

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIENCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE MEMBRANA SÓLIDA SELETIVA
PARA SULFETO, APLICADOS A DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE
SULFETO EM TANQUES DE CULTIVO DE CAMARÃO**

Ivanise Maria Rizzatti

Florianópolis – Santa Catarina – Brasil

Abril 2007

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE MEMBRANA SÓLIDA SELETIVA
PARA SULFETO, APLICADOS A DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE
SULFETO EM TANQUES DE CULTIVO DE CAMARÃO**

Ivanise Maria Rizzatti

Tese apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Doutor em
Química, área de concentração Química
Analítica.

Curso de Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Dilson R. Zanette

Florianópolis – Santa Catarina – Brasil

Abril 2007

Ivanise Maria Rizzatti

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS DE MEMBRANA SÓLIDA SELETIVA
PARA SULFETO, APLICADOS A DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE
SULFETO EM TANQUES DE CULTIVO DE CAMARÃO**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em Química**
no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, abril de 2007.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Dilson R. Zanette
Orientador

Prof. Dr. Edgard Moreira Ganzarolli
UNICENTRO – Guarapuava

Profa. Dra. Berenice Junkes
CEFET – Florianópolis

Profa. Dra. Haidi A. Fiedler
UFSC – Florianópolis

Prof. Dr. Eduardo Carasek
UFSC – Florianópolis

Prof. Dr. Ivan Gonçalves
UFSC – Florianópolis

Dedico este trabalho...
... aos meus pais Ivo e Maria, e aos
meus irmãos Ilso e Deja, pelos
inestimáveis sentimentos de amor,
carinho e amizade e pelo permanente
incentivo.

Agradecimentos

Em especial, ao Professor Dilson Roque Zanette por sua notável orientação, por todos os ensinamentos transmitidos e, sobretudo, por sua valiosa e inestimável amizade.

Aos Professores do Departamento de Química, em especial, aos professores Ivan Gonçalves de Souza, Haidi Fiedler, Marta Sierra, Luiz Madureira dos Santos e Valfredo De Fávère, pelos indispensáveis conselhos que muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Elpídio do LCM, por ceder gentilmente as larvas de camarão.

Ao professor Tonholo da UFAL, pelo empréstimo do laboratório para os experimentos.

Ao Sr. Tito e ao técnico em química Robson, pela atenção e ajuda durante a coleta e análise das amostras nas fazendas de camarão de Alagoas.

Aos colegas do Laboratório de Estudos Eletroquímicos e Eletroanalíticos – GEPEEA, Ana Karina Timbola, Cristine Durante de Souza, pela amizade e companheirismo durante a realização dos trabalhos experimentais, e em especial ao amigo Rodolfo L. Bortoluzzi, pela ajuda nas coletas e dicas durante a realização do trabalho.

Ao querido Ronaldo Alexandre Leles, pela amizade, carinho, apreço e permanente incentivo.

Aos meus grandes amigos, Gustavo Batista, Carlos Everaldo, Sara Feldmann, Maria Angélica Lucca, Vânia Lima, Tatiane Maranhão, Maryene Camargo, Evandro Sapelli, Norton Manassi, Cristiane de Medeiros, Sílvia Locks, Valquíria Ferreira, Adriana Santana, Rosane Righez, Georgia Costa, Márcia Ventura, Luciano Martins, Alexandre Borges (Xiba), Maurício Serafim, Fabrícia Amorim, Inês R. Z. de Oliveira, Alexandre Parize, Bianca Schweitzer, Juh Vicente, Rúbia Rech, Marcelo Amaral, Adriana, Maria do Carmo e Édna de A. Marciano. Que o mais sincero sentimento de amizade esteja para sempre guardado em nossos corações.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A Deus, por todas as virtudes recebidas.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho descreve a construção de eletrodo de membrana sólida seletivo a íons sulfeto, o seu comportamento frente ao eletrodo comercial e sua aplicação em análise em amostras de tanques de camarão, e está dividido em 6 capítulos.

No capítulo I, encontra-se uma introdução abordando a importância econômica do cultivo de camarões e a posição de destaque nacional do estado de Santa Catarina no cultivo de camarões. Apresenta ainda os problemas ambientais causadas por essa atividade, bem como a necessidade de estudos sobre possíveis impactos gerados no meio ambiente.

Os objetivos são apresentados no capítulo II do presente trabalho.

O capítulo III traz uma revisão geral da literatura, apresentando um pouco da história e evolução da carcinicultura mundial e no Brasil, parâmetros físico-químicos importantes para a qualidade da água, e um resumo da teoria de métodos potenciométricos e eletrodos de membrana, bem como aplicações na determinação de sulfeto.

A parte experimental encontra-se no capítulo IV, dividida em três seções: instrumentação, reagentes e soluções e, por fim, metodologia. Em métodos, estão listados os procedimentos experimentais empregados para a construção dos eletrodos, e a metodologia empregada para a coleta das amostras.

No capítulo V, são apresentados os resultados e discussão divididos em três partes. A primeira parte se refere à avaliação dos eletrodos construídos em laboratório; na segunda, encontram-se os resultados das análises das amostras, e na terceira, os dados referentes aos parâmetros físico-químicos.

No capítulo 6, encontram-se as conclusões gerais e em seguida deste capítulo, as referências e anexos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO I	1
1- INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II.....	5
2.1- Objetivo geral.....	6
2.2- Objetivos Específicos.....	6
CAPÍTULO III	7
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1- Carcinicultura no Brasil	8
3.1.1- O Camarão Branco do Pacífico (<i>Litopenaeus vannamei</i>)	13
3.2- Aspectos legais para o cultivo de camarões marinhos	15
3.3- Qualidade da água e do solo na aqüicultura.....	16
3.3.1- Distribuição biogeoquímica das espécies de enxofre.....	17
3.3.1.1- Gás sulfídrico (H ₂ S) em sistemas aquáticos.....	19
3.3.1.2- Sedimento e Potencial redox	22
3.3.2- Oxigênio Dissolvido (OD)	24
3.3.4- Salinidade	28
3.3.5- Temperatura	29
3.3.6- Amônia.....	29
3.3.6.1- Nitrito e nitrato	32
3.3.7- pH.....	34
3.4- Potenciometria.....	35
3.4.1- Eletrodos de membrana sólida	38
3.4.1.1- Histórico dos eletrodos de membrana sólida.....	39
3.4.1.2- Eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto e suas aplicações	41
CAPÍTULO IV	46
4- PARTE EXPERIMENTAL.....	47
4.1- Instrumentação	47
4.2- Reagentes e soluções.....	47
4.3- Metodologia	48
4.3.1- Metodologia de Laboratório.....	48
4.3.1.1- Construção dos eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto	48
4.3.1.1.1- Sensor baseado na mistura de brometo de prata e sulfeto de prata.....	48
4.3.1.1.2- Sensor baseado na mistura de iodeto de prata e sulfeto de prata (ref)	49
4.3.1.1.3- Construção dos discos de membrana e dos eletrodos	49
4.3.1.1.4 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e Limite Prático de Detecção (LPD)	50
4.3.1.2- Montagem dos aquários	51
4.3.2.- Metodologia de Campo	52
4.3.2.1- Área de Estudo	52
4.3.2.2- Coleta e análise das amostras	56

CAPÍTULO V	57
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1- Avaliação dos eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto	58
5.1.1- Curvas de calibração para os eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto	58
Eletrodos	60
5.1.2 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e Limite Prático de	
Detecção (LPD)	60
Eletrodos	61
5.1.3- Estudo de interferentes sobre os eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto	
61	
5.2- Aplicação dos eletrodos em amostras ambientais	69
5.2.1- Amostras provenientes de mangue	69
5.2.2- Aplicação dos eletrodos no monitoramento de sulfeto em fazendas de cultivo de	
camarão	71
5.2.3- Aplicação dos eletrodos no monitoramento de sulfeto nos aquários	75
5.3- Parâmetros físico-químicos	77
CAPÍTULO VI	81
6- CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Evolução da produção mundial de camarões marinhos. Fonte ABCC, 2002.9	9
Figura 02: Evolução da produção de camarões marinhos no Brasil desde 1997. Fonte: ABCC, 2002.10	10
Figura 03: Produção de camarões marinhos no Brasil. Fonte: ABCC,2002.10	10
Figura 04: Vista aérea da Fazenda Yakult S/A no município de Barra Velha/SC.11	11
Figura 05: Produção de camarão no Estado de Santa Catarina (1992 – 2000).12	12
Figura 06: Lesões características do WSSV em camarão.13	13
Figura 07: Anatomia externa do camarão. 1 - rostró, 2 - carapaça, 3 - segmentos abdominais, 4 - telso, 5 - urópodo, 6 - antena flagelo, 7 - pleópodos, 8 - pereópodos, 9 - olhos, 10 - antênula. 14	14
Figura 08: Anatomia interna do camarão. 1 - sistema digestivo, 2 - hepatopâncreas, 3 - intestino, 4 - musculatura abdominal, 5 - brânquias, 6 - boca.15	15
Figura 09: Esquema representativo do ciclo biogeoquímico do enxofre.18	18
Figura 10: Diagrama de equilíbrio para o sistema H_2S . Composição do equilíbrio: 1 – $pH = pHS^- = 5,3$; $pH_2S = 3,5$; $pS^{2-} = 12,3$. 2 – $pH = 8,7$; $pH_2S = 5,3$; $pS^{2-} = 7,5$; $pHS^- = 3,5$. 3 – $pH = 10,5$; $pS^{2-} = 5,8$; $pH_2S = 7$; $pHS^- = 3,5$20	20
Figura 11: Principais fontes de ganho e perda de oxigênio em tanques de cultivo.24	24
Figura 12: Esquema ilustrativo do ciclo do nitrogênio.29	29
Figura 13: Esquema usual de construção de eletrodos de membrana sólida seletivos a íons; (A) - disco prensado ou monocristal com contato sólido. (B) - disco prensado ou monocristal com eletrodo de referência interna; sendo: (1) - membrana, (2) – cabo coaxial, (3) - eletrodo de referência interna, (4) - solução de referência interna.41	41
Figura 14: Eletrodos de membrana seletiva para sulfeto: (A) $AgBr/Ag_2S$ (2:1) com solução interna; (B) $AgBr/Ag_2S$ (1:1); (C) $AgBr/Ag_2S$ (1:2) e (D) AgI/Ag_2S (1:1).51	51
Figura 15: Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e Limite Prático de Detecção (LPD). 52	52

Figura 16: Aquários montados no Lab. 310 – GEPEEA/UFSC, contendo 8 larvas (B) e 9 larvas (A e C) de camarão <i>L. vannamei</i>	53
Figura 17: Localização geográfica da Fazenda A em Barra de Santo Antônio/AL e da Fazenda B, em Coruripe/AL.	55
Figura 18: Localização geográfica da Fazenda Coopersanta em Laguna/SC.	56
Figura 19: Curva de calibração para os eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto construídos em laboratório e para eletrodo comercial Cole Parmer 27504-28, sem o controle da força iônica.	59
Figura 20: Curva de calibração para os eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto construídos em laboratório e para eletrodo comercial Cole Parmer 27504-28, em meio de KNO_3 10^{-1} mol L^{-1}	60
Figura 21: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28 em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L^{-1} de sulfeto, com interferente cloreto nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} , a 25 °C.	63
Figura 22: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28 em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L^{-1} de sulfeto, com interferente brometo nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} , a 25 °C.	63
Figura 23: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28 em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L^{-1} de sulfeto, com interferente iodeto nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} , a 25 °C.	64
Figura 24: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28 em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L^{-1} de sulfeto, com interferente nitrato nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} , a 25 °C.	64
Figura 25: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28 em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L^{-1} de sulfeto, com interferente sulfato nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} , a 25 °C.	65
Figura 26: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28 em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L^{-1} de sulfeto, com interferente cianeto nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L^{-1} , a 25 °C.	65

Figura 27: Curvas obtidas com o eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente cloreto nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	66
Figura 28: Curvas obtidas com o eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente brometo nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	67
Figura 29: Curvas obtidas com o eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente iodeto nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	67
Figura 30: Curvas obtidas com o eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente nitrato nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	68
Figura 31: Curvas obtidas com o eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente sulfato nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	68
Figura 32: Curvas obtidas com o eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente cianeto nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	69
Figura 33: Curvas obtidas com o eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1) em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente cloreto nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	69
Figura 34: Curvas obtidas com o eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1) em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente brometo nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	70
Figura 35: Curvas obtidas com o eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1) em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente iodeto nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	70
Figura 36: Curvas obtidas com o eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1) em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente nitrato nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	71

Figura 37: Curvas obtidas com o eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1) em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente sulfato nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	71
Figura 38: Curvas obtidas com o eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1) em soluções de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de sulfeto, com interferente cianeto nas concentrações 10 ⁻⁴ , 10 ⁻³ e 10 ⁻² mol L ⁻¹ , a 25 °C.	72
Figura 39: Locais de coleta das amostras provenientes de uma saída de esgoto em frente ao terminal de Integração do Bairro Trindade (A1) e próximo a saída de esgoto da mesma região (A2), no Mangue do Itacorubi, Florianópolis/SC.	74
Figura 40: Curva do potencial em função do logaritmo da concentração de sulfeto para a amostra coletada próximo a saída de esgoto (A1) e na saída de esgoto (A2) no mangue do Itacorubi, em frente ao terminal de integração da Trindade (TITRIN), utilizando eletrodo 0,30 g AgBr/Ag ₂ S (2:1) solução interna.	75
Figura 41: Curva de calibração para eletrodo 0,30 g AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna, em água do mar com salinidade 28‰, a 25 °C.	76
Figura 42: Curva de calibração para eletrodo 0,30 g AgI/Ag ₂ S (1:1), em água do mar com salinidade 28‰, a 25 °C.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Classificação para o camarão branco do Pacífico (<i>Litopenaeus vannamei</i>).	14
Tabela 02: Estágios larvais do camarão (<i>Litopenaeus vannamei</i>).	15
Tabela 03: Porcentagem de gás sulfídrico dissolvido em água, em diferentes temperaturas e pH.	20
Tabela 04: Solubilidade do oxigênio (mg L^{-1}) em água doce e água de mar.	25
Tabela 05: Solubilidade do oxigênio (mg L^{-1}) em diferentes temperaturas e salinidades.	25
Tabela 06: Valores de concentração letal (LC_{50}) de amônia, em mg L^{-1} , para juvenis do camarão branco do Pacífico, <i>Litopenaeus vannamei</i> , em diferentes salinidades (‰) e tempos de exposição.	30
Tabela 07: Valores de concentração letal (LC_{50}) de nitrito, em mg L^{-1} , para juvenis do camarão branco do Pacífico, <i>Litopenaeus vannamei</i> , em diferentes salinidades (‰) e tempos de exposição.	31
Tabela 08: Valores de concentração letal (LC_{50}) de nitrato, em mg L^{-1} , para juvenis de <i>Penaeus monodon</i> , em diferentes salinidades (‰) e tempos de exposição.	32
Tabela 09: Valores de coeficiente angular (B), de correlação (r) e a resposta linear (RL) obtidos para a curva de calibração na ausência e presença de eletrólito.	61
Tabela 10: Valores de Limite inferior de resposta linear (LIRL) e limite inferior de detecção (LPD), em mol L^{-1} , para os eletrodos construídos em laboratório e para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C.	62
Tabela 11: Valores de sulfeto, mol L^{-1} , para amostra coletada próximo a saída de esgoto (A1) e na saída de esgoto (A2) no mangue do Itacorubi, em frente ao terminal de integração da Trindade (TITRIN), utilizando eletrodo comercial, eletrodo 0,30 g AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna e eletrodo 0,30 g AgI/Ag ₂ S (1:1).	75
Tabela 12: Valores de sulfeto, em mol L^{-1} , obtidos através da curva de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna e	

eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda A. Coletas realizadas entre 04/11/05 a 10/12/2005.	78
Tabela 13: Valores de sulfeto, em mol L ⁻¹ , obtidos através da curva de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda B. Coletas realizadas entre 04/11/05 a 10/12/2005.	79
Tabela 14: Valores de sulfeto, em mol L ⁻¹ , obtidos através da curva de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda Coopersanta. Coletas realizadas entre os meses de janeiro a maio/2004.	79
Tabela 15: Valores de sulfeto, em mol L ⁻¹ , obtidos através da curva de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, AgBr/Ag ₂ S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag ₂ S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda Coopersanta. Coletas realizadas entre os meses de janeiro a maio/2004.	81
Tabela 16: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos tanques de cultivo para a Fazenda A/AL.	82
Tabela 17: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos tanques de cultivo para a Fazenda B/AL.	83
Tabela 18: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos tanques de cultivo para a Fazenda Coopersanta/SC.	83
Tabela 19: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos aquários.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABCC – Associação Brasileira de Criadores de Camarão
- ASS (Acid Sulphate Soils) – Solos sulfato ácido
- ATP – Adenosina Trifosfática
- CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- ddp – Diferença de potencial
- E – Potencial da célula, nas condições experimentais
- E° – Potencial padrão
- EPAGRI – Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A.
- F – Constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$)
- fem – Força eletromotriz
- ISE (Ion Selective Electrode) – Eletrodo seletivo a íons
- LIRL – Limite Inferior de Resposta Linear
- LC₅₀ (Lethal Concentration 50) – concentração em que uma substância é capaz de matar 50% de uma população de organismos submetidos a provas de toxicidade experimental.
- LPD – Limite Prático de Detecção
- OD – Oxigênio Dissolvido
- pE – Potencial redox
- PET – Poli tereftalato de etila
- PL₃₀ – Pós-larvas com 30 dias de vida
- PVC – Cloreto de polivinil
- RL – Resposta Linear
- UFC – Unidades formadoras de colônias
- WSSV (*White Spot Syndrome Virus*) – Vírus da Mancha Branca

RESUMO

O comportamento dos eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto, baseados em misturas de sais de prata insolúveis, construídos em laboratório, foi estudado e comparado com eletrodo comercial. Dentre os eletrodos para sulfeto que foram construídos, o eletrodo $\text{AgBr/Ag}_2\text{S}$ (2:1) com solução interna e eletrodo $\text{AgI/Ag}_2\text{S}$ (1:1) apresentaram os melhores valores para faixa linear, limite inferior de resposta linear (LIRL) e limite prático de detecção (LPD). Em seguida, utilizou-se esses eletrodos para monitorar a formação de sulfeto em tanques de cultivo de camarão em fazendas de carcinicultura, e em aquários montados em laboratório. Os resultados apresentados pelos eletrodos construídos foram comparados com os obtidos pelo eletrodo comercial, observando-se concordância entre os valores, evidenciando que os eletrodos construídos podem ser utilizados no monitoramento da concentração de sulfeto em fazendas de cultivo de camarões marinhos. Dentre as fazendas analisadas, a da região de Laguna foi a que apresentou maior concentração de sulfeto durante o cultivo, apresentando valores maiores que os recomendados pelo CONAMA (Resolução CONAMA número 357/2005).

ABSTRACT

The behavior of the solid state electrode selective to sulphide, based on insolubles mixtures of silver salts, constructed in laboratory, was studied and compared with the commercial electrode. Among the electrodes selective to sulphide that had been constructed, the electrode AgBr/Ag₂S (2:1) inner solution and the electrode AgI/Ag₂S (1:1) presented better values to linear band and the limit inferior of linear reply (LIRL) and practical limit of detention (LPD). These electrodes were used to monitor the formation of sulphide in farms of shrimp and aquariums mounted in laboratory. The results presented for the laboratory made electrodes were compared with the gotten ones for the commercial electrode, observing agreement between the values, evidencing that the laboratory made electrodes can be used in the monitorament of the concentration of sulphide in farms of culture of marine shrimps farms. Among the farms studied, those from region of Laguna than the others, with sulphide concentration over that recommended for the CONAMA.

