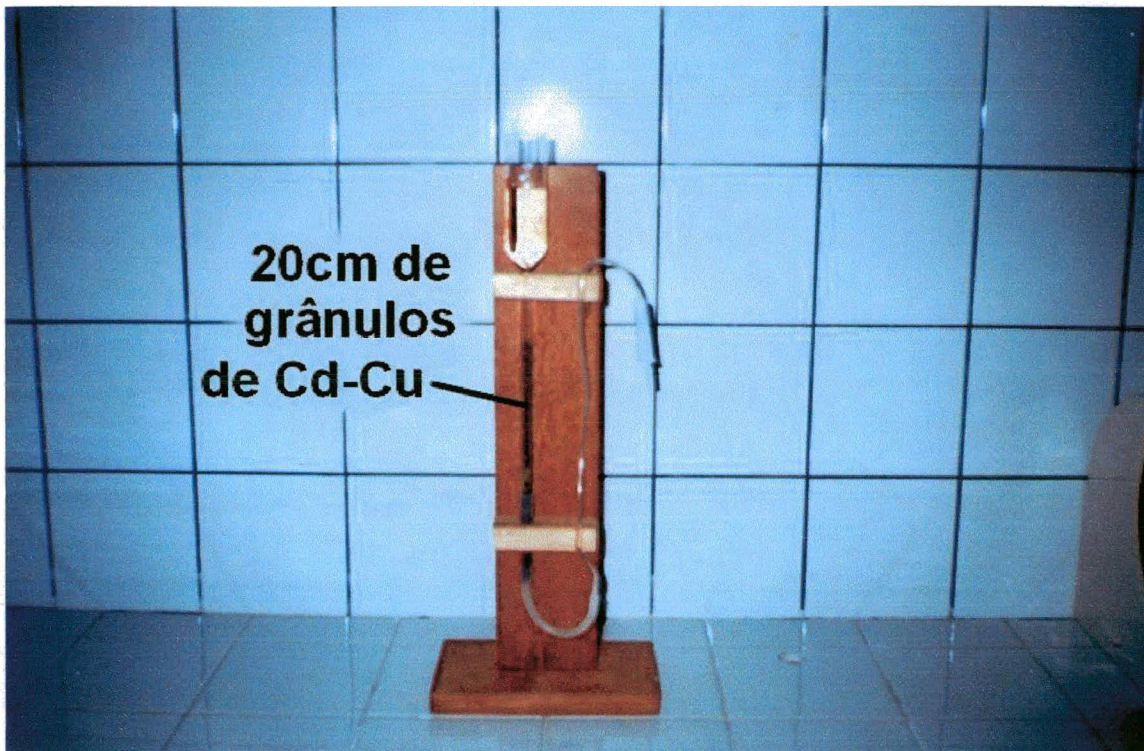


Figura 17: Coluna de Redução usada para reduzir o N-NO_3^{1-} a N-NO_2^{1-}



Figura 18: Garrafa coletora tipo Van Dorn, usada para as coletas das amostras