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

No dia em que a criação de camarões marinhos virou tema de pesquisas, a sua produtividade aumentou e a paisagem costeira e paradisíaca de muitos países sofreu transformações. Ao mesmo tempo em que gera debates sobre sustentabilidade e impacto ambiental nos manguezais, a atividade gera empregos e renda para pescadores artesanais prejudicados com a escassez dos estoques naturais de camarão marinho.¹ Dados da Associação Brasileira dos Criadores de Camarão (ABCC) mostram que dos 8,5 mil km de litoral, o país ocupa apenas 8,5 mil hectares (85 km²) com o cultivo. Comparada a países vizinhos, esta ocupação é irrisória: o Equador com uma extensão similar ao Ceará possui mais de 160 mil hectares de cultivo; e Honduras com 200 km de litoral, já chega a 12 mil hectares. Por seu potencial, a atividade no Brasil está em franca expansão, o que levou o ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento a elaborar o Programa de Apoio ao Desenvolvimento do Cultivo do Camarão Marinho que resultou, entre outras ações, na publicação da Plataforma tecnológica do camarão marinho cultivado, financiado pelo CNPq. Esta plataforma pretende nortear ações científicas e tecnológicas dos órgãos governamentais com as iniciativas privadas a fim de transformar o País em um dos maiores produtores mundiais de camarões marinhos cultivados.¹

A importância econômica dos viveiros de camarões marinhos é cada vez maior em muitos países costeiros subdesenvolvidos. Para um país tropical se tornar um produtor é preciso que as condições ambientais dos ecossistemas estuarinos sejam propícias. No Brasil, ao norte do Maranhão e ao sul da Bahia há condições excelentes para a implantação e desenvolvimento de camarões confinados.

A maricultura constitui atualmente um dos setores produtivos mais dinâmicos do estado de Santa Catarina. O cultivo de mexilhões, por exemplo, foi introduzido em 1989 com base nas pesquisas experimentais realizadas pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e pela Associação de Crédito e Assistência Pesqueira de Santa Catarina (ACARPESC, atualmente EPAGRI S/A).² A espécie cultivada – *Perna perna* - na safra de 2001, ultrapassou 12.000 toneladas.³ Da mesma forma vêm se intensificando rapidamente as atividades de ostreicultura, através do cultivo da ostra-do-pacífico (*Crassostrea gigas*), utilizando-se para tanto sementes produzidas no Laboratório de Cultivo de Moluscos Marinhos da UFSC. Esta espécie de ostra passou a ser muito utilizada no Brasil em função

do seu rápido crescimento, ressaltando que a sua expansão mais representativa ocorreu no período 1999/2000.³ Em 2004, o estado era considerado o maior produtor de organismos aquáticos cultivados do país, com mais de 90% da produção nacional de ostras, sendo que 83,3% foram provenientes da região da grande Florianópolis, 93% da produção de mexilhões e ocupava a 5ª posição na produção nacional de camarões marinhos.^{3,4}

Todavia, apesar do inegável potencial sócio-econômico contido nestas experiências, o atual padrão de desenvolvimento acelerado e intensivo das práticas de maricultura no Estado não está isento de riscos. Possíveis impactos destrutivos do ponto de vista da pesquisa sócio-ambiental incluem, entre outros, distúrbios das comunidades naturais de fitoplâncton, deposição de matéria orgânica no fundo das áreas de cultivo, contaminação genética de estoques selvagens, introdução de espécies que competem com as já existentes e disseminam doenças nos estoques naturais e, finalmente, ameaças à saúde pública pelo fato dos cultivos serem realizados na ausência de um sistema realmente eficaz de monitoramento da qualidade das águas e dos produtos cultivados.⁵ Este último aspecto tem sido colocado em primeiro plano nos debates sobre políticas de fomento às atividades de maricultura no Estado, onde começa a ser melhor percebida a magnitude dos riscos gerados pela presença de metais e semi-metais, substâncias químicas e bactérias.^{5,6}

A aqüicultura pode chegar a representar, em determinados casos, um sério fator de poluição do meio ambiente. Uma das conseqüências do acúmulo de matéria orgânica no fundo dos tanques de cultivo, e da condição anaeróbia por ela provocada, é o surgimento do gás sulfídrico, que mesmo em pequenas concentrações é extremamente letal aos organismos aquáticos e conseqüentemente à aqüicultura comercial.⁷ Dependendo do pH do meio, o ácido sulfídrico (H_2S) pode se dissociar formando hidrogenossulfeto (HS^-) e sulfeto (S^{2-}) no ambiente aquático, o que pode prejudicar o desenvolvimento e a qualidade das espécies.

Várias técnicas são relatadas na literatura para monitorar a presença de sulfeto em ambientes aquáticos, sendo a potenciometria a mais empregada atualmente.⁸⁻¹³ Diversos trabalhos apresentam a utilização de eletrodos de membrana seletiva para a determinação de sulfeto tanto em amostras aquosas como em sedimento.¹⁴⁻¹⁷ O desenvolvimento de eletrodos seletivos com diferentes configurações tem ampliado as possibilidades das técnicas potenciométricas, fatores como baixo consumo de reagentes; a seletividade; a

possibilidade de determinações sequenciais ou simultâneas; a facilidade de automação e o baixo custo do equipamento aumentaram a aplicação do método potenciométrico.

Em relação ao aspecto ambiental, verifica-se uma carência de estudos que possam contribuir para o conhecimento de alterações que fazendas de carcinicultura marinha possam gerar ao ambiente em que estão inseridas, relacionada principalmente com a produção de sulfeto no meio. Desta forma, evidencia-se a necessidade de se estudar e conhecer melhor as interações entre água, sedimento e efluentes das fazendas, para caracterizá-las e identificar as mudanças sofridas durante o ciclo de cultivo, podendo desta forma, contribuir para estudos posteriores de avaliação e mitigação dos impactos.

Para garantir a qualidade da água de cultivo das espécies, parâmetros físico-químicos como Oxigênio Dissolvido (OD), considerado o mais importante para a sobrevivência e desenvolvimento dos organismos aquáticos, e pH que implica na existência de espécies tóxicas como gás sulfídrico, nitrito e amônia, que podem levar a mortalidade das espécies cultivadas, devem ser monitorados, juntamente com a salinidade e temperatura. A variação destes parâmetros pode levar ao surgimento de doenças e prejuízos na produção de organismos aquáticos.¹⁸

CAPÍTULO II

2.1- Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo desenvolver e estudar eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto, e posterior aplicação em fazendas de cultivo de camarão marinho, no intuito de avaliar a concentração de sulfeto gerado na coluna de água, e assim, monitorar a qualidade da água utilizada durante a safra de cultivo de camarões.

2.2- Objetivos Específicos

- Construir eletrodos de membrana seletiva para sulfeto, avaliar tempo de resposta, vida útil e influência de interferentes;
- Estudar os níveis de sulfeto em aquários, em nível de bancada, e em três fazendas de camarão: duas pertencentes aos municípios de Coruripe e Barra de Santo Antonio/AL, e uma fazenda do município de Laguna/SC;
- Analisar amostras de águas de superfície e de profundidades intermediárias em aquários e em tanques de cultivo;
- Avaliar os níveis de sulfeto e amônia produzidos em sedimentos de aquários durante a fase de engorda de camarões;
- Monitorar parâmetros: Oxigênio Dissolvido (OD), nitrato, amônia, pE, pH, temperatura e salinidade.
- Avaliar a qualidade da água durante o cultivo de camarões e disponibilizar os dados pesquisados como referência a novos estudos.

CAPÍTULO III

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Carcinicultura no Brasil

O cultivo do camarão marinho teve sua origem histórica no Sudoeste da Ásia, onde pescadores artesanais construíam diques de terra nas zonas costeiras para o aprisionamento de pós-larvas selvagens que cresciam nas condições naturais prevalentes.^{19,20}

Com o aperfeiçoamento das técnicas de cultivo e de reprodução, a atividade passou a ser praticada comercialmente, apresentando bons resultados e uma conseqüente expansão mundial, passando a assumir grande importância econômica e social em diversos países, principalmente nos emergentes.²⁰⁻²²

Mundialmente, o maior produtor aquícola é a Ásia, com destaque para a Tailândia, China, Indonésia e Índia. Na África e nas Américas esta atividade tem sofrido um rápido crescimento, sendo que na América do Sul o líder em produção é o Equador, com mais de 200.000 ha (2000 km²) de terra cultivada.²⁰ Em linhas gerais, aquíicultura (popularmente também se usa a denominação aquicultura) significa o cultivo de organismos aquáticos, sejam eles de água doce, salgada ou de águas estuarinas. Segundo Pillay,¹⁹ os elementos utilizados na sua definição incluem os tipos de organismos cultivados, ambientes e sistemas utilizados. Chama-se carcinicultura marinha o cultivo de crustáceos de água salgada como um todo. Contudo, este termo está relacionado principalmente ao cultivo de camarões marinhos.

No Brasil, as primeiras tentativas de criação de camarões marinhos começaram nos anos 70, mas não foram bem sucedidas, pois o desempenho produtivo das espécies brasileiras era muito baixo. Entretanto, a prática do cultivo de camarão em termos empresariais teve início somente nos anos 80, com o uso da espécie exótica *Penaeus japonicus*. Em meados dessa década, ressentindo-se de pesquisas que possibilitassem o alcance de uma produtividade economicamente aceitável e ante a inaptidão do *P. japonicus* em baixas salinidades, a carcinicultura brasileira redirecionou seus objetivos para as espécies nativas *P. subtilis*, *P. schmitti*, *P. brasiliensis* e *P. paulensis*, as quais passaram a ser cultivadas em outras áreas, dentre elas o Estado de Santa Catarina.²³

Entretanto, a baixa produtividade e lucratividade das espécies nativas provocaram a desativação e a reconversão para as espécies salinas nas diversas fazendas da região do

Nordeste.^{24,25} Nos anos 90, com o cultivo da espécie *Litopenaeus vannamei*, a produção brasileira começa a expandir, sendo esta espécie responsável por aproximadamente 80% de toda produção brasileira de pós-larvas.²⁶⁻²⁸

A tecnologia de cultivo do *Litopenaeus vannamei* foi desenvolvida com várias adaptações na costa americana do Pacífico, que se estende do Peru ao México.²⁹ A fácil adaptação a diferentes ambientes permitiu sua introdução no Brasil. Na tentativa de melhorar a qualidade dos camarões marinhos, muitos avanços científicos estão sendo realizados nesta área, como a seleção de camarões reprodutores, larvicultura e processo de maturação, produção intensiva de camarões juvenis e manejo dos ecossistemas de engorda. Os principais centros de pesquisa estão alocados no Departamento de Aqüicultura da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Departamento de Oceanografia da Fundação Universidade Federal de Rio Grande (FURG) no Rio Grande do Sul.¹

Dados da Associação Brasileira de Criadores de Camarões (ABCC) dos anos de 2001 e 2002 (Figura 1) indicam crescimento expressivo nos países já considerados tradicionais. O Brasil manteve a sétima posição com um crescimento de aproximadamente 12% em relação ao ano de 2001.

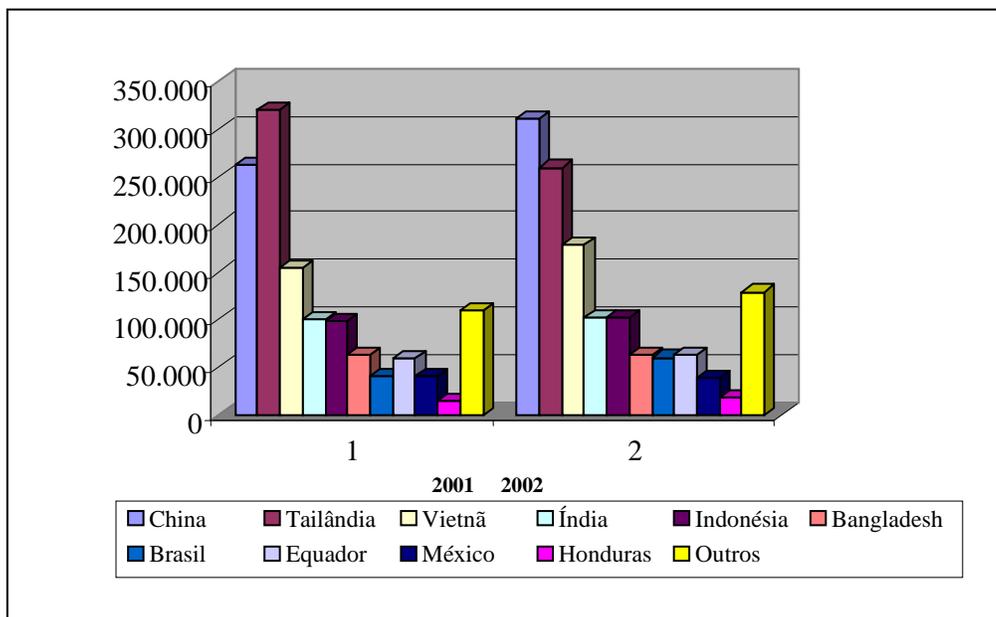


Figura 1: Evolução da produção mundial de camarões marinhos. (ABCC, 2002).²³

Segundo Rocha,³⁰ os sistemas de cultivo utilizados no Brasil variam de semi-extensivos a super-intensivos e apresentam produtividades de 900 a 7.000 kg/ha/ano; 35

camarões/m² e com produtividades em torno de 3.500 a 4.000 kg/ha/ano. Na figura 2 são apresentados resultados de produção de camarões no Brasil desde 1997, em termos de toneladas.

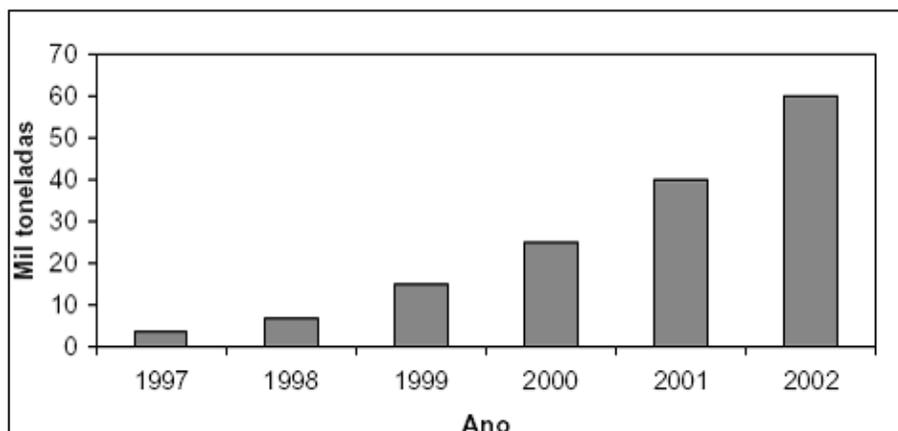


Figura 02: Evolução da produção de camarões marinhos no Brasil desde 1997. (ABCC, 2002).²³

Atualmente, os principais produtores de camarões em cativeiro no Brasil são os Estados do Nordeste. Entretanto, a produção do Estado de Santa Catarina vem crescendo rapidamente, situação que o colocava em oitavo lugar no contexto nacional, em 2002, como mostra a figura 3.

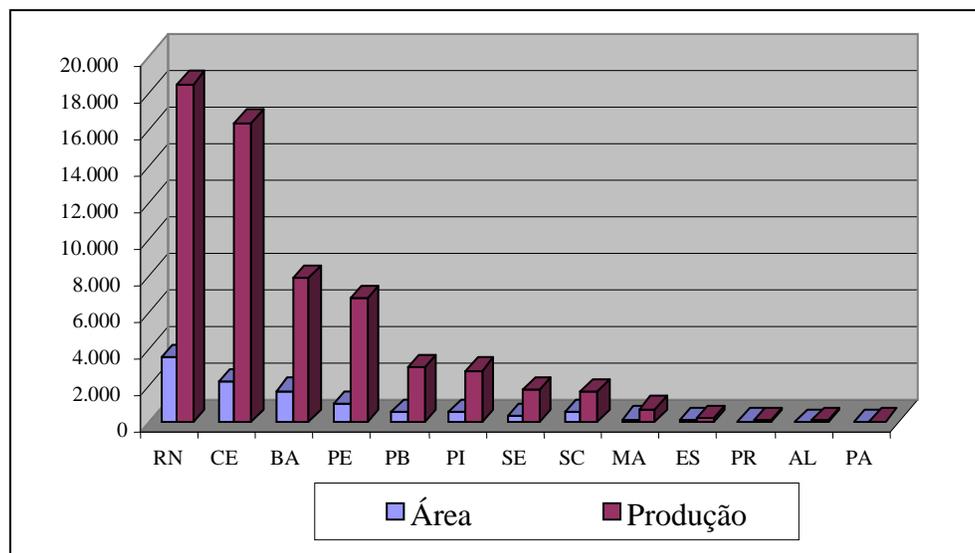


Figura 03: Produção de camarões marinhos no Brasil. (ABCC, 2002).²³

A criação do camarão marinho de cativeiro em Santa Catarina intensificou-se em 1983, embora o pioneirismo da atividade no Estado remonta a década de 70. Inicialmente, as fazendas instaladas utilizavam as espécies nativas *Penaeus paulensis* e *P.schmitti*. Problemas relacionados à indisponibilidade de pós-larvas e falta de tecnologia limitou o desenvolvimento dos cultivos de camarões marinhos. Os fatores acima mencionados, aliados aos climáticos desfavoráveis, inviabilizaram também a criação do camarão de água doce – gigante da Malásia (*Macrobrachium rosenbergii*).²⁴

Com a introdução do camarão branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*) os resultados voltaram a atender as expectativas dos técnicos da Epagri, UFSC e produtores, culminando com o lançamento pelo Governo do Estado do “Programa Estadual de Cultivo de Camarões Marinhos”.²⁴ Este programa objetiva beneficiar principalmente famílias de pescadores artesanais, pequenos e médios produtores. Outro incentivo ao programa foi a doação pela empresa Yakult S/A, de uma fazenda no Litoral Norte catarinense que está proporcionando o desenvolvimento de experimentos e o treinamento de técnicos e produtores (Figura 4). A partir da introdução dessa nova espécie em 1998, com dois ciclos de cultivo (outubro/janeiro e janeiro/maio), o crescimento passou a ser notório.²⁵



Figura 04: Vista aérea da Fazenda Yakult S/A no município de Barra Velha/SC.

Atualmente os cultivos concentram-se no Complexo Lagunar Sul (Laguna, Imaruí, Imbituba e Jaguaruna), estendendo-se também para outras regiões próximas a grande Florianópolis, Bacia da Foz do Tijucas e Litoral Norte catarinense, utilizando áreas sub-aproveitadas ou não competitivas para atividades agropecuárias.²⁶ Segundo a Epagri/UFSC/2000, a produção de camarões no ano de 2000 atingiu 174 toneladas em 108 ha (1,08 Km²) de viveiros (Figura 5).² Em 2000/2001 a área de cultivo foi ampliada para 300 ha, e uma previsão de produção de 600 toneladas. Em 2003, Santa Catarina produziu 3,5 mil toneladas de camarão – equivalente a 5% da produção nacional. A área destinada ao cultivo de camarão cresceu de 870 hectares para 1,3 mil hectares em 2004.^{27,28}

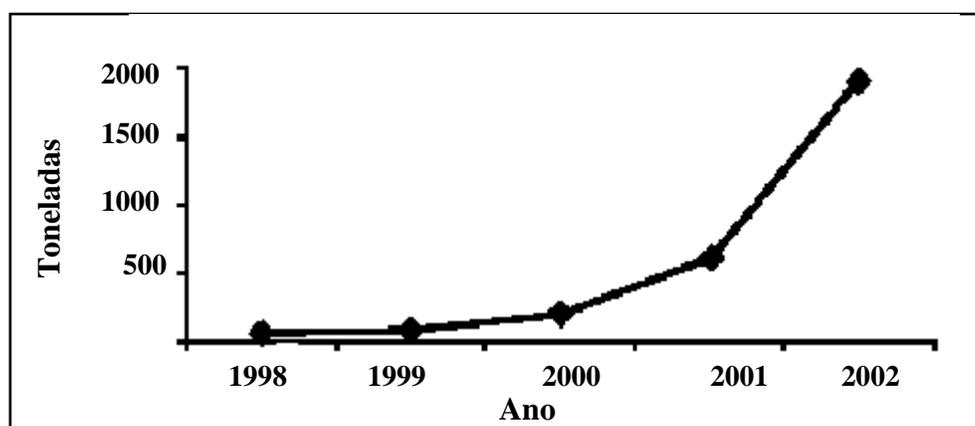


Figura 05: Produção de camarão no Estado de Santa Catarina (1992 – 2002).²

Entretanto, em novembro de 2004, a produção catarinense de camarões foi seriamente afetada pelos sintomas da doença do vírus da Mancha Branca (*White Spot Syndrome Disease - WSSD*)³¹⁻³³ e há indícios de que problemas de qualidade da água e do solo foram determinantes para o aparecimento da enfermidade. O vírus já afetou mais de 20 países, trazendo prejuízos para os produtores e preocupação para os especialistas, que ainda não conhecem a cura da doença. No estado, o vírus apresentou um comportamento atípico, pois o seu efeito não foi devastador como constatado em outros lugares. Mesmo assim, a mancha branca tem causado prejuízo para a carcinicultura. Em 2004, o estado produziu 4 mil toneladas de camarões; em 2005, esse número caiu para 2,6 mil toneladas e, em 2006, estima-se que a produção seja de apenas 500 toneladas. A doença não apresenta nenhum risco a saúde humana.³⁴

Inúmeros fatores ambientais podem desencadear o processo infeccioso nos camarões marinhos. Temperaturas e pH extremos, baixas concentrações de oxigênio dissolvido, mudanças abruptas na salinidade e presença de substâncias tóxicas, como sulfeto, são elementos associados a um desequilíbrio ambiental.³⁵ A figura abaixo apresenta as lesões características do WSSD em camarões do tipo *L. vannamei*.



Figura 06: Lesões características do WSSV em camarão.³⁴

3.1.1- O Camarão Branco do Pacífico (*Litopenaeus vannamei*)

Na tabela 1 é apresentada a classificação para o camarão branco do Pacífico, de acordo com a classificação de Perez-Farfante e Kensley.^{36,37}

Tabela 01: Classificação para o camarão branco do Pacífico (*Litopenaeus vannamei*).^{36,37}

Filo	Arthropoda
Sub-filo	Crustacea
Classe	Malacostraca
Sub-classe	Eumalacostraca
Superordem	Eucarida
Ordem	Decapoda
Subordem	Dendrobranchiata
Superfamília	Penaeoidea
Família	Penaeidae
Gênero	<i>Litopenaeus</i>
Espécie	<i>Litopenaeus vannamei</i>

As figuras 7 e 8 mostram a anatomia externa e interna do camarão, e na tabela 2 são apresentados os seus estágios larvais.

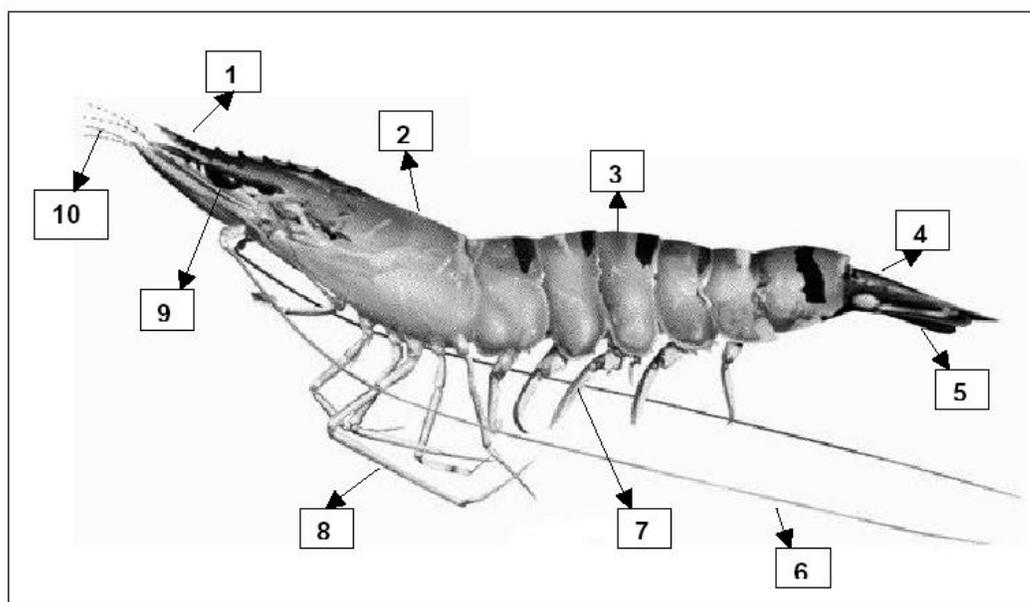


Figura 07: Anatomia externa do camarão: 1-rostro, 2-carapaça, 3-segmentos abdominais, 4-telso, 5-urópodo, 6-antena flagelo, 7-pleópodos, 8-pereópodos, 9-olhos, 10-antênula.³⁸

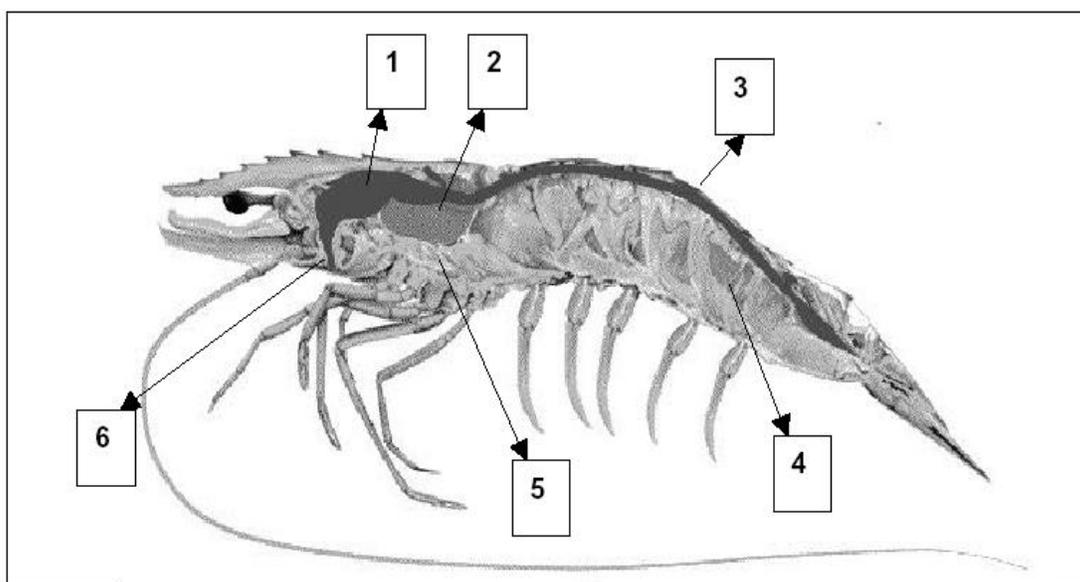


Figura 08: Anatomia interna do camarão. 1 - sistema digestivo, 2 - hepatopâncreas, 3 - intestino, 4 - musculatura abdominal, 5 - brânquias, 6 - boca.³⁸

Tabela 02: Estágios larvais do camarão (*Litopenaeus vannamei*).³⁸

Estágio	Nº de sub-estágios	Identificação
Náuplio	5 a 6	N _I , N _{II} , N _{III} , N _{IV} , N _V
Protozoéa	3	Z _I , Z _{II} , Z _{III}
Misis	3	M _I , M _{II} , M _{III}
Pós-larva	Indefinido	PL ₁ , PL ₂ , PL ₃ ... PL ₂₅

Seu habitat natural compreende a região do leste do Pacífico, de Sonora no México até Tumbes, Norte do Peru. Seu cultivo responde por 20% da produção mundial, cerca de 140.000 toneladas anuais.³⁵

3.2- Aspectos legais para o cultivo de camarões marinhos

Observa-se que existe uma ampla legislação em nível federal e estadual, devendo-se buscar o enquadramento do empreendimento à lei mais restritiva, para que se tenha um

maior controle sobre o mesmo, de forma a proteger o meio ambiente.

A legislação é constituída por um conjunto de leis, decretos e resoluções, regidos por um arcabouço legal que normatiza e orienta o cultivo de camarões, de forma direta ou indireta, buscam o uso harmônico e equilibrado dos recursos naturais (ANEXO 1).³⁹

3.3- Qualidade da água e do solo na aqüicultura

A carcinicultura brasileira vem passando por momentos propícios, porém é importante ressaltar as preocupações com sua expansão. Levando em conta que o país ainda não possui uma legislação específica para atividade e tendo como exemplo os casos da Tailândia, México e Equador que, embora já tiveram as maiores produções e produtividades, sofreram problemas avassaladores com a introdução de enfermidades e degradação ambiental.²²

Os principais impactos gerados estão relacionados às contribuições de matéria orgânica, sólidos suspensos e nutrientes, tendo como principal *input*, o alimento artificial e fertilizações químicas e orgânicas; ocupação e salinização do solo; perda de produtos, serviços e ecossistemas de manguezais; introdução de espécie exótica e riscos com enfermidades; conflitos sociais por restrições no uso das áreas ocupadas; alterações hidrológicas no fluxo e padrão de circulação dos estuários e alterações na salinidade.^{22,40}

A intensificação imposta pelos produtores ocasiona um grande estresse no animal, propiciando a manifestação de doenças, aumentando a deterioração da água de cultivo, dos sedimentos e dos efluentes e, conseqüentemente, nos ambientes adjacentes, já que não existem sistemas de tratamento na grande maioria das fazendas.^{22,41}

No Brasil existem poucos estudos voltados para o tratamento e avaliação dos efeitos potenciais gerados pela carcinicultura.

A qualidade de água inclui variáveis químicas, físicas e biológicas.^{42,43} As interações entre estas, promovem modificações no ambiente aquático que, conseqüentemente poderão afetar o animal que ali vive.⁴³ De acordo com Boyd,⁴² os índices de produtividade de viveiros de aqüicultura estão diretamente ligados à qualidade da água.

Segundo Timmons e Losordo,⁴⁴ a produção tradicional de 1,0 kg de camarão penaeidae, requer aproximadamente 20.000 L de água, que ao final é descartada sem nenhum tratamento prévio.

Assim como a coluna de água do viveiro apresenta uma flora e uma fauna, o sedimento (fundo do viveiro) não é diferente.⁴⁵ A camada mais superficial do sedimento abriga por centímetro, uma concentração de nutrientes dez ou mais vezes superior a um metro de coluna de água. Esta situação é propícia para um grande crescimento bacteriano. É nesta camada superficial do sedimento, que se concentram as reações de óxido-redução para a degradação da matéria orgânica. As bactérias ali presentes se utilizam destas reações para aproveitar os componentes da matéria orgânica depositada com ou sem consumo de oxigênio.⁴⁵ Atualmente, o fundo dos viveiros é visto como uma etapa importante na produção e produtividade.⁴⁶

Importantes parâmetros físico-químicos diretamente relacionados com a qualidade da água e solo, na aquicultura devem ser monitorados freqüentemente, com o intuito de melhorar o desenvolvimento e a qualidade das espécies cultivadas.

3.3.1- Distribuição biogeoquímica das espécies de enxofre

O enxofre exhibe estados de oxidação que variam de -2 (sulfeto) a $+6$ (sulfatos). As formas reduzidas de enxofre desempenham papel importante em processos relacionados com a biogeoquímica do enxofre e a qualidade ambiental.

O enxofre é constituinte de muitos compostos essenciais da célula viva de plantas, animais e microorganismos. É encontrado no solo tanto na forma orgânica como mineral. A figura 09 apresenta o ciclo biogeoquímico do enxofre.⁴⁷

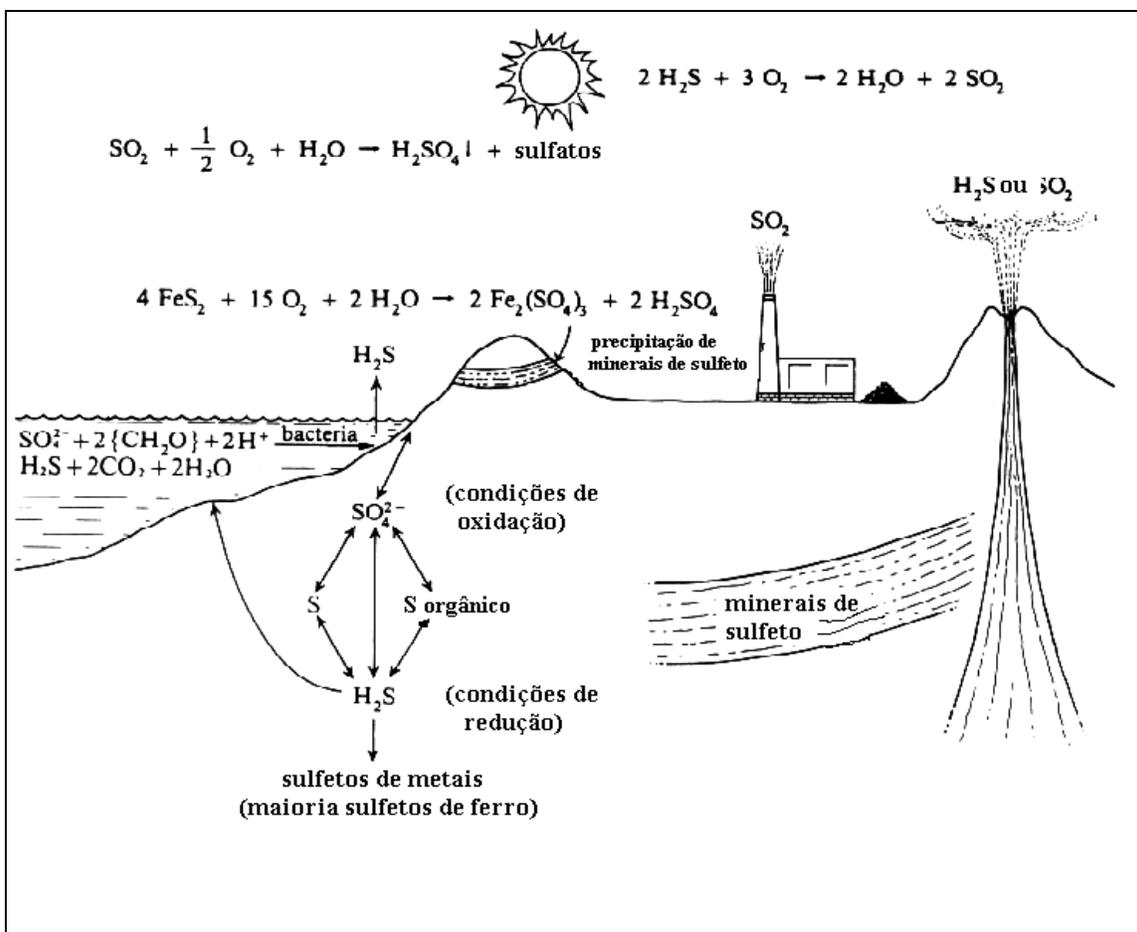
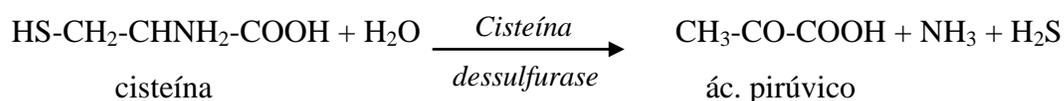


Figura 09: Esquema representativo do ciclo biogeoquímico do enxofre.⁴⁷

O ciclo do enxofre é fortemente influenciado por determinados processos biológicos, pois grande parte do enxofre está presente na matéria orgânica proveniente de proteínas, de origem animal ou vegetal.⁴⁸

Os compostos orgânicos do enxofre, sintetizados pelas plantas, servem como nutrientes para animais e microorganismos. Quando mineralizados no solo, por microorganismos, em ambientes aeróbios, o enxofre encontra-se oxidado na forma de sulfato, porém, em ambientes anaeróbios, por anaerobiose, é liberado sob a forma reduzida de H₂S. Tomamos como exemplo a reação:⁴⁷



O sulfato é a forma mais comum de enxofre em águas superficiais. Sua concentração nos tanques depende da natureza geológica da região, assim como das condições hidrológicas.⁷ Sob condições anaeróbias, certas bactérias heterótrofas podem usar sulfatos e outros compostos oxidados de enxofre para produzir sulfeto.

A existência de sulfeto em águas óxicas é importante devido à capacidade do sulfeto em controlar a especiação de metais traço como prata, mercúrio, cobre, chumbo e zinco.⁴⁸

Em trabalho recente demonstrou-se que a presença de grupamentos de sulfeto de zinco mitigou significativamente a toxicidade aguda de prata a um determinado organismo vivo aquático (*Daphnia magna*).⁴⁸

3.3.1.1- Gás sulfídrico (H₂S) em sistemas aquáticos

Enxofre em águas pode ser encontrado na forma de: gás sulfídrico dissolvido (H₂S); hidrogeno sulfeto (HS⁻); sulfeto (S²⁻); hidrogeno sulfato (HSO₄⁻); sulfato (SO₄²⁻); hidrogeno sulfito (HSO₃⁻); sulfito (SO₃²⁻) e dióxido de enxofre (SO₂).

Pequenas concentrações de sulfeto podem ser altamente tóxicas para organismos aquáticos e por isso deve ser evitado na aquicultura comercial. Numerosos estudos tem relacionado sulfeto com problemas de saúde de peixes e camarões.⁴⁹⁻⁵⁴ Em reservatórios de aquicultura em condições anaeróbias, sulfeto é tipicamente gerado no sedimento onde prevalece a redução do sulfato.^{55,56}

Uma das conseqüências do acúmulo de matéria orgânica em fundos de tanques de cultivo e da condição anaeróbia por ela provocada, é o surgimento do gás sulfídrico, subproduto do metabolismo anaeróbio de bactérias heterotróficas que usam sulfato e outras combinações de enxofre oxidadas como receptores de elétrons terminais em fosforilação oxidativa.⁵⁷ Em meio aquático aeróbio, o enxofre é preferencialmente mineralizado para sulfato, constituindo-se na forma mais comum de enxofre encontrada na água. Em águas doces (baixa salinidade), as concentrações de sulfato podem estar entre 1 e 5 mg L⁻¹, e em até 10 mg L⁻¹ na forma de sulfeto.⁵⁷

Mas em anaerobiose, ou seja, na ausência de oxigênio, forma-se o hidrogeno sulfeto (HS⁻) e gás sulfídrico (H₂S). O H₂S é a espécie mais tóxica porque atravessa prontamente as membranas biológicas, bloqueando a fosforilação oxidativa, ou seja, privando-o da

formação do adenosina trifosfática (ATP). Em outras palavras, em nível sub-celular envenena os peixes, exibindo sinais de queda de oxigênio (hipoxia nos tecidos).⁵⁸ O limite máximo tolerável de H_2S é de 10 mg L^{-1} , mas o ideal é que não ultrapasse a 5 mg L^{-1} , evitando desta maneira a intoxicação das espécies aquáticas.