ANEXO II

PONTOS DE COLETA

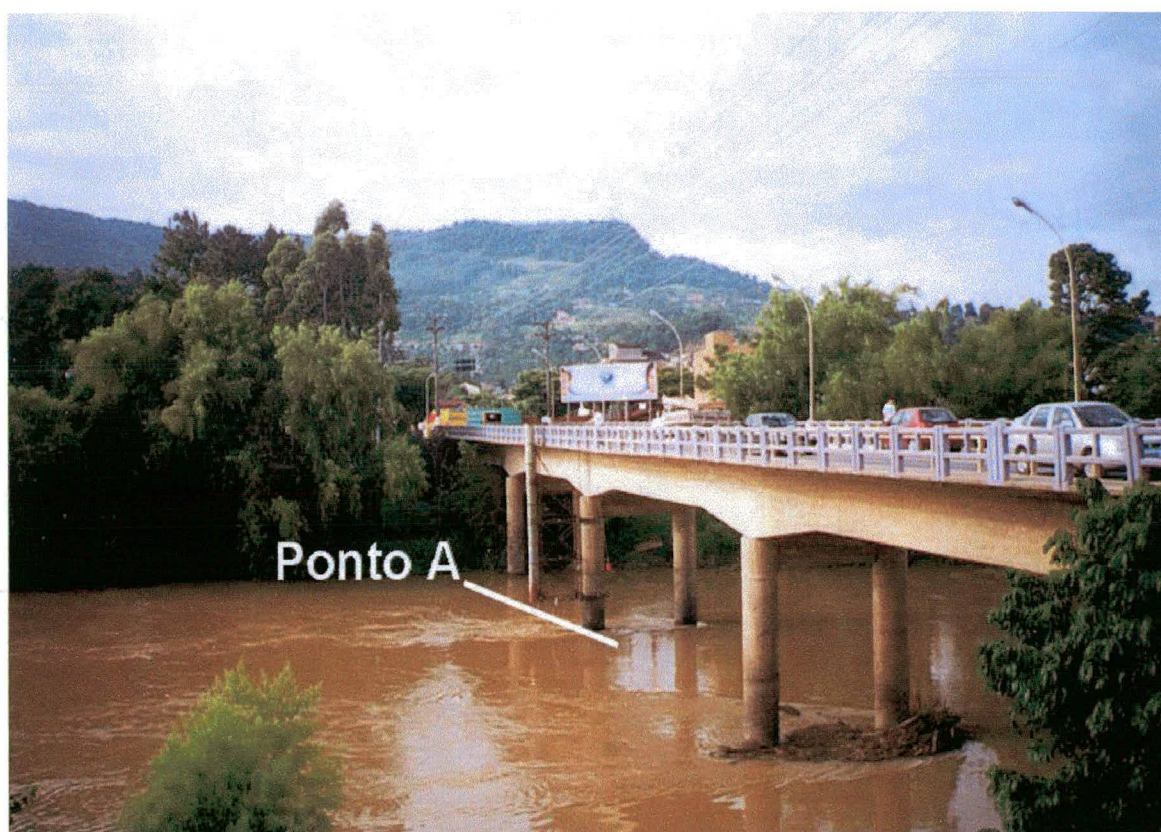


Figura 19: Ponto A de coleta , ponte Mário Andreazza, localizado no Município de Rio do Sul