As reações de oxidação e redução dos derivados do enxofre são processos importantes que podem afetar a qualidade da água, o crescimento e a reprodução de animais aquáticos, bem como os ciclos biogeoquímicos.⁵⁹

A dissociação de gás sulfídrico é influenciada fortemente pelo pH e em menor extensão pela temperatura e salinidade.⁶⁰

Na figura 10 é apresentado o diagrama de equilíbrio químico das espécies que envolvem o sistema H_2S .⁵⁸

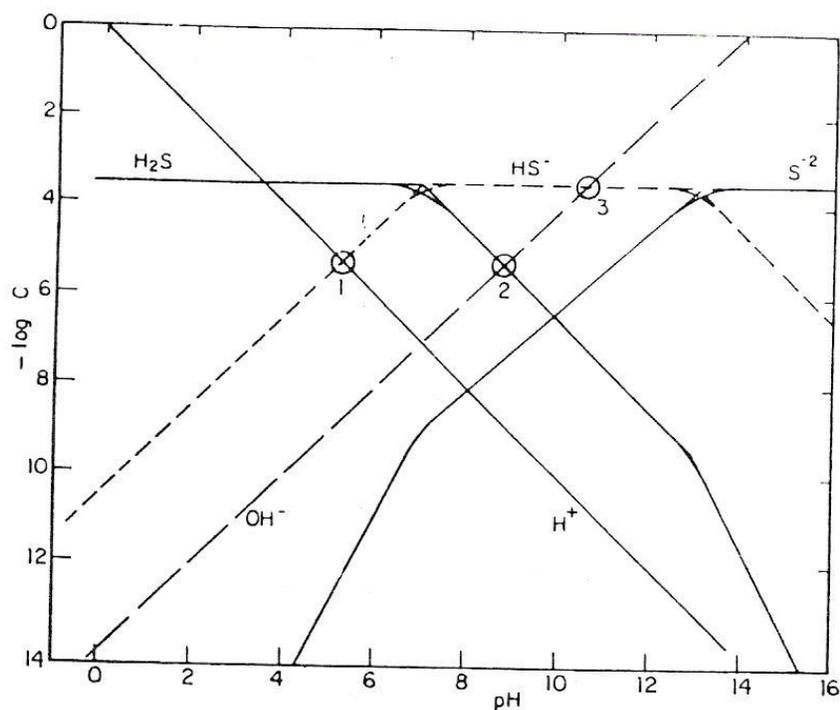


Figura 10: Diagrama de equilíbrio para o sistema H_2S . Composição do equilíbrio: **1** – pH = $\text{pHS}^- = 5,3$; $\text{pH}_2\text{S} = 3,5$; $\text{pS}^{2-} = 12,3$. **2** – pH = $8,7$; $\text{pH}_2\text{S} = 5,3$; $\text{pS}^{2-} = 7,5$; $\text{pHS}^- = 3,5$. **3** – pH = $10,5$; $\text{pS}^{2-} = 5,8$; $\text{pH}_2\text{S} = 7$; $\text{pHS}^- = 3,5$.

Na tabela 03 é apresentado o efeito da temperatura e do pH sobre a distribuição de gás sulfídrico (%) em relação a outras formas de enxofre encontradas na água.⁵⁸

Tabela 03: Porcentagem de gás sulfídrico em relação a concentração total das espécies de sulfeto dissolvido em água, em diferentes temperaturas e pH.⁵⁸

pH	Temperatura (°C)								
	16	18	20	22	24	26	28	30	32
5,0	99,3	99,2	99,2	99,1	99,1	99,0	98,9	98,9	98,9
5,5	97,7	97,6	97,4	97,3	97,1	96,9	96,7	96,5	96,3
6,0	93,2	92,8	92,3	92,0	91,4	90,8	90,3	89,7	89,1
6,5	81,2	80,2	79,2	78,1	77,0	75,8	74,6	73,4	72,1
7,0	57,7	56,2	54,6	53,0	51,4	49,7	48,2	46,6	45,0
7,5	30,1	28,9	27,5	26,3	25,0	23,8	22,7	21,6	20,6
8,0	12,0	11,4	10,7	10,1	9,6	9,0	8,5	8,0	7,6
8,5	4,1	3,9	3,7	3,4	3,2	3,0	2,9	2,7	2,5
9,0	1,3	1,3	1,2	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,8

De acordo com a tabela, a concentração de H₂S cresce com a redução do pH.

Em outros trabalhos que avaliaram a toxicidade do sulfeto em camarões, a concentração total de sulfeto, isto é, a soma das três espécies de sulfeto (H₂S, HS⁻ e S²⁻) depende da acidez, e pode-se observar que a toxicidade de sulfeto total aumenta com a diminuição do pH.^{48,50,61-65} Normalmente, em água do mar (pH ≈ 7,9 – 8,3) as espécies de sulfeto podem ser distribuídas com HS⁻ >90%, H₂S <10% e S²⁻ <0,01%. O pH de águas intersticiais pode ser tão baixo quanto 6 – 6,5 encontrando as espécies de sulfeto distribuídas em HS⁻ <30%, H₂S >70% e S²⁻ ≈0,0%.²⁸ Broderius *et al.*⁶⁴ encontraram H₂S como a espécie tóxica dominante em baixos pH em peixes de água doce, mas em pH maior, a espécie HS⁻ também contribui para a toxicidade. Por outro lado, Bagarinao e Vetter⁶⁶ não encontraram toxicidade de HS⁻ nas mitocôndrias de peixes marinhos, entretanto, Theede *et al.*⁶⁷ constataram uma redução da toxicidade de HS⁻ com a diminuição do pH, em tecidos de brânquias de bivalve isolados.

No caso da diferença da toxicidade das espécies de sulfeto é importante definir concentração de sulfeto em termos de espécies tóxicas individuais. Quando se avalia toxicidade é importante discriminar as concentrações tóxicas de sulfeto, interna e externa ao organismo aquático. A toxicidade do sulfeto baseada em concentração externa é avaliada

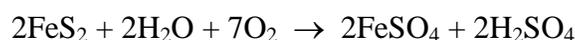
em função da disponibilidade difusiva das espécies de sulfeto individual. Toxicidade de sulfeto interna, entretanto, é dependente do mecanismo de transporte interno e pH, inibição do citocroma *c* e outros efeitos tóxicos.⁵⁰

Em lagoas de criação intensiva, sulfetos presentes em sedimentos anaeróbios, podem ser hidrolisados para hidrogeno sulfeto e gás sulfídrico que são liberados na coluna de água. Na presença de oxigênio é transformado rapidamente em dióxido de enxofre, sulfato, sulfito e em hidrogeno sulfato, formas não tóxicas ou menos tóxicas. Mas quantidades tóxicas de H₂S podem acontecer a alguns centímetros acima do nível dos sedimentos. Portanto, a aeração mecânica é necessária para aumentar a disponibilidade de oxigênio na água.^{57,60}

3.3.1.2- Sedimento e Potencial redox

A baixa produção de camarões em muitas fazendas de aqüicultura que utilizam tanques de terra tem sido atribuída ao baixo pH e a elevadas concentrações de metais tóxicos, ambos resultantes de solos sulfato ácidos (ASS).⁶⁸ As drenagens de minas de carvão, comuns na bacia hidrográfica do Rio Tubarão, contribuem com elevadas concentrações de sulfato, em virtude da oxidação de enxofre presente na pirita. Este parâmetro também pode provocar a formação de sulfatos ácidos, reduzindo o pH dos corpos d'água.⁶⁹

Tanques para aqüicultura, às vezes, são construídos em áreas outrora cobertas por salinas, marés de água salgada ou pântanos. Os solos destes locais contêm sulfeto de ferro (FeS₂) e são altamente ácidos. Enquanto o sulfeto de ferro está submerso e em condições relativamente anaeróbias, permanece reduzido, sofrendo poucas variações químicas. Porém, quando drenados e expostos ao ar, ocorre oxidação que resulta na formação de ácido sulfúrico (H₂SO₄), conforme as seguintes equações:⁷



O potencial de um solo para a produção de ácido depende em grande parte da quantidade e do tamanho das partículas de sulfeto de ferro, da presença de bases intercambiáveis, de carbonatos, da troca de oxigênio e solutos, e da abundância de *Thiobacillus* (bactérias). Tendo em vista, que a troca de oxigênio e de solutos, e a abundância de *Thiobacillus* estão restringidos pela profundidade.⁷

Atualmente não existe um método para avaliar o grau de demanda de oxigênio no fundo de um viveiro.⁷⁰

De acordo com Morales *et al.*⁷¹ a redução microbiana dos íons sulfatados para sulfetos depende do potencial redox (pE) do sedimento e do pH predominante. Em potencial redox acima de -150 mV ou em valores de pH entre 6,5 a 8,5 não se formam quantidades significativas de sulfetos. O potencial redox é um conceito físico-químico que indica a proporção de substâncias oxidadas (comuns em meios aeróbios) e reduzidas (comuns em ambientes anaeróbios) de uma solução⁷, determinado em milivolts.⁴⁵

Segundo Boyd,⁷² as reações de óxido-redução ocorrem no fundo de viveiros, na interface solo-água, e em camadas superficiais com menos de um centímetro de espessura. Os valores do potencial redox podem variar entre 400 e 700 mV em sedimentos ao ar livre (oxidados) e entre -300 e -250 mV nos submersos em água (reduzidos). Os valores extremos para tanques muito oxidados são da ordem de 600 mV e de -350 mV para fundos muito reduzidos.⁷

O controle de valores de pE é um instrumento útil para monitorar a qualidade de vida dos animais e como indicador do estado de matéria orgânica.⁴⁶

As medições das concentrações de sulfeto em vários ambientes marinhos podem ser realizadas por alguns métodos analíticos tais como o método espectrofotométrico, que utiliza Azul de Metileno, ou método iodométrico, porém, são muito mais trabalhosos.^{13-16,61,73} Atualmente, técnicas instrumentais geralmente concentram a liberação do gás H₂S da amostra e a concentração total de sulfeto é então obtida por cromatografia gasosa.⁸⁻¹³

Uma técnica muito simples é oferecida pelo método potenciométrico. Uma possibilidade é baseada na medição do potencial redox do sistema reversível S²⁻/SO₄²⁻, mas este método apresenta problemas quando aplicado a sistemas de multicomponentes onde são gerados potenciais mistos e sua relação da concentração de sulfeto é ambígua.⁷⁴

O emprego da técnica eletroquímica que utiliza eletrodos seletivos aos íons sulfeto

(ISE, ou eletrodo similar tipo Ag/Ag_2S ou AgX/Ag_2S), é uma alternativa que tem sido empregada com muito sucesso em vários ambientes marinhos, porém, ainda pouco utilizada no estudo e avaliação da produção de espécies de sulfeto durante o cultivo de camarões, devido principalmente ao elevado custo dos eletrodos comerciais.^{8-13,75-77} O eletrodo comercial utilizado neste trabalho, adquirido em 2004, custou o equivalente a U\$\$ 280,00.

3.3.2- Oxigênio Dissolvido (OD)

Em aquicultura, o Oxigênio Dissolvido (OD) é considerado o parâmetro mais importante de qualidade da água. Depois do nitrogênio, o oxigênio é o gás mais abundante na água, dependendo deste, a sobrevivência dos organismos de cultivo aquático.

Os viveiros de cultivo possuem quatro fontes principais de oxigênio: fotossíntese realizada por fitoplâncton e plantas aquáticas, difusão de oxigênio atmosférico, troca ou reposição de água e aeração mecânica. Perda de oxigênio pode ocorrer através da respiração de seres vivos, água e sedimento, oxidação química, difusão para a atmosfera e ação de efluentes (Figura 11).⁷

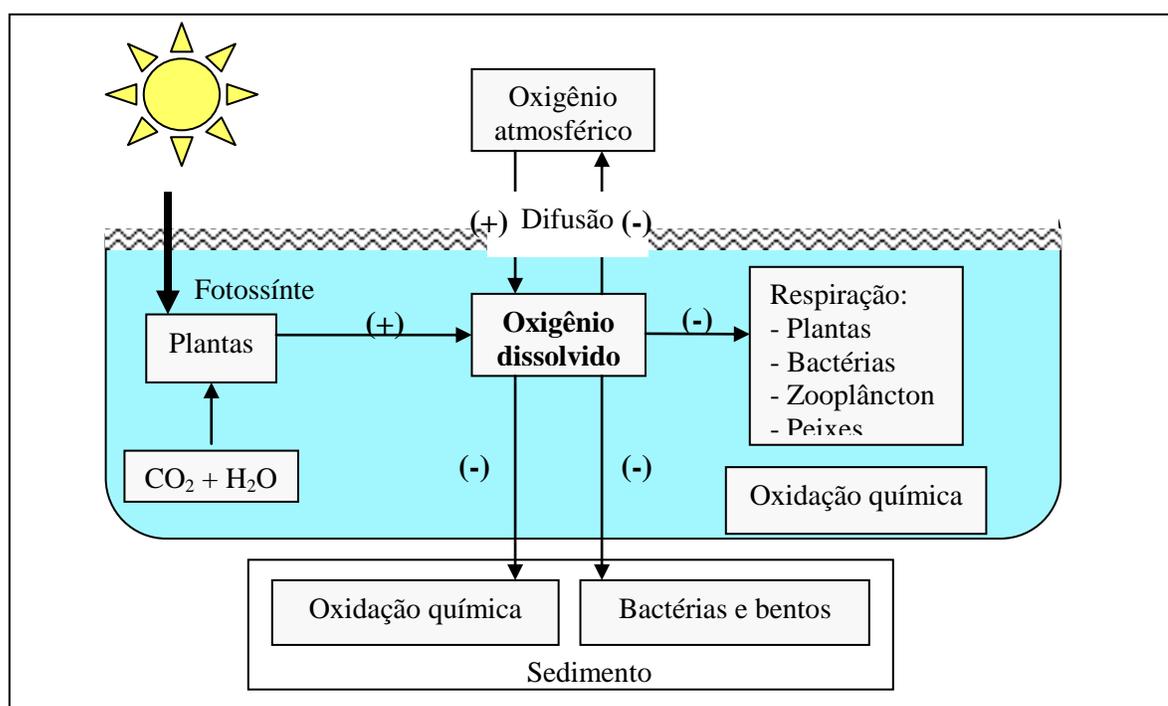


Figura 11: Principais fontes de ganho e perda de oxigênio em tanques de cultivo.⁷

A solubilidade dos gases na água diminui com a elevação da salinidade e da temperatura. Valores de solubilidade do oxigênio presente na água doce e na água do mar são apresentados na tabela 04.⁷

Tabela 04: Solubilidade do oxigênio (mg L^{-1}) em água doce e água de mar.⁷

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	OD água doce (mg L^{-1})	OD água de mar (mg L^{-1})
0	14,6	11,3
5	12,8	10,0
10	11,3	9,0
15	10,2	8,1
20	9,2	7,4
25	8,4	6,7
30	7,6	6,1
35	7,1	5,7
40	6,6	5,3

Na tabela 05, são apresentados valores de solubilidade do oxigênio em função da temperatura e da salinidade em partes por mil (‰), na pressão barométrica de 760 mmHg.⁷

Tabela 05: Solubilidade do oxigênio (mg L^{-1}) em diferentes temperaturas e salinidades.⁷

Temperatura (°C)	Salinidade (‰)								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
0	14,6	14,1	13,6	13,2	12,7	12,3	11,9	11,5	11,1
2	13,8	13,3	12,9	12,4	12,0	11,6	11,2	10,9	10,5
4	13,0	12,6	12,2	11,8	11,4	11,0	10,7	10,3	10,0
6	12,4	12,0	11,6	11,2	10,9	10,5	10,2	9,8	9,5
8	11,8	11,4	11,0	10,7	10,4	10,0	9,7	9,4	9,1
10	11,2	10,9	10,5	10,2	9,9	9,6	9,3	9,0	8,7
12	10,7	10,4	10,1	9,8	9,5	9,2	8,9	8,6	8,3
14	10,2	9,9	9,6	9,3	9,1	8,8	8,5	8,2	8,0
16	9,8	9,5	9,2	9,0	8,7	8,1	8,2	7,9	7,7
18	9,4	9,1	8,9	8,6	8,3	8,1	7,9	7,6	7,4
20	9,0	8,8	8,5	8,3	8,0	7,8	7,6	7,3	7,1
22	8,7	8,4	8,2	8,0	7,7	7,5	7,3	7,1	6,9
24	8,4	8,1	7,9	7,7	7,4	7,2	7,0	6,8	6,6
26	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8	6,6	6,4
28	7,8	7,5	7,3	7,1	6,9	6,7	6,6	6,4	6,2
30	7,5	7,3	7,1	6,9	6,7	6,5	6,3	6,2	6,0
32	7,2	7,0	6,9	6,7	6,5	6,3	6,1	6,0	5,8
34	7,0	6,8	6,6	6,5	6,3	6,1	6,0	5,8	5,6
36	6,8	6,6	6,4	6,3	6,1	5,9	5,8	5,6	5,5
38	6,6	6,4	6,2	6,1	5,9	5,8	5,6	5,5	5,3
40	6,4	6,2	6,0	5,9	5,7	5,6	5,5	5,3	5,2

Os níveis de oxigênio dissolvido indicam a capacidade de um corpo d'água natural manter a vida aquática.⁷⁸ Redução na concentração de oxigênio dissolvido num corpo d'água é provocada pela atividade de organismos aeróbios. Algumas espécies químicas determinam a redução de oxigênio disponível: ferro(II), ácidos húmicos e sulfetos.

Com o aumento da atividade fotossintética durante as primeiras horas da manhã, ocorre um incremento de oxigênio dissolvido na água. O valor máximo de OD pode alcançar níveis de saturação ao entardecer. Ao anoitecer, a atividade fotossintética diminui rapidamente, dando lugar aos processos de respiração, o que provoca uma diminuição de oxigênio dissolvido. Durante a safra, os viveiros passam de uma condição autotrófica (predominância de processos fotossintéticos, com saldo positivo de oxigênio) para uma condição heterotrófica (predominância dos processos de respiração, com saldo negativo de oxigênio), devido à maior incorporação e acúmulo de matéria orgânica proveniente de ração e de dejetos dos animais de cultivo.⁷

As situações aeróbias exigem um mínimo de 2 mg L^{-1} de oxigênio dissolvido para manutenção do sistema, sendo que a solubilidade de saturação está acima de 8 mg L^{-1} . Os sistemas anaeróbios produzem reações de redução de nitratos a nitrogênio, sulfato a sulfeto e gás sulfídrico, carboidratos e gás carbônico a metano.

Distúrbios no nível de oxigênio podem alcançar níveis de supersaturação de gases dissolvidos, podendo provocar efeitos subletais que incidem diretamente sobre o crescimento dos animais, e situações de mortalidade maciça dos organismos cultivados denominada “enfermidade das borbulhas”.⁷

A hipoxia é uma outra perturbação no nível de oxigênio no meio de cultivo, onde concentrações críticas de oxigênio podem ser alcançadas após maciça mortalidade do fitoplâncton e sua subsequente decomposição.⁷⁸

Seidman e Lawrence⁷⁹ constataram que o crescimento dos camarões *L. vannamei* e *P. monodon* não foi afetado em concentrações constantes de oxigênio compreendidas entre 1,9 a $4,9 \text{ mg L}^{-1}$. Verificaram também que o crescimento foi significativamente reduzido numa concentração de $1,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Os valores de oxigênio dissolvido considerado adequado para o desenvolvimento do cultivo de camarões estão entre $4 - 6 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que a restrição de retardamento de crescimento e estímulo da mortalidade se encontram somente nos valores abaixo de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$.⁸⁰

3.3.4- Salinidade

A salinidade pode ser definida como a concentração total de íons dissolvidos na água. Geralmente, a salinidade é expressa em miligramas por litro (mg L^{-1}), no entanto, em aquicultura é mais conveniente expressá-la em partes por mil (‰) ou em partes por milhão (ppm).⁷

A salinidade da água doce é considerada zero, entretanto, a maioria das águas continentais possui salinidade entre 0,05 a 1,0 ‰. Nas regiões áridas, as águas interiores podem ser altamente salinas. Águas que contêm mais de 0,5 ‰ de salinidade, geralmente não são adequadas para consumo doméstico. A água de mar tem uma salinidade de 30 a 35 ‰, enquanto as águas estuarinas podem variar de 0 a 30 ‰. No anexo 2 é apresentada a classificação das águas, conforme a resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005.⁸¹

Os íons de sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloro, sulfato e bicarbonato são os maiores contribuintes para a salinidade da água. Também existem na água elementos, tais como fósforo, nitrogênio inorgânico, ferro, manganês, zinco, cobre, boro, que, em pequenas quantidades, são essenciais para o crescimento do fitoplâncton.⁸²

As larvas dos camarões marinhos de cultivo são produzidas em águas com salinidades de 28 a 35 ‰, porém os estágios de pós-larvas são quase sempre em tanques em que a salinidade é mais baixa. A melhor sobrevivência e crescimento de *P. merguensis* ocorre em salinidades superiores a 15 ‰; por outro lado, *P. monodon* pode sobreviver em água doce por aproximadamente um mês. Para a espécie *L. vannamei*, salinidades de 15 a 25‰ são consideradas ideais, podendo ser cultivada com êxito em salinidades maiores ou menores do que estas.⁷

De acordo com Chien,⁸³ a ecdise (muda) dos camarões em salinidades extremamente altas ou baixas, requer mais tempo e energia. Este acréscimo de tempo aumenta a vulnerabilidade dos indivíduos a predadores e ao canibalismo, além de prolongar sua incapacidade para se alimentar.

No que se refere ao sistema imune e a susceptibilidade em contrair doenças infecciosas, Wang e Chen⁸⁴ encontraram que juvenis de *Litopenaeus vannamei* apresentam menor mortalidade, quando infectados com *Vibrio alginolyticus* (10.000 UFC por camarão), em salinidades de 25 e 35 ‰, ao contrário do que em salinidades de 5 e 15 ‰.

Segundo estes autores, em salinidades acima de 25 ‰ o sistema imune dos animais é mais eficiente, devido a um maior número de hemócitos, maior atividade fagocitária e elevada eficiência do sistema enzimático da profenol-oxidase, principal mecanismo imuno-químico dos camarões.⁸⁴

Os ambientes que sofrem influência de fortes períodos de chuva estão sujeitos a maiores flutuações na salinidade e a uma diminuição significativa na alcalinidade da água, criando desta forma condições desfavoráveis ao crescimento dos camarões.

3.3.5- Temperatura

A temperatura é uma grandeza física, que desempenha um papel muito importante sobre os parâmetros químicos e todos os organismos aquáticos estudados. Constitui-se num dos principais limitantes de uma grande variedade de processos biológicos, desde a velocidade de reações químicas simples, até a distribuição ecológica de uma espécie animal.⁸⁵ Em geral, a temperatura modifica propriedades como a viscosidade, tensão superficial, constante de dissociação, pressão de vapor e solubilidade de materiais. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica mínima, máxima e ótima para o crescimento, migração, desova e incubação dos ovos.

De acordo com Jiravanichpaisal et al.⁸⁶ a infecção de camarões da espécie *Litopenaeus vannamei* pelo vírus WSSV não ocorre em temperaturas maiores que 20 °C, enquanto que este vírus facilmente infecta peixes em temperaturas menores.

3.3.6- Amônia

Introduzindo-se peixes, plantas e alimentos em aquário, intensifica-se o processo natural denominado Ciclo do Nitrogênio (Figura 12). O alimento que não é consumido por peixes e seus detritos são oxidados, transformando-se em Amônia e em espécies químicas relacionadas. Durante este processo, os resíduos inicialmente transformam-se em dióxido de carbono e compostos de amônia (NH₃) e seus derivados.⁴⁷ O dióxido de carbono é

consumido principalmente pela fotossíntese das plantas ou eliminado durante a aeração na superfície do aquário. O processo é iniciado pela conversão dos detritos e excrementos de peixes para amônia, composto nitrogenado potencialmente tóxico. As bactérias conhecidas como nitrificantes, transformam através da oxidação bioquímica, amônia em nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), conforme as seguintes equações:



Estas reações podem se inverter em meio anaeróbico, como no caso dos sedimentos, resultando em amônia. A dinâmica do processo é dependente da disponibilidade de oxigênio dissolvido, que por sua vez depende da agitação do meio aquoso. Estas reações de nitrificação são mais rápidas entre pH 7 e 8, e temperaturas de 25 a 35°C.⁷

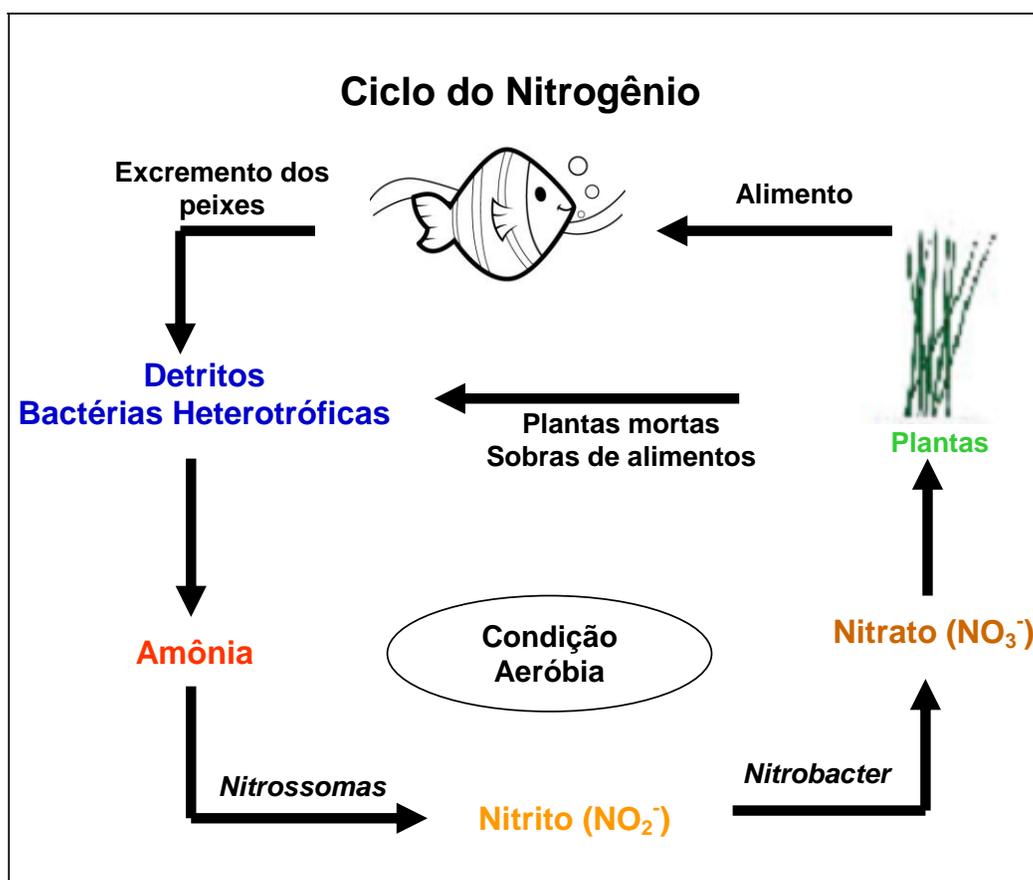
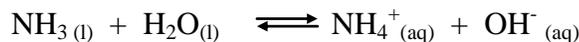


Figura 12: Esquema ilustrativo do Ciclo do Nitrogênio.

A amônia é um gás extremamente solúvel em água, apresentando a seguinte reação de equilíbrio:



Este equilíbrio é dependente de pH, temperatura e salinidade.⁸⁷⁻⁸⁹ De acordo com Wuhrmann e Worker⁹⁰ a forma não ionizada (NH_3) é a mais tóxica para os organismos aquáticos. Por sua vez, Russo⁹¹ percebeu que as membranas branquiais dos peixes são relativamente permeáveis ao NH_3 , mas não ao íon amônio (NH_4^+), enquanto que Meade⁹² constatou que a concentração da forma não ionizada aumenta em dez vezes para cada acréscimo de unidade de pH da água.

A amônia é de natureza lipofílica, ou seja, possui afinidade pelas gorduras e, por isso, difunde-se facilmente através das membranas respiratórias. Por outro lado, o íon amônio tem característica lipofóbica, penetrando com menor rapidez nas membranas, as quais são de natureza lipoprotéica.⁹³

A amônia pode atingir níveis letais ou subletais em sistemas de cultivo estáticos ou de recirculação. Devido a este fator, torna-se importante determinar a tolerância dos organismos aquáticos a este produto. Igualmente, altas concentrações de amônia podem estar presentes em águas de ambientes naturais que recebem águas de despejos domésticos, industriais e agrícolas.⁹⁴

A amônia é tóxica na concentração de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7,4 a 8,5 sendo nociva para algumas espécies de peixes de água doce.⁹⁵

As três principais rotas pelas quais os peixes e crustáceos eliminam a amônia metabólica são: difusão do NH_3 do sangue para a água, troca de NH_4^+ por Na^+ e transformação para compostos não tóxicos; sendo que a difusão do NH_3 é a principal rota de excreção, devido ao fato de os níveis sanguíneos serem normalmente muito maiores que as concentrações do meio ambiente.^{7,96}

No caso de juvenis do camarão branco do Pacífico, *Litopenaeus vannamei*, Chen e Lin⁹⁶ investigaram a toxicidade aguda da amônia em função da salinidade, e observaram que a toxicidade da amônia aumenta com o tempo de exposição. Os valores de

Concentração Letal (LC₅₀) de NH₃ para diferentes salinidades em função do tempo de exposição são apresentados na tabela 6.

Tabela 06: Valores de concentração letal (LC₅₀) de amônia, em mg L⁻¹, para juvenis do camarão branco do Pacífico, *Litopenaeus vannamei*, em diferentes salinidades (‰) e tempos de exposição.⁹⁶

Salinidade (‰)	LC ₅₀ (mg L ⁻¹)			
	24 h	48 h	72 h	96 h
15	2,95	2,0	1,59	1,20
25	2,93	2,16	1,91	1,57
35	2,78	2,18	1,82	1,60

3.3.6.1- Nitrito e nitrato

O nitrito (NO₂⁻) é uma espécie química intermediária do processo de nitrificação, em que a amônia é oxidada por bactérias para nitrito e em seguida para nitrato (NO₃⁻), em sistemas de aquicultura.^{97,98}

O nitrito em altas concentrações provoca a oxidação do átomo de ferro da molécula de hemoglobina, que passa do estado ferroso (Fe²⁺) para o estado férrico (Fe³⁺), com a conseqüente formação de meta-hemoglobina, incapaz de transportar oxigênio aos tecidos, estabelecendo-se um quadro de hipoxia e cianose, provocando, assim, a morte dos organismo por asfixia.⁹⁹⁻¹⁰³ O nitrito confere ao sangue uma inconfundível cor marrom, indicando a oxidação do pigmento respiratório.¹⁰⁴ Acredita-se que o mesmo fenômeno possa ocorrer com o átomo de cobre da molécula de hemocianina dos crustáceos.^{105,106}

Os peixes são capazes de absorver tanto o ácido nitroso como o nitrito, pois ambos são ativamente transportados através das brânquias, pelas células lamelares do cloro.

Para juvenis do camarão marinho *Litopenaeus vannamei*, Chen e Lin,⁹⁶ determinaram a toxicidade aguda do nitrito para LC₅₀ em três salinidades diferentes, em função do tempo de exposição. Concluíram que em maior salinidade, menor é a toxicidade deste composto, como pode ser observado na tabela 7.

Tabela 07: Valores de concentração letal (LC₅₀) de nitrito, em mg L⁻¹, para juvenis do camarão branco do Pacífico, *Litopenaeus vannamei*, em diferentes salinidades (‰) e tempos de exposição.⁹⁶

Salinidade (‰)	LC ₅₀ (mg L ⁻¹)				
	24 h	48 h	72 h	96 h	144 h
15	187,9	142,2	92,5	76,5	61,1
25	274,1	244,0	224,8	178,3	152,4
35	521,2	423,9	375,0	321,7	257,2

A toxicidade do nitrato em animais aquáticos não chega a ser um sério problema, o que explica por que os fertilizantes a base de nitrato são mais seguros do que aqueles à base de amônia. Porém, este composto pode se tornar potencialmente tóxico em sistemas de recirculação de água (sistemas fechados), onde altos níveis podem ser alcançados como resultado da nitrificação da amônia. A toxicidade deste composto é devido a seu efeito sobre a osmorregulação e possivelmente sobre o transporte de oxigênio.⁷

Tsai e Chen¹⁰⁷ investigaram a toxicidade do nitrato para LC₅₀ em juvenis de *Penaeus monodon* em salinidades diferentes e tempos de exposição (Tabela 8). Estes autores afirmam que as concentrações letais para esta espécie, para as salinidades de 15, 25 e 35 ‰, são iguais a 145, 158 e 232 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 08: Valores de concentração letal (LC₅₀) de nitrato, em mg L⁻¹, para juvenis de *Penaeus monodon*, em diferentes salinidades (‰) e tempos de exposição.¹⁰⁷

Salinidade (‰)	LC ₅₀ (mg L ⁻¹)		
	48 h	72 h	96 h
15	2876	1723	1419
25	3894	2506	1575
35	4970	3525	2316

3.3.7- pH

O pH é um parâmetro muito importante a ser considerado na aquicultura, por apresentar efeito sobre o metabolismo e processos fisiológicos de peixes, camarões e todos os organismos aquáticos. As solubilidades de nutrientes, como fosfato e amônia, também são fortemente modificadas. As reações biológicas podem aumentar o pH pela geração de amônia ou diminuição do pH pela geração de ácidos orgânicos em meio redutor.

O pH exerce uma forte influência sobre a toxicidade de certos parâmetros químicos, tais como a amônia, que se torna mais abundante em pH alcalino, e o gás sulfídrico, que aumenta proporcionalmente em pH ácido, ambos discutidos anteriormente.

A acidez do meio modifica a forma em que as espécies se apresentam, como por exemplo, as que ocorrem com o carbono, $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ que podem, por sua vez, interagir com outras espécies químicas presentes. A partir da formação de carbonato poderá ocorrer a precipitação de carbonato de cálcio ou produzir gás carbônico em meio ácido. A disponibilidade das espécies químicas do carbono exerce influência na acidez, alcalinidade e dureza da água. As faixas letais de acidez e alcalinidade estão abaixo de pH 4 e acima de pH 11, respectivamente. Águas com valores de pH entre 6,5 e 9,0 são as mais adequadas para a criação de peixes.⁷

De acordo com Páez-Osuna, os valores de pH encontrados em águas estuarinas e marinhas oscilam entre 7,0 e 9,0; apresentando poucas informações a respeito do efeito do pH em camarões marinhos.¹⁰⁸ Segundo BOYD,⁴² em pH menor do que 4,0 as espécies atingem o ponto denominado morte ácida; em condições de pH entre 4,0 a 6,0 e 9 a 11,0 há um crescimento lento, já em pH na faixa de 6,0 a 9,0 é alcançada a faixa ótima de crescimento. Por outro lado, acima de pH 11,0, ocorre o chamado processo de morte alcalina.^{42,109}

As águas marinhas possuem um sistema “tampão” regulador do pH, constituído principalmente pela presença de carbonatos na água. Assim, torna-se raro encontrarmos valores pH menores do que 6,5 e maiores que 9,5 em estuários. Este parâmetro pode ser considerado como um termômetro indicador do estado de alteração das condições habituais de águas estuarinas e marinhas.⁸⁰

Já nos sistemas de cultivo ocorre uma flutuação diuturna dependente principalmente da biomassa de fitoplâncton e da respiração dos organismos presentes no viveiro. A

metabolização da matéria orgânica também afeta o pH, por consumir oxigênio e liberar CO₂ na água.⁸⁰

3.4- Potenciometria

A base da potenciometria foi estabelecida por Nernst, em 1888, que descreveu a origem do potencial de eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal, e o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox, e desde então, a potenciometria vem ampliando espaços significativos na área compreendida pelas metodologias eletroquímicas de análise.^{110,111} Eletrodos de primeiro e de segundo tipo são muito utilizados na obtenção experimental de propriedades físico-químicas de soluções eletrolíticas, tais como: número de transporte, coeficientes de atividade, constantes de equilíbrio e pH.^{110,111}

Desde o início do século XX, com a descoberta do primeiro sensor potenciométrico utilizado para medir a acidez de uma solução aquosa, proposto por Nernst em 1897, várias pesquisas e eletrodos foram desenvolvidas, inicialmente focada na medição de pH.¹¹²

Eletrodos seletivos a íons são definidos como sensores eletroquímicos que monitoram variações de atividade iônica em solução, sendo o potencial do eletrodo descrito pela equação de Nernst (1a):

$$E = E^{\circ} \pm (RT/nF) \ln (a_A) \quad (1a)$$

onde: E representa o potencial do eletrodo seletivo a íon; E° , o potencial padrão do eletrodo; R , a constante dos gases (8,314 JK⁻¹mol⁻¹); T , a temperatura absoluta em Kelvin (T°C + 273,15); F , a constante de Faraday (96.485 C mol⁻¹); n corresponde ao número de elétrons transferidos; \ln é o logaritmo natural (2,303 log) e a_A , a atividade do íon primário para o qual o eletrodo responde. O sinal da equação é positivo quando A é cátion e negativo quando é ânion.