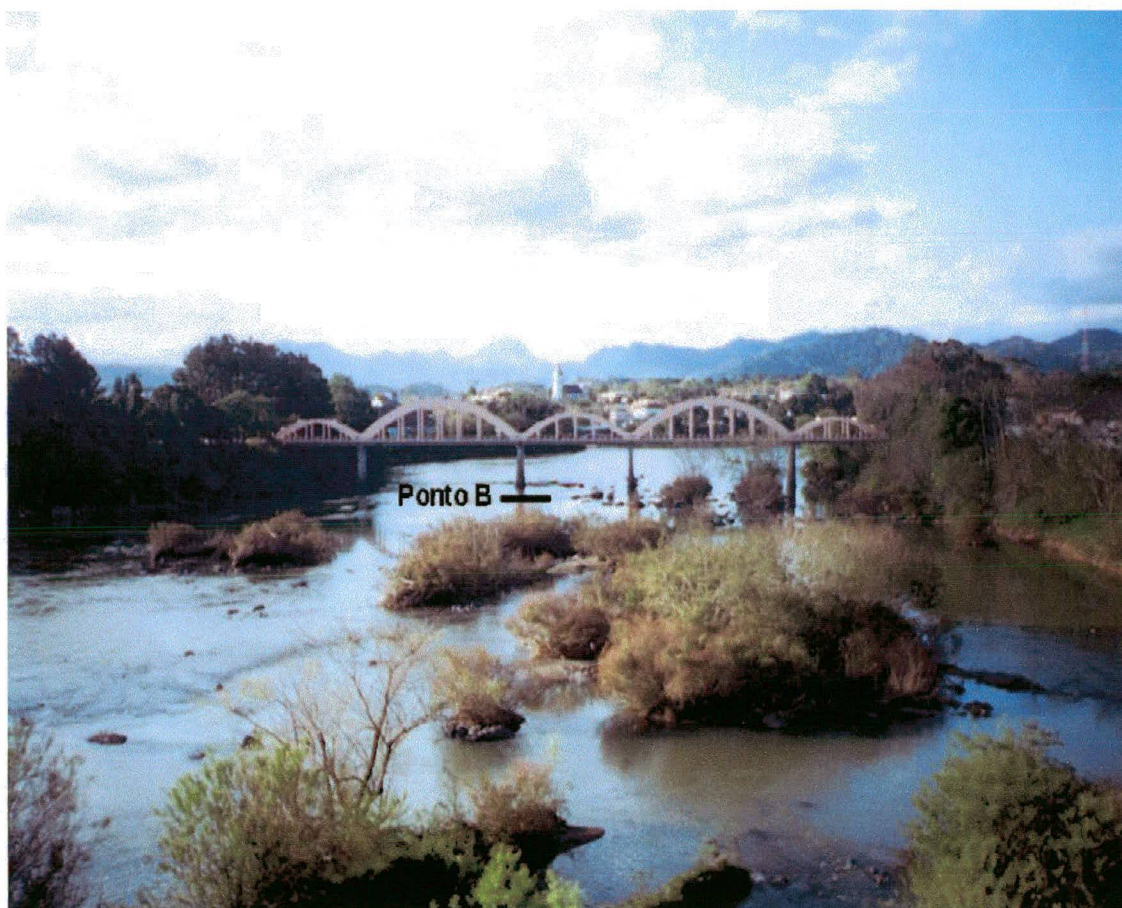


Figura 20: Ponto B de coleta, ponte Emilio Baumgarten, localizado no município de Indaial



Figura 21: Ponto C de coleta, Ponte Eng^o Antônio Vitorino Ávila Filho, localizado no município de Blumenau