A resposta do eletrodo é tida como nernstiana, quando a constante 2,303 RT/nF, for igual a (59,1/n) mV ou (0,0591/n) V a 25°C, para n=1.

$$E = E^{\circ} \pm (0,0591/n) \log (a_A) \quad (1b)$$

Valores entre 55,0 mV e 60,0 mV são considerados nernstianos dependendo das condições de análise. Os termos subnernstiano e supernernstiano são utilizados quando o valor desta constante estiver abaixo de 55,0 mV ou acima de 60,0 mV, respectivamente.¹¹¹

Embora a potenciometria tenha surgido no final do século XIX, os eletrodos seletivos a íons começaram a ser utilizados a partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski. Em 1966, Ross, trabalhando para empresa Orion, propôs o eletrodo de membrana líquida para cálcio, sendo até o momento um dos eletrodos seletivo a íons mais empregado, seguido do eletrodo de fluoreto à base de cristal de LaF₃ e do eletrodo de vidro. Em 1970, Moody, Oke e Thomas, usaram pela primeira vez, eletrodos de membrana líquida à base do polímero PVC, simplificando bastante a construção dos eletrodos seletivos a íons, diminuindo a alta resistência e o tempo de resposta do eletrodo.¹¹²

O desenvolvimento dos eletrodos seletivos com base enzimática, os biossensores, permitiu que sensores potenciométricos pudessem ser utilizados na medição de substâncias biológicas não iônicas.^{113,114} Catrall e Freiser¹¹⁵ construíram o primeiro eletrodo seletivo a íon de fio revestido, que apresentava muitas vantagens, entre elas, a eliminação da solução de referência interna, a diminuição do tempo e custo de fabricação, bem como a possibilidade de fazer a miniaturização intercelular e outras possíveis medições eletroquímicas *in vivo*. Muitos eletrodos seletivos a cátions tem sido desenvolvidos e discutidos na literatura.¹¹⁶⁻¹¹⁸

Finalmente, pode-se considerar que a última revolução dos eletrodos seletivos a íons ocorreu com o desenvolvimento do transistor de efeito de campo sensível a íon (ISFET). A importância dos ISFET pode ser atribuída à sua capacidade de miniaturização e a possibilidade de usar os processos da microeletrônica na sua microfabricação. Isto permitiria a produção em massa destes sensores, os quais poderiam ser empregados no monitoramento de espécies de interesse *in vivo*.¹¹²

Desde o aparecimento do eletrodo de vidro, surgiram muitas controvérsias para explicar o mecanismo de funcionamento dos eletrodos seletivos a íons baseado no potencial Donnan, onde uma distribuição desigual de íons entre duas fases separadas por uma membrana semipermeável ocorria quando os íons eram capazes de permear a membrana, provocando assim, um equilíbrio eletroquímico e conseqüentemente, um potencial elétrico era estabelecido entre os dois lados da membrana. Contudo, o mecanismo mais difundido

foi o baseado na teoria de troca iônica entre os íons Na^+ da camada gel da membrana de vidro com os íons H^+ da solução.¹¹²

Em 1935-36, Teorell, Meyer e Sievers provaram que o mecanismo de troca iônica não poderia explicar o desenvolvimento do potencial num eletrodo seletivo a íon, e propuseram o potencial de fase-limite (*boundary-potential*), contudo eles mantiveram os conceitos teóricos de membrana porosa contendo cargas em sítios fixos.¹¹² Posteriormente, Pungor e Toth¹¹⁹ assumiram que o potencial se desenvolvia somente na superfície do eletrodo. Atualmente, o conceito da dupla-camada elétrica e duplo capacitor, com ênfase na interface eletrodo-solução tem sido a proposta mais recente para explicar o desenvolvimento do potencial elétrico nos eletrodos seletivos a íons.^{110,112}

Os métodos potenciométricos são baseados em medidas do potencial das células eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis e compreende dois métodos distintos, a titulação potenciométrica e a potenciometria direta. Na titulação potenciométrica, o potencial da célula varia bruscamente próximo do ponto de equivalência. A titulação potenciométrica é uma técnica de localização do ponto final na análise volumétrica, aplicável sempre que se disponha de um eletrodo indicador para a espécie desejada. Uma das vantagens da titulação potenciométrica é a possibilidade de conduzir a titulação automaticamente.¹²⁰

A potenciometria direta determina a concentração do íon ativo medindo-se a diferença de potencial entre um eletrodo indicador e um eletrodo de referência, ou seja, a diferença de potencial da célula (ddp). A maior aplicação do método é na determinação potenciométrica do pH. Uma vantagem da potenciometria direta é que as medições são realizadas sem que as espécies químicas das soluções sejam afetadas.¹²⁰

Os eletrodos indicadores, essenciais para a prática da análise potenciométrica, são de dois tipos gerais, os eletrodos metálicos e os eletrodos de membrana.¹²⁰ Os eletrodos do primeiro tipo são constituídos de um metal participante do próprio sistema ou, então, de um metal inerte em contato com um sistema de oxidação-redução. Os eletrodos de membrana baseiam-se em reações de troca iônica e difusão de íons nas interfaces de diferentes tipos de membranas.^{110,120}

3.4.1- Eletrodos de membrana sólida

Os eletrodos de membrana, representados por muito tempo pelo eletrodo de vidro, vem sendo usado com sucesso há cerca de 70 anos na determinação potenciométrica do pH. Na década de 60, extensas investigações a respeito do comportamento de membranas de vidro e de outros materiais tiveram como resultado o desenvolvimento de diversos tipos de membrana sensíveis a outros íons que não apenas ao íon hidrogênio. Os eletrodos indicadores de membrana, são classificados de acordo com a composição da membrana sensível:¹²⁰

- eletrodos de vidro;^{110,120}
- eletrodos com membrana líquida;^{110,111,118-121}
- eletrodos com membrana em estado sólido.

Existem hoje eletrodos de membrana com muito boa seletividade para numerosos cátions e ânions.^{118,121-123}

Com o surgimento de eletrodos seletivos a íons com membrana no estado sólido,¹²⁴ ampliou-se a variedade de íons detectados pela potenciometria. Os eletrodos seletivos apresentam um potencial dependente da atividade da espécie em solução. A medida da diferença de potencial estabelecida entre os eletrodos seletivos a íons e um eletrodo de referência apropriado, permite determinar as atividades (ou concentrações, se houver ajuste da força iônica do meio) da espécie livre em solução.¹²⁵ A resposta depende do tipo e da concentração das espécies em solução, sendo definida pela “equação de Nernst modificada” ou “equação de Nikolski-Eisenman” (2).

$$E = K + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log \left[a_A + k_{A,B}^{POT} \left(a_B^{Z_A/Z_B} \right) + k_{A,C}^{POT} \left(a_C^{Z_A/Z_C} \right) + k_{A,N}^{POT} \left(a_N^{Z_A/Z_N} \right) \right] \quad (2)$$

onde a_A é a atividade do íon principal A; a_B , a_C e a_N são atividades dos íons interferentes; z_A , z_B , z_C e z_N são números inteiros que representam as grandezas das cargas dos íons envolvidos, e $k_{A,B}^{POT}$, $k_{A,C}^{POT}$ e $k_{A,N}^{POT}$ são os coeficientes de seletividade potenciométricos do íon principal com relação aos íons interferentes. Quando espécies interferentes estiverem ausentes na solução ($a_B = a_C = a_N = 0$), a equação é, então, simplificada:

$$E = K + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log a_A \quad (3)$$

Se a força iônica está ajustada, a atividade do íon A é igual ao produto do coeficiente de atividade (f_A) e sua concentração C_A , ou seja, $a_A = f_A C_A$. Substituindo na equação 3, teremos:

$$E = K + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log f_A + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log C_A \quad (4)$$

Mantendo f_A constante, então o potencial do eletrodo varia linearmente com a concentração, podendo ser expressa como:

$$E = K' + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log C_A \quad (5)$$

onde K' inclui o termo $(2,303RT / Z_A F) \log f_A$.

Relacionando o termo K' com o potencial do eletrodo de referência (E_{ref}) e o potencial de junção líquida (E_Δ):

$$E = K' + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log C_A - E_{ref} + E_\Delta \quad (6)$$

Desta maneira, a equação acima pode ser reescrita incluindo o termo K'' que inclui K' , E_{ref} e E_Δ .

$$E = K'' + \frac{2,303RT}{Z_A F} \log C_A \quad (7)$$

Pode-se calcular o coeficiente de atividade a 25 °C, através da expressão de Debye-Hückel simplificada:¹¹⁰

$$-\log f_A = \frac{0,512 Z_A^2 \mu_o^{1/2}}{1 + \mu_o^{1/2}} \quad (8)$$

onde Z_A representa a carga da espécie A e μ_o a força iônica da solução.

3.4.1.1- Histórico dos eletrodos de membrana sólida

Em 1966, Frant e Ross,¹²⁴ construíram o primeiro eletrodo de membrana sólida, que consistia de um cristal sensor de LaF_3 que respondia aos íons La^{3+} e F^- . Partindo da idéia de que era possível, através de pressão sobre um precipitado, formar uma membrana cristalina, inúmeras pesquisas foram realizadas para demonstrar que pastilhas feitas com misturas de

sulfetos metálicos como sulfetos de prata, respondiam aos íons do segundo metal. Em 1968, membranas de Ag_2S foram construídas com êxito.¹²⁶

Eletrodos deste tipo, construídos com um precipitado inorgânico, são denominados eletrodos de membrana homogênea.¹²⁷ Existem também, eletrodos em que a membrana formada a partir do precipitado inorgânico é misturada com uma matriz inerte, como borracha de silicone¹²⁸; PVC¹²⁹; grafite hidrofobizada¹³⁰ ou resina epóxi não condutora¹³¹, sendo chamados de eletrodos de membrana heterogênea.

Os eletrodos constituídos de membrana sólida ou de membrana cristalina possuem os centros ativos fixos para a troca iônica na membrana e não acusam mobilidade iônica. A construção de um eletrodo seletivo de membrana sólida depende da forma do material ativo.¹³² Os que possuem como material ativo cristais simples, membrana homogênea e/ou heterogênea, geralmente possuem as formas mostradas na figura 13.

Em alguns casos, a membrana é cortada a partir de um monocristal. Em outros, são produzidos discos de sólido cristalino finamente pulverizado moldados sob pressão, podendo ser sinterizado. Uma membrana típica tem diâmetro de cerca de 10 mm de diâmetro e espessura de 1 a 2 mm.¹²¹

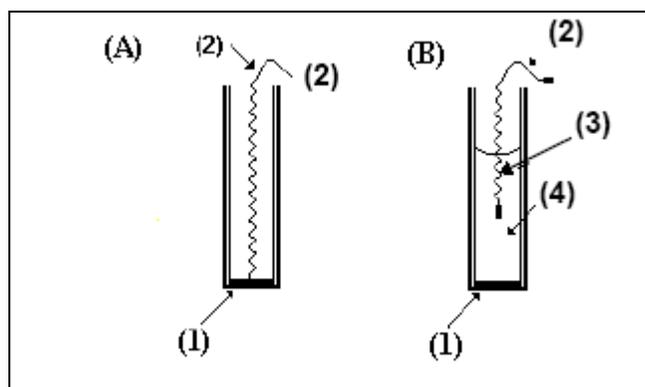


Figura 13: Esquema usual de construção de eletrodos de membrana sólida seletivos a íons; (A) - disco prensado ou monocristal com contato sólido. (B) - disco prensado ou monocristal com eletrodo de referência interna; sendo: (1) - membrana, (2) – cabo coaxial, (3) - eletrodo de referência interna, (4) - solução de referência interna.¹²¹

Os eletrodos de membrana sólida possuem as respostas mais rápidas dentre todos os outros eletrodos seletivos a íons. Em soluções homogêneas, o potencial se estabiliza em

segundos e em alguns casos, frações de segundos. Em amostras de pequenos volumes eles respondem em tempos da ordem de milisegundos, enquanto para volumes maiores respondem com tempos da ordem de segundos. A faixa de concentração varia de acordo com o eletrodo, sendo o limite de detecção dependente da natureza de cada membrana e de suas propriedades, como por exemplo, a rugosidade e a velocidade de oxidação.¹³³

Do mesmo modo os eletrodos de membrana sólida são os mais estáveis entre os eletrodos seletivos. Problemas de estabilidade podem ser causados pelo uso permanente do eletrodo em soluções com íons interferentes que podem se depositar sobre a membrana, aumentando significativamente o tempo de resposta. Outro problema é o uso contínuo de uma membrana em soluções extremamente diluídas, que causam com o tempo, a dissolução desta. Como a dissolução não ocorre de forma homogênea, a superfície fica esburacada, comprometendo a reprodutibilidade dos resultados e o tempo de resposta devido à estagnação de pequenas quantidades de solução no interior dos buracos. No entanto, a maioria dos eletrodos seletivos de membrana sólida fornece excelentes resultados quando rotineiramente usados durante períodos de até três anos.¹²⁰

3.4.1.2- Eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto e suas aplicações

Eletrodos de sulfeto disponíveis comercialmente consistem normalmente de sulfeto de prata policristalino prensado na forma de discos e encaixado em um eletrodo de corpo de resina epóxi. Apresentam alta seletividade desde que o produto de solubilidade da maioria dos outros sais de sulfeto sejam distintamente mais altas.¹⁶ Por outro lado, alguns sensores com filmes sensivelmente polimerizados eletroquimicamente, sensores de sulfeto são quase exclusivamente aplicados como membranas cristalinas.¹²⁷ O eletrodo de Ag_2S no estado sólido é um eletrodo metálico de segundo tipo, apresentando maior sensibilidade para a determinação do potencial dos íons Ag^+ e S^{2-} , tendo em vista o baixo produto de solubilidade do Ag_2S ($\log K_s = -50,1$).¹⁶

Em uma solução aquosa, a resposta do eletrodo seletivo a íon é controlada pela atividade do íon. Em uma solução eletrolítica de multicomponentes, a atividade é claramente afetada pela presença de todos os outros componentes da solução através do

coeficiente de atividade. Se o eletrodo investigado for reversível a ânions provenientes de ácidos fracos de Brønsted (S^{2-} , CN^- , CO_3^{2-} , etc.), então o potencial do eletrodo é significativamente influenciado pela atividade do íon hidrogênio da solução, ou seja, pelo pH.⁷⁴

O emprego da técnica eletroquímica que utiliza eletrodos seletivos aos íons sulfeto (ISE, ou eletrodo similar tipo Ag/Ag_2S , AgX/Ag_2S), é uma alternativa que tem sido empregada com muito sucesso.^{8-13,75-77}

O potencial do eletrodo seletivo ao íon sulfeto (E_S) é dado por:¹³⁴

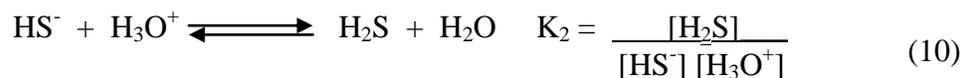
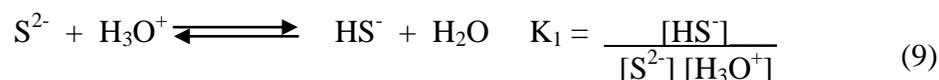
$$E_S = E^{\circ}_S - \frac{2,303RT}{nF} \log a_{S^{2-}} \quad (7)$$

onde E°_S é o potencial padrão do eletrodo de sulfeto.

Em uma solução a uma determinada força iônica, a atividade é proporcional à concentração:¹³⁴

$$E_S = E^{\circ}_S - \frac{2,303RT}{2F} \log [S^{2-}] \quad (8)$$

Assim, a medida da atividade de íons sulfeto livre e a sua concentração analítica podem ser calculadas, partindo-se das constantes de protonação K_1 e K_2 do íon sulfeto:



Para calcular a concentração total de sulfeto dissolvido (c_S), teremos que considerar a concentração do íon sulfeto livre $[S^{2-}]$ e as demais espécies de sulfeto presentes no meio,

$$c_S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \quad (11)$$

Relacionando com suas constantes de protonação, (9) e (10), chega-se a seguinte equação:

$$c_S = [S^{2-}](1 + K_1[H^+] + K_1K_2[H^+]^2) \quad (12)$$

Sabendo-se que os valores das constantes de dissociação do ácido sulfídrico são $K_{a1} = 8,9 \times 10^{-8}$ e $K_{a2} = 1,3 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}$,¹¹⁰ e que $K_1 = 1/K_{a2}$ e $K_2 = 1/K_{a1}$, a concentração total de sulfeto pode, portanto, ser calculada quando o potencial do eletrodo seletivo a sulfeto for medido e o pH é conhecido.¹³⁵

Em pH ácido, $\text{pH} \ll \log K_2$, teremos $c_S \approx [S^{2-}]K_1K_2[H^+]^2$ e o potencial do eletrodo seletivo a sulfeto pode ser escrito como:

$$E_S = E_S^o - \frac{0,0591}{2} \log c_S + 0,0591 \log [H^+] \quad (13)$$

E a diferença de potencial (ddp) ou força eletromotriz (fem) do eletrodo de sulfeto de prata ISE pode ser dada pela seguinte relação:

$$fem_a = E_S^o - E_G = E_{S/G}^o - \frac{0,0591}{2} \log c_S \quad (14)$$

onde E_G é o potencial do eletrodo de referência de vidro.

Esta equação sugere que o valor de fem_a é proporcional à concentração total de sulfeto dissolvido; é independente do pH, e que o conhecimento dos valores atuais das constantes de protonação K_1 e K_2 não é necessário, pois estão incluídas no valor de $E_{S/G}^o$.⁷⁷

Na região alcalina, onde o pH está na faixa entre $\log K_2 \ll \text{pH} \ll \log K_1$, a concentração de sulfeto será dada por $c_S \approx [S^{2-}]K_1[H^+]$, e o potencial do eletrodo assume a seguinte forma:

$$E_S = E_S^o - \frac{0,0591}{2} \log c_S + \frac{0,0591}{2} \log [H^+] \quad (15)$$

E a diferença de potencial, a 25 °C, definida por Guterman *et al.*¹³⁵ é independente do pH e pode ser dada por:

$$fem_b = E_{25/G}^o - 0,0591 \log c_S \quad (16)$$

Como pode ser observado, o valor da fem_b é proporcional à concentração total de sulfeto dissolvido; é independente do pH; o conhecimento atual do valor da constante de protonação K_1 não é necessária (está incluída no valor do eletrodo de referência de vidro,

$E^0_{25/G}$), e varia 59 mV (25 °C) para uma unidade de $\log c_S$ (comparado ao fema na qual varia apenas 59/2 mV).⁷⁷

O eletrodo seletivo ao íon sulfeto pode ser usado para determinar tanto a concentração do íon sulfeto livre, quanto à concentração de sulfeto total, se o valor de pH da solução amostra for determinado simultaneamente em solução aquosa.^{17,74,136}

De acordo com a hidrólise do íon sulfeto:



a etapa (17) afeta a concentração do íon sulfeto de maneira significativa em soluções não muito alcalinas. A verdadeira atividade do íon sulfeto, $a_{S^{2-}}$, será mais baixa do que o nível total, $[S^{2-}]_T$, e pode ser calculada pela relação¹³⁷:

$$a_{S^{2-}} = \frac{f_{S^{2-}}[S^{2-}]}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}}} \quad (19)$$

onde K_{a2} é a constante de ionização do HS^- e $f_{S^{2-}}$ é o coeficiente de atividade do íon sulfeto.

Esta equação indica que para uma concentração total constante do íon sulfeto e para uma força iônica constante, a verdadeira atividade do íon sulfeto aumentará com o aumento do valor do pH. Portanto, uma simples calibração para sulfeto, recomendada pela Orion Research¹³⁸, envolve soluções muito básicas onde a concentração de sulfeto total existe principalmente como íon sulfeto livre.

Em curvas de calibração, para estabilizar a fração constante de sulfeto total na forma de íon sulfeto, é necessário um fundo constante de 1,0 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio, para estabelecer um limite de relação linear Nernstiniano muito baixo.¹³⁶

Níveis de sulfeto menores que 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, ocorrem problemas de oxidação que limitam a reprodutibilidade do eletrodo seletivo em soluções alcalinas.¹³⁶ A adição de ácido ascórbico, que atua como um antioxidante, na preparação das soluções de sulfeto retarda grandemente a oxidação atmosférica do íon sulfeto.^{13,136}

A capacidade de eletrodos seletivos a íons, baseados em membranas sensoras de sulfeto de prata, para o monitoramento de níveis baixos de atividade de íons sulfeto tem

sido demonstrada por titulações potenciométricas a partir da determinação da constante de estabilidade.¹⁷

Os eletrodos seletivos para sulfeto são produzidos em diferentes versões e são aplicados para medição de sulfeto em vários sistemas de amostragem. O eletrodo seletivo a sulfeto é empregado na determinação de sulfeto em águas de poços, de esgotos de efluentes. Este eletrodo também é utilizado na determinação de algumas drogas e outras substâncias fisiologicamente ativas. Obtemperanskaya e col.¹³⁹ sugeriram um método para a determinação de aminas, hidrazinas e hidrazidas de ácidos, amidas e uracilas baseados na formação de seus complexos de Ag^+ e Cu^+ e, subsequente titulação potenciométrica desses complexos com soluções dos sais desses metais usando eletrodos de sulfeto de prata e cobre em meio aquoso, soluções tampão e solventes orgânicos. Hassan e Elnemma¹⁴⁰ sugeriram uma técnica potenciométrica simples para a determinação argentométrica seletiva da Tiamina (vitamina B₁) em pó puro e preparações farmacêuticas, com um eletrodo seletivo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ para a detecção do ponto final. A técnica se baseia na titulação argentométrica direta da tiamina à temperatura ambiente em meio básico, por meio de curvas de titulação potenciométrica com dois intervalos de potenciais consecutivos específicos para a tiamina.¹⁴⁰ Um método simples para a determinação de aminas primárias e secundárias foi desenvolvido por Zaki e col.¹⁴¹, onde os derivados do ditiocarbamato produzidos pela reação das aminas alifáticas primárias com dissulfeto de carbono foram determinados utilizando titulação potenciométrica com nitrato de prata e um eletrodo indicador seletivo $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$.¹⁴¹ O eletrodo seletivo a sulfeto tem sido aplicado na determinação de sulfeto produzido pelas espécies *Desulfovibrio desulfuricans* de bactérias redutoras de sulfato em extratos de mangues estuarinos¹⁴², na determinação de cloro em águas naturais¹⁴³, na determinação de prata em materiais fotográficos¹⁴⁴ e muitas outras aplicações que propiciam uma técnica com maior rapidez e menores custos.

Diversos grupos de pesquisa reportam a fabricação de diferentes eletrodos seletivos a sulfeto para o estudo de ambientes microbianos e biofilmes. As quantidades de sulfeto esperadas para ambientes de bactérias aeróbias e anaeróbias estão na faixa de $1,5 \times 10^{-6}$ – $6,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.^{14,145}

CAPÍTULO IV

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1- Instrumentação

Para a construção dos eletrodos utilizou-se uma prensa hidráulica uniaxial da Skay máquinas hidráulicas 380 V, agitador magnético mod. 257 da Fanem, um sistema de eletrólise composto por uma fonte de 6V/3A e duas resistências, sendo uma de 1000 e outra de 100 Ω da Leeds & Northrup Co. Philadelphia 1620535 e 1620514, respectivamente, e um multímetro digital da MIC-2200 A. As amostras foram pesadas em balança analítica Libror AEX-200G da Shimadzu.

Na determinação de temperatura e oxigênio dissolvido (OD) utilizou-se um oxímetro Sammar MO-880, e as medições de pH, sulfeto, nitrato e amônia foram realizadas num pHmetro/potenciômetro Orion 720A. Para a avaliação dos íons sulfeto, nitrato e amônia empregaram-se os seguintes eletrodos seletivos: Cole-Parmer 27504-28; Cole-Parmer 27504-22 e Orion 9512, respectivamente. Utilizou-se um eletrodo de prata-cloreto de prata como eletrodo de referência.¹²¹ Determinou-se a salinidade através de um condutivímetro da marca Jenco, modelo 1671, e para o potencial redox utilizou-se um medidor YSI F-1100. Todas as determinações foram realizadas *in loco*. Os frascos para acondicionamento das amostras e soluções e os materiais de vidro foram mantidos em ácido nítrico 10% v/v por no mínimo 5 dias.

4.2- Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados apresentavam elevado grau de pureza. Sulfeto de sódio pentahidratado, brometo de sódio, iodeto de potássio e nitrato de prata, todos da marca Merck, foram usados conforme recebidos. As soluções de concentração 10^{-6} - 10^{-1} mol L⁻¹ de sulfeto foram preparadas a partir de uma solução estoque de sulfeto de sódio 1 mol L⁻¹. Todas as soluções foram preparadas com água desionizada.

4.3- Metodologia

4.3.1- Metodologia de Laboratório

4.3.1.1- Construção dos eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto

4.3.1.1.1- Sensor baseado na mistura de brometo de prata e sulfeto de prata

Os sensores são misturas de brometo de prata e sulfeto de prata ($\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$), preparadas segundo o processo descrito por Lima e Machado ¹⁴⁶, com modificações realizadas pela autora.

Na obtenção da mistura sólida $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ na proporção 1:1, juntou-se 25 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto de sódio (Na_2S) com 25 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBr. Adicionou-se lentamente sob agitação vigorosa e constante, 75 mL de solução de nitrato de prata (AgNO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, quantidade necessária para precipitar completamente íons sulfeto e brometo. A solução foi mantida sob agitação constante por mais 30 minutos. Após repouso e decantação o sólido obtido foi lavado várias vezes com água desionizada e seco em estufa a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, sendo então triturado e conservado em dessecador.⁹³

Na elaboração da mistura 1:2 e 2:1 de $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$, os sólidos AgBr e Ag_2S foram obtidos separadamente.⁹⁹ Na precipitação de AgBr , juntou-se 25 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBr com 25 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 , enquanto que o Ag_2S foi obtido misturando-se 50 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 com 25 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2S . As misturas foram mantidas sob agitação constante por 30 minutos. Os precipitados foram filtrados separadamente, lavados várias vezes com água destilada para a completa remoção dos íons Na^+ e NO_3^- , e secos em estufa a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo macerados separadamente por aproximadamente 30 minutos. As proporções 1:2 e 2:1 foram feitas através de pesagem estequiométrica de AgBr e Ag_2S , e após, maceradas durante 30 minutos para alcançar o máximo de homogeneidade entre os precipitados.

4.3.1.1.2- Sensor baseado na mistura de iodeto de prata e sulfeto de prata

Os precipitados AgI e Ag₂S obtidos separadamente foram empregados para preparar o sensor (AgI/Ag₂S) na proporção 1:1. O precipitado AgI foi preparado através da mistura de 100 mL de KI 0,25 mol L⁻¹ e 100 mL de AgNO₃ 0,25 mol L⁻¹, enquanto que o Ag₂S foi obtido misturando-se 100 mL de solução 0,50 mol L⁻¹ de AgNO₃ com 50 mL de solução 0,28 mol L⁻¹ de Na₂S. As misturas foram mantidas sob agitação constante por 30 minutos. Os precipitados foram filtrados separadamente, lavados várias vezes com água destilada para a completa remoção dos íons K⁺, Na⁺ e NO₃⁻, e secos em estufa a aproximadamente 80 °C, sendo macerados separadamente por aproximadamente 30 minutos. A proporção 1:1 foi obtida através de pesagem estequiométrica de AgI e Ag₂S, e após, maceradas durante 30 minutos.

4.3.1.1.3- Construção dos discos de membrana e dos eletrodos

Quantidades de 0,30 g de sólido foram submetidas à pressão de 30 MPa, com uma prensa hidráulica uniaxial e uma matriz de metal duro cilíndrica de 10 mm de diâmetro para formar discos nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 de AgBr/Ag₂S, respectivamente, e discos na proporção 1:1 de AgI/Ag₂S, obtidos no laboratório de materiais da Engenharia de materiais da UFSC. Escolheu-se essa pressão por formar uma membrana mais compacta e não quebradiça. Um eletrodo com solução interna foi construído colando-se a pastilha 2:1 de AgBr/Ag₂S em um tubo de vidro com aproximadamente 10 cm de altura e 1,0 cm de diâmetro. No eletrodo foi inserido internamente um fio de prata coberto por uma fina camada de cloreto de prata, em solução 10⁻² mol L⁻¹ de Na₂S e NaCl. Os demais eletrodos foram preparados fixando-se o disco em um bastão de grafite espectroscópico com cola condutora baseada em mistura de araldite e grafite em pó.

Os eletrodos foram condicionados, deixando-os imersos em uma solução 10⁻³ mol L⁻¹ de Na₂S por aproximadamente 2 horas. A figura 14 ilustra os eletrodos construídos de membrana seletiva para sulfeto.

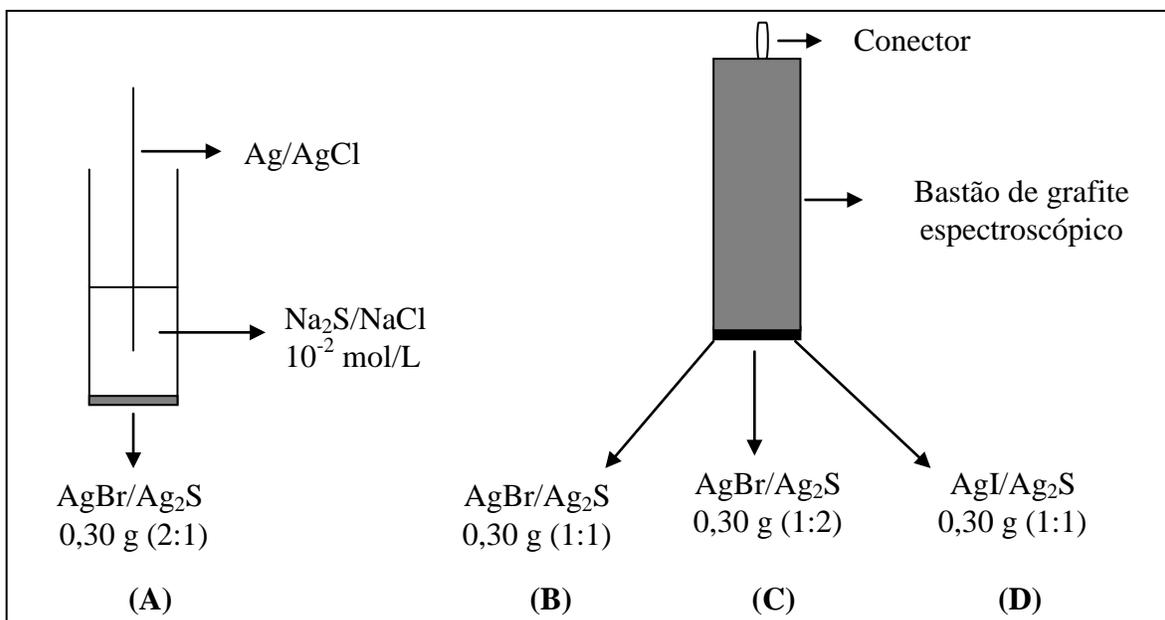


Figura 14: Eletrodos de membrana seletiva para sulfeto: (A) AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna; (B) AgBr/Ag₂S (1:1); (C) AgBr/Ag₂S (1:2) e (D) AgI/Ag₂S (1:1).

Todas as medidas foram obtidas pelo método potenciométrico convencional, e curvas de calibração foram realizadas para os eletrodos construídos em laboratório e comparadas com a curva de calibração do eletrodo comercial.

4.3.1.1.4 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e Limite Prático de Detecção (LPD)

A IUPAC define o limite inferior de resposta linear (LIRL) como sendo o último ponto da região linear da curva, e limite prático de detecção (LPD), como a intersecção das extrapolações das regiões A e B da curva, ilustrada na figura 15.^{110,147}

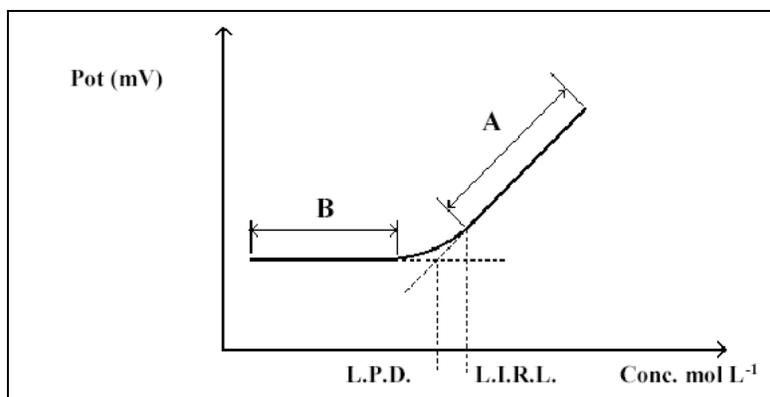


Figura 15: Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e Limite Prático de Detecção (LPD).^{110,147}

Para a determinação dos limites LIRL e LPD, avaliou-se a resposta dos eletrodos na faixa de concentração de 10^{-6} a 10^{-1} mol L⁻¹ de sulfeto, mantendo-se a temperatura ambiente de 25 °C.

4.3.1.2- Montagem dos aquários

Três aquários com capacidade de 45 litros foram montados em laboratório, simulando tanques de cultivo. Em dois aquários foram colocadas 9 larvas de camarão e no terceiro, 8 larvas de camarão da espécie *L. vannamei* PL₃₀, cedidas pelo Laboratório de Camarões Marinhos (LCM) da UFSC, localizado próximo a Barra da Lagoa. O fundo dos aquários foi recoberto com uma camada de aproximadamente 2 cm de sedimento oriundo da fazenda Coopersanta de Laguna/SC. Os tanques foram preenchidos com aproximadamente 20 litros de água do mar, também coletada no LCM, sendo o volume de água repostado conforme a taxa de evaporação. Os tanques foram aerados durante todo o período do experimento e as larvas foram alimentadas diariamente com ração para camarões. Parâmetros como pH, salinidade, temperatura, Oxigênio Dissolvido (O. D.), pE, amônia e nitrato foram avaliados durante esse período. Para avaliar a quantidade de sulfeto, utilizaram-se os eletrodos construídos que apresentaram as melhores repostas após

avaliação. A temperatura dos tanques foi mantida entre 23 e 26 °C. Na figura 16 são apresentados os aquários montados no Laboratório 310, do grupo GEPEEA/UFSC.

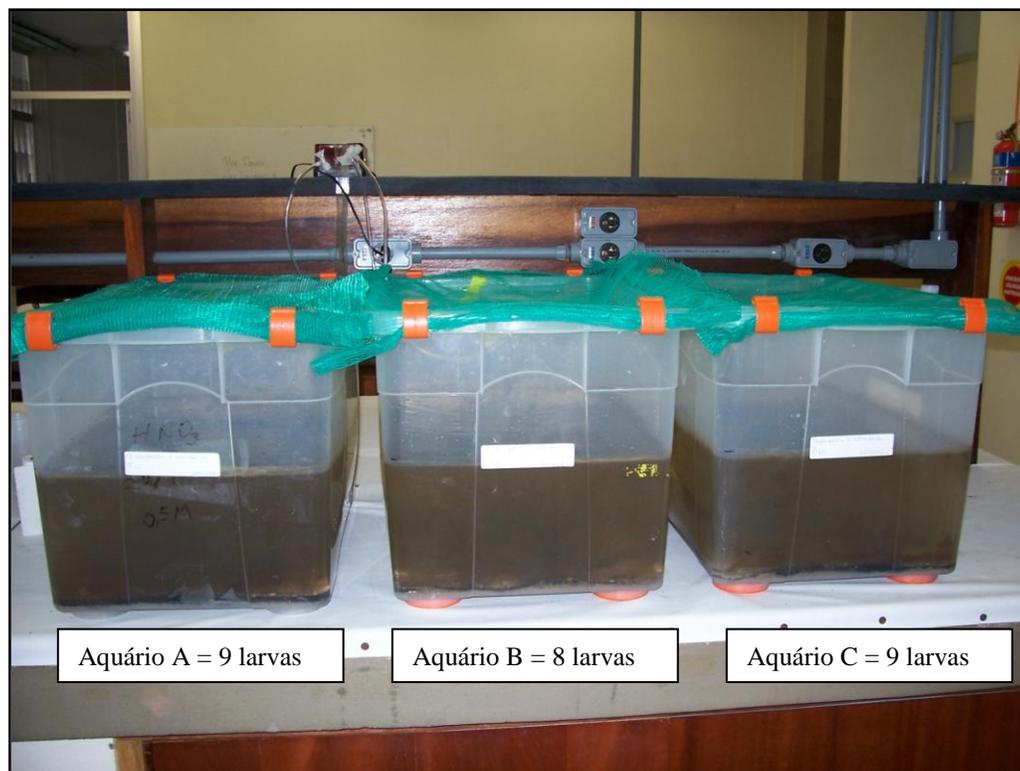


Figura 16: Aquários montados no Laboratório 310 - GEPEEA/UFSC, contando 8 larvas (B) e 9 larvas (A e C) de camarão *L. vannamei*.

4.3.2.- Metodologia de Campo

4.3.2.1- Área de Estudo

Os estudos foram realizados em três fazendas de carcinicultura marinha que cultivam a espécie *Litopenaeus vannamei*. Duas fazendas particulares de Alagoas, uma localizada no município de Barra de Santo Antônio a 50 km no sentido norte de Maceió, e a outra no município de Coruripe a 93 km, sentido sul de Maceió/AL. Na Figura 17 é apresentado o mapa de localização das duas fazendas. A terceira fazenda está implantada no município de Laguna/SC.

A fazenda A (nome fictício para preservar a identidade verdadeira da empresa) localizada em Barra de Santo Antônio, com posição geográfica de 09°24'17"S e 35°30'26"W, ocupa uma área de 2000 ha, sendo 400 ha de cultivo. Toda a produção de camarões marinhos é destinada a exportação. Durante o cultivo são realizadas análises de nitrato, nitrito, amônia, sulfeto, sulfato, fosfato, através de kits (cartelas), contagem de algas (disco), OD (oxímetro), salinidade, pH, alcalinidade, acidez e temperatura. Os maiores problemas estão relacionados com a correção da salinidade, produção de sulfeto e amônia. A temperatura da água no fundo varia entre 27 e 28 °C, na superfície pode chegar a 36 °C, devido a este fator, o tempo de cultivo é de aproximadamente 90 dias com camarões pesando entre 12 e 15 g. A água para encher os tanques é coletada de um rio que passa ao lado da fazenda e que apresenta salinidade zero e alta concentração de material particulado em suspensão e de matéria orgânica, a correção da salinidade nos tanques é feita com adição de NaCl. Os tanques retangulares de terra com área entre 2,5 e 3,7 ha e profundidade de 1,20 m de profundidade, apresentam uma taxa de evaporação semanal próximo de 15% do volume total, e salinidade entre 0 e 14 ‰. O solo é arenoso, sendo que no final do cultivo, é exposto ao sol durante 15 dias e corrigido com cal ou uréia. Os efluentes após cultivo são lançados diretamente em um rio que passa ao lado da fazenda e a poucos quilômetros desemboca no mar. O povoamento dos tanques é de 20 camarões/m², porém estão sendo feitos testes em dois tanques com alta densidade (40 camarões/m²).

A fazenda apresenta as seguintes etapas: criatório; berçário; cultivo e despesca. As larvas são provenientes dos laboratórios Netuno no Rio Grande do Norte.

A segunda fazenda, denominada aqui de fazenda B, situa-se no município de Coruripe a 10°07'32"S e 36°10'32"W, é de propriedade particular, considerada como uma atividade extra de um engenheiro químico aposentado da BR, possui 8 tanques de cultivo onde não se observou nenhum tipo de monitoramento ou preocupação com o cultivo e com o despejo dos efluentes. A despesca é feita com rede de arrasto, o que auxilia na oxigenação do solo. Os tanques com 1,20 m de profundidade apresentam uma população que varia de 20 a 30 camarões/m². A temperatura da água no fundo varia entre 25 e 28 °C, e na superfície pode chegar a 35 °C, o tempo de cultivo é também de aproximadamente 90 dias com camarões com peso entre 11 e 12 g. O solo também é arenoso, sendo que no final do cultivo, é exposto ao sol durante 15 dias e corrigido apenas com cal.