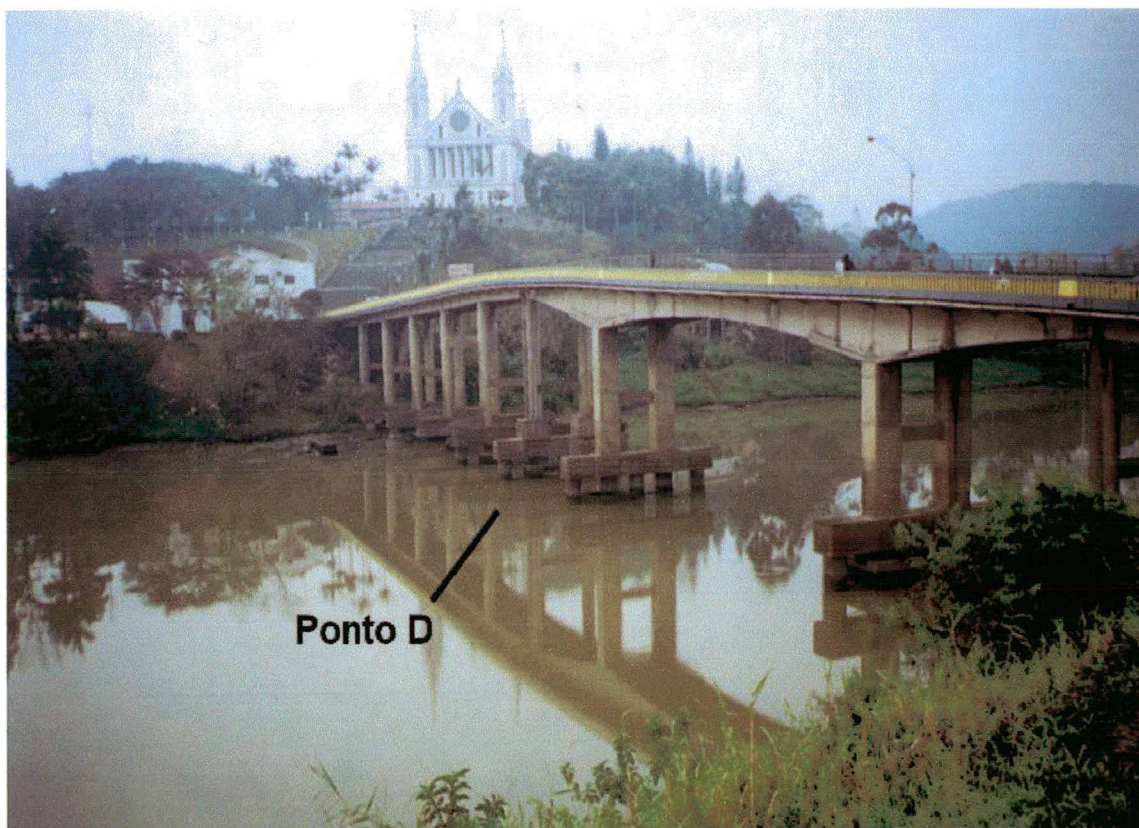


Figura 22: Ponto D de coleta, Ponte Hercílio Decker, localizado no município de Gaspar

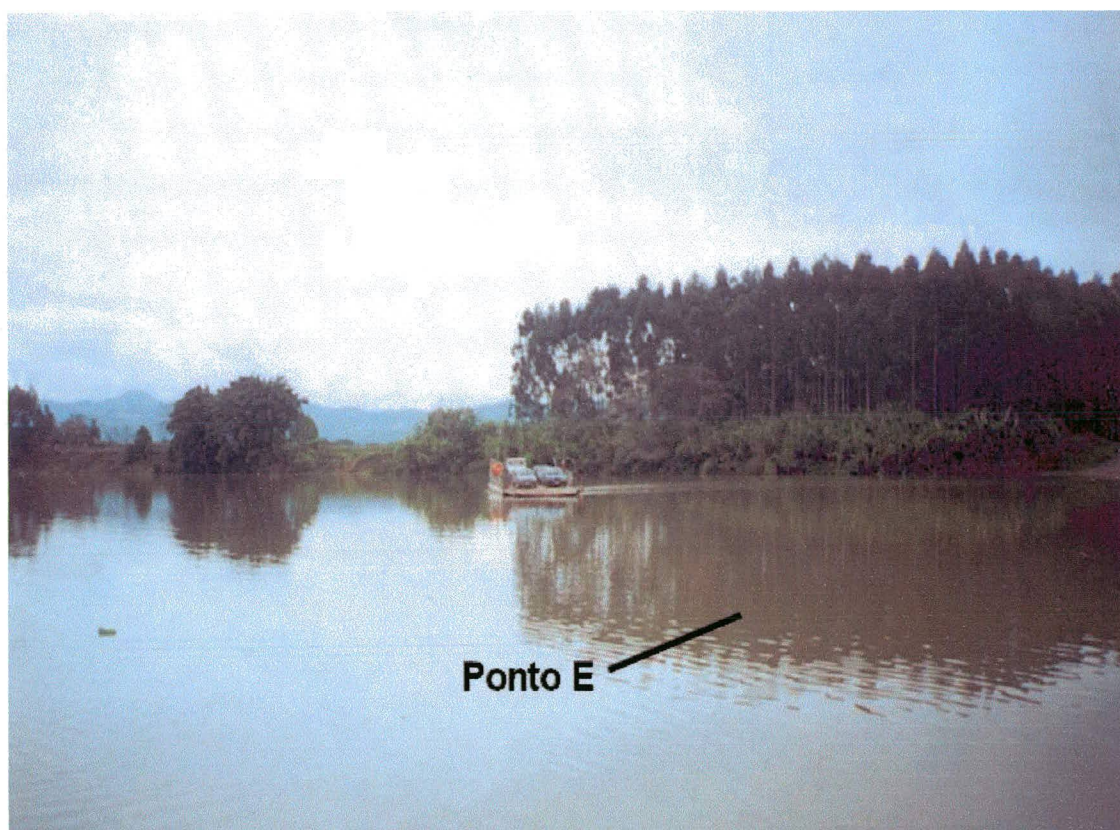


Figura 23: Ponto E de coleta, travessia da balsa, localizado no município de Ilhota