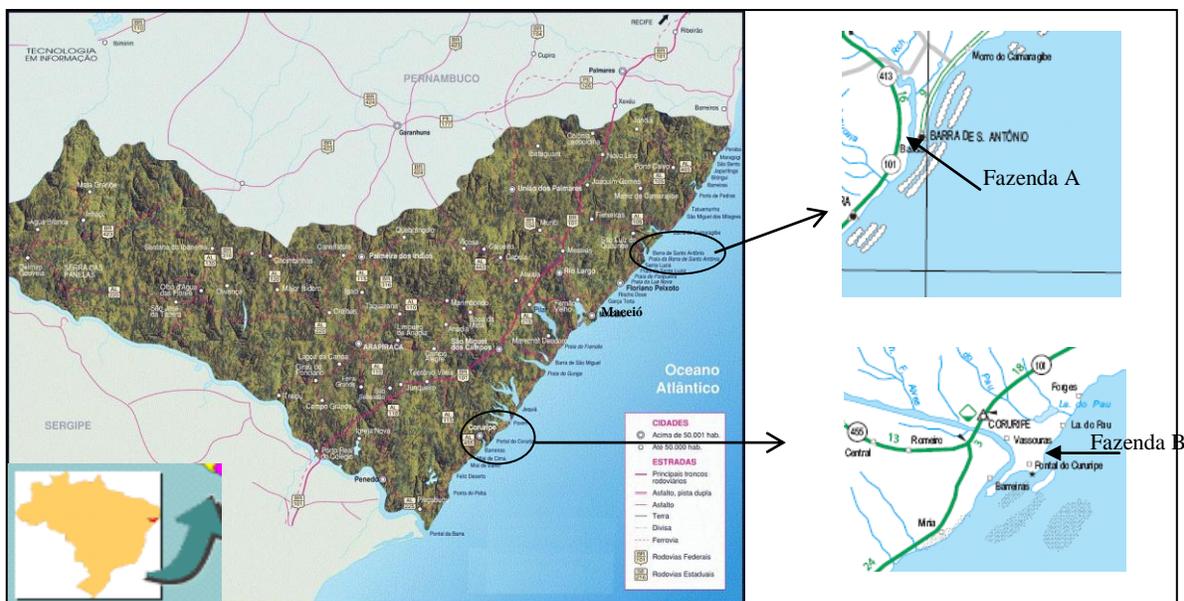


Figura 17: Localização geográfica da Fazenda A em Barra de Santo Antônio/AL e da Fazenda B, em Coruripe/AL.

A terceira fazenda estudada está localizada na comunidade de Campos Verdes no município de Laguna a $28^{\circ}31'36''S$ e $48^{\circ}47'53''W$ (Figura 18). A Cooperativa de produção de camarões de Santa Marta Pequena (Coopersanta) fundada no dia 18 de maio de 2001, é a primeira cooperativa de produção de camarões do país envolvendo 42 famílias de pescadores artesanais de baixa renda. Ao todo, são 155 hectares, 100 deles de lâmina d'água. A fazenda é dividida em três módulos, porém, apenas o primeiro está pronto (cerca de 2 milhões e 200 mil reais investidos). O referido módulo tem 45 hectares de lâmina d'água e a estimativa para o ano 2005/2006 é a produção de 200 toneladas de camarões. Devido ao vírus da mancha branca esta fazenda teve que interromper sua produção e estará povoando seus tanques no mês de janeiro/2007.

No período de estudo os tanques de cultivo estavam todos povoados.

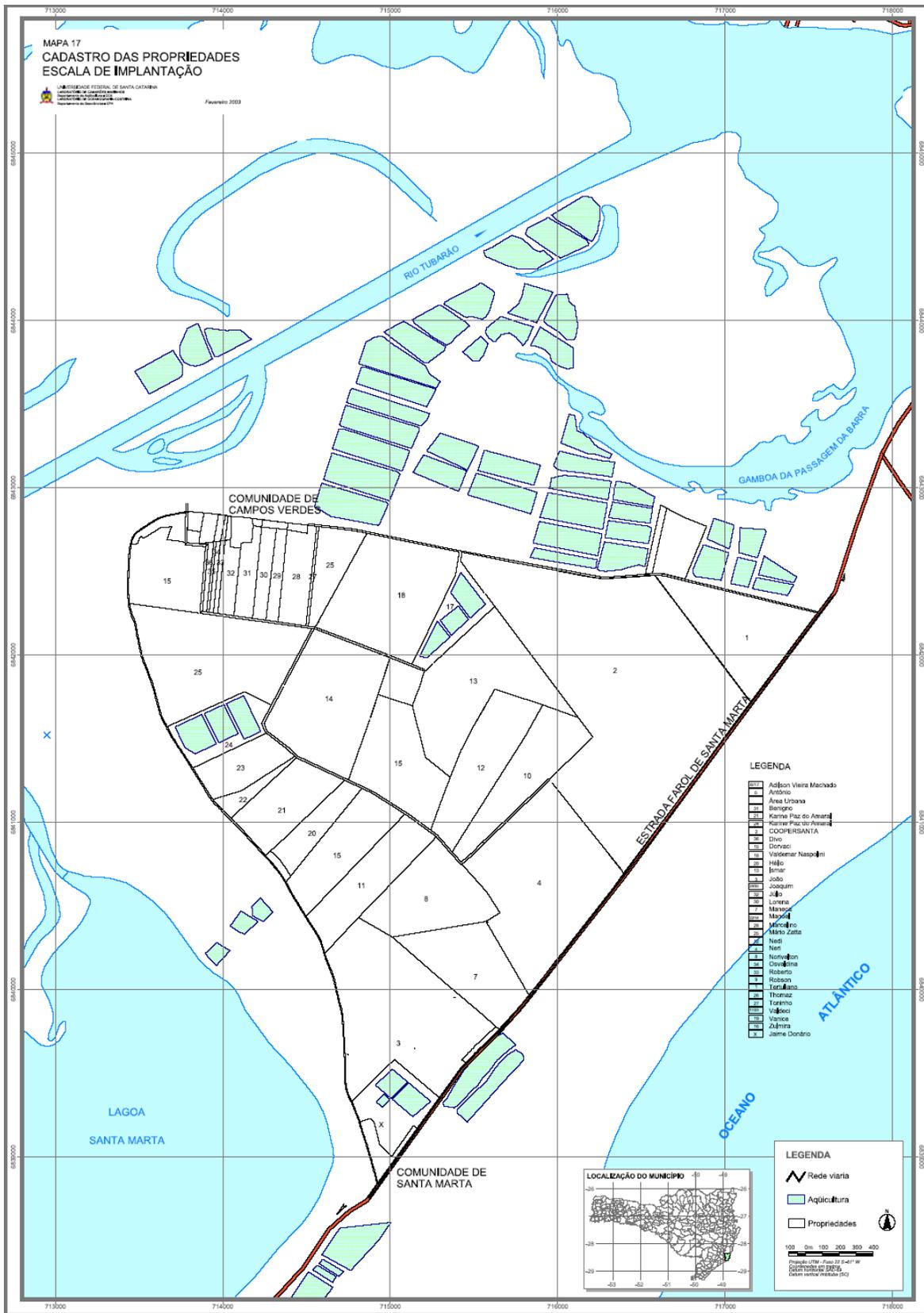


Figura 18: Localização geográfica da Fazenda Coopersanta em Laguna/SC.

4.3.2.2- Coleta e análise das amostras

A estratégia de coleta foi padronizada para as fazendas, sendo as coletas realizadas no período da manhã na fazenda de Laguna e, no período da tarde, nas fazendas de Alagoas.

A rotina de coleta consistia em medir os parâmetros por medidores portáteis para OD, temperatura, pH e salinidade. As amostras de água foram coletadas a uma profundidade de 50 cm, armazenadas em garrafas de PET de 1 L e encaminhadas ao laboratório para análise dos demais parâmetros, e após, eram acidificadas e congeladas para análise de metais.

Nas fazendas de Alagoas foram realizadas quatro coletas, sendo coletadas 5 amostras na fazenda A e duas amostras na fazenda B, em intervalos de dez dias. Na fazenda de Laguna foram realizadas 4 coletas, com duas amostras cada, todas no período da manhã, sendo a primeira realizada após 15 dias de povoamento do tanque, e as demais coletas, a cada 30 dias. Foram analisados 2 tanques de cultivo no período de janeiro a maio/2004.

CAPÍTULO V

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Avaliação dos eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto

5.1.1- Curvas de calibração para os eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto

Primeiramente foram obtidas as curvas analíticas de calibração dos eletrodos construídos e comparadas com a curva do eletrodo comercial da Cole Parmer 27504-28. Nas figuras 19 e 20, são apresentados os gráficos dos eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto na ausência e na presença de solução para ajuste da força iônica, KNO_3 10^{-1} mol L^{-1} , respectivamente.

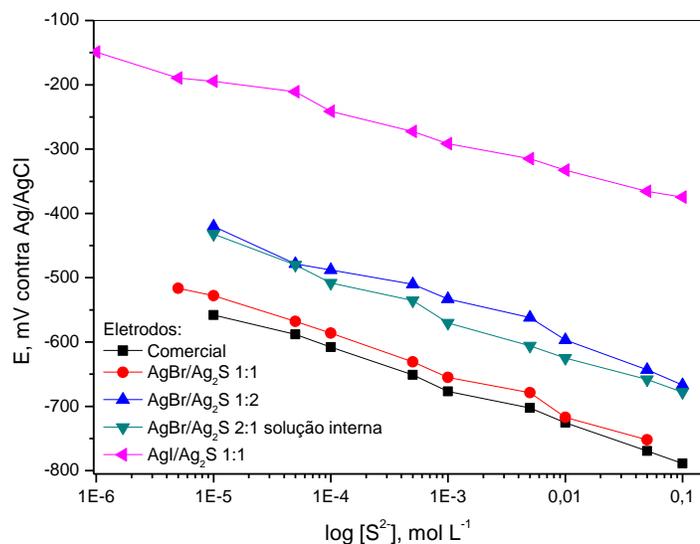


Figura 19: Curva analítica de calibração para os eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto construídos em laboratório e para eletrodo comercial Cole Parmer 27504-28, sem o controle da força iônica.

Observa-se na figura 19, que a diferença de potencial do eletrodo $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ é maior em relação aos demais eletrodos. Provavelmente a membrana desse eletrodo possua porosidade maior, proporcionando uma maior mobilidade dos íons através dela. Mesmo assim o eletrodo $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ apresentou uma boa linearidade na curva analítica ($R = 0,9986$).

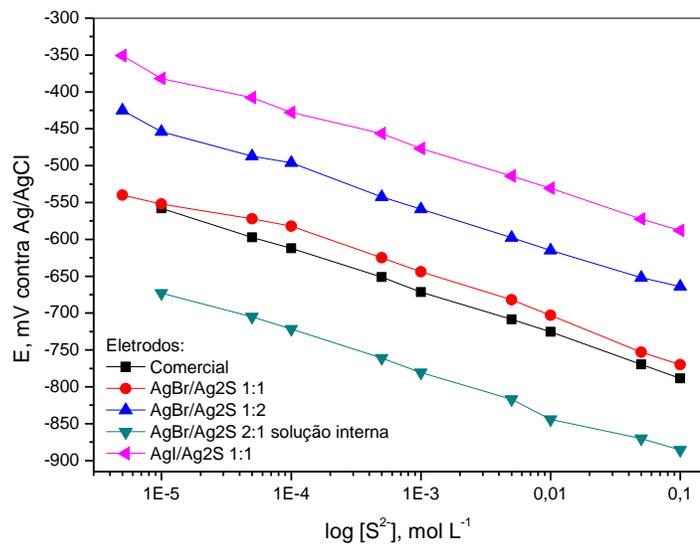


Figura 20: Curva analítica de calibração para os eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto construídos em laboratório e para eletrodo comercial Cole Parmer 27504-28, em meio de KNO_3 10^{-1} mol L^{-1} .

Através das curvas analíticas de calibração construídas para os eletrodos em estudo, na ausência e na presença de solução para ajuste da força iônica, KNO_3 10^{-1} mol L^{-1} , obtiveram-se os valores de coeficiente angular e a faixa de resposta linear. Na tabela abaixo são apresentados os valores obtidos para os eletrodos.

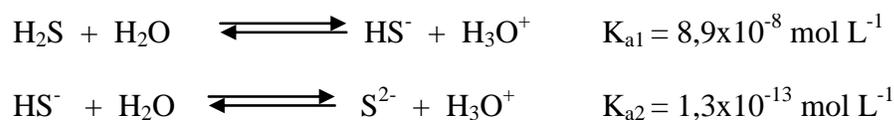
Tabela 09: Valores de coeficiente angular (B), de correlação (r) e a resposta linear (RL) obtidos para a curva analítica de calibração na ausência e presença de eletrólito.

Eletrodos	-B (mV)	r	RL, [S ²⁻]
Comercial	58,3	0,9982	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹
Comercial*	57,6	0,9997	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹
0,30g AgBr/Ag ₂ S (1:1)	59,3	0,9986	5x10 ⁻⁵ – 10 ⁻³
0,30g AgBr/Ag ₂ S (1:1)*	54,6	0,9926	5x10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹
0,30g AgBr/Ag ₂ S (1:2)	58,2	0,9912	5x10 ⁻³ – 10 ⁻¹
0,30g AgBr/Ag ₂ S (1:2)*	54,8	0,9990	5x10 ⁻⁴ – 10 ⁻¹
0,30g AgBr/Ag ₂ S (2:1) sol. interna	60,6	0,9970	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹
0,30g AgBr/Ag ₂ S (2:1) sol. interna *	54,8	0,9990	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹
0,30g AgI/Ag ₂ S (1:1)	45,3	0,9986	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹
0,30g AgI/Ag ₂ S (1:1)*	53,8	0,9987	10 ⁻⁵ – 10 ⁻¹

* Em presença de KNO₃ 10⁻¹ mol L⁻¹.

Na tabela acima, percebe-se que os valores de coeficiente angular dos eletrodos construídos diminuem quando na presença de nitrato de prata 0,1 mol L⁻¹, melhorando a linearidade da curva e a faixa de resposta linear dos eletrodos.

Os eletrodos apresentaram resposta nernstiana referente a 1 elétron, devido a espécie HS⁻ ser predominante em pH acima de 7,05, conforme a constante de dissociação das espécies de sulfeto.



5.1.2 - Determinação do Limite Inferior de Resposta Linear (LIRL) e Limite Prático de Detecção (LPD)

O LIRL e o LPD podem ser afetados por fatores tais como, a adsorção de íons sulfeto nas paredes do recipiente e nos corpos dos eletrodos, interferências devido as

impurezas existentes nos sais empregados, defeitos na rede cristalina do sensor e contaminação do sensor por adsorção de íons.^{74,110,147}

Na tabela 10 são apresentados os valores de LIRL e LPD para os eletrodos em estudo, calculados conforme apresentado na figura 15 (página 52).

Tabela 10: Valores de Limite inferior de resposta linear (LIRL) e limite inferior de detecção (LPD), em mol L⁻¹, para os eletrodos construídos em laboratório e para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C.

Eletrodos	LIRL (mol L⁻¹)	LPD (mol L⁻¹)
Comercial	1x10 ⁻⁵	7x10 ⁻⁶
0,30g AgBr/Ag ₂ S (1:1)	3x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
0,30g AgBr/Ag ₂ S (1:2)	6x10 ⁻³	3x10 ⁻³
0,30g AgBr/Ag ₂ S (2:1) sol. interna	1x10 ⁻⁵	7x10 ⁻⁶
0,30g AgI/Ag ₂ S (1:1)	1x10 ⁻⁵	8x10 ⁻⁶

A determinação de sulfeto em concentrações abaixo de um LIRL de 10⁻⁵ mol L⁻¹ torna-se um pouco difícil. Para amostras com valores abaixo ou muito próximo do limite de detecção, é necessário utilizar uma outra metodologia mais confiável.

Observando as tabelas 9 e 10, escolheu-se os eletrodos de membrana sólida seletiva a sulfeto 0,30g AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo 0,30g AgI/Ag₂S (1:1), por apresentarem uma melhor LIRL e faixa de resposta linear.

5.1.3- Estudo de interferentes sobre os eletrodos de membrana sólida seletiva para sulfeto

Um estudo sobre interferentes também foi realizado para estes eletrodos. Os íons cloreto, brometo, iodeto, nitrato, sulfato e cianeto foram avaliados em relação a resposta potenciométrica dos eletrodos. As figuras de 21 a 26 mostram os perfis das curvas obtidas para os íons cloreto, brometo, iodeto, nitrato, sulfato e cianeto para o eletrodo comercial. Os perfis encontrados estão de acordo com os da literatura.^{110,147}

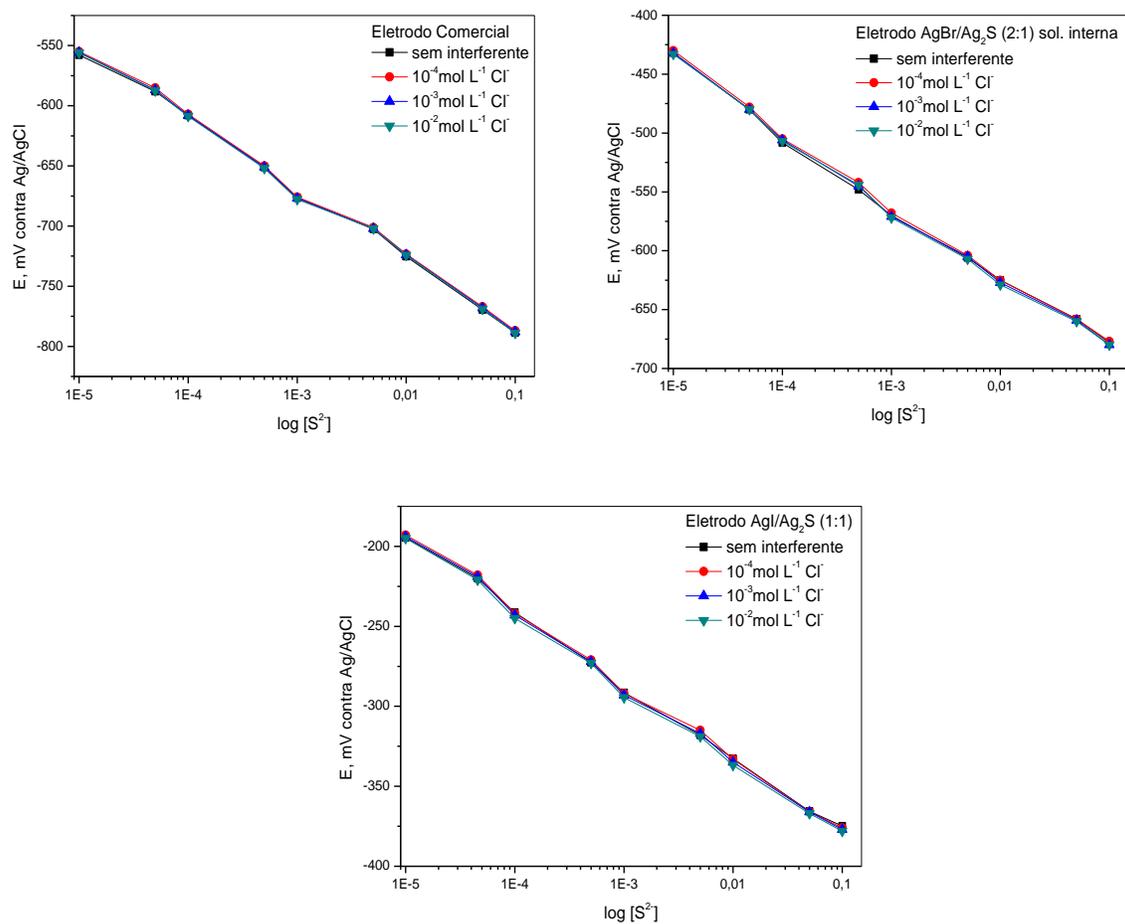


Figura 21: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag₂S (2:1) e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), em soluções de 10⁻⁵ a 10⁻¹ mol L⁻¹ de sulfeto, com interferente cloreto nas concentrações 10⁻⁴, 10⁻³ e 10⁻² mol L⁻¹, a 25 °C.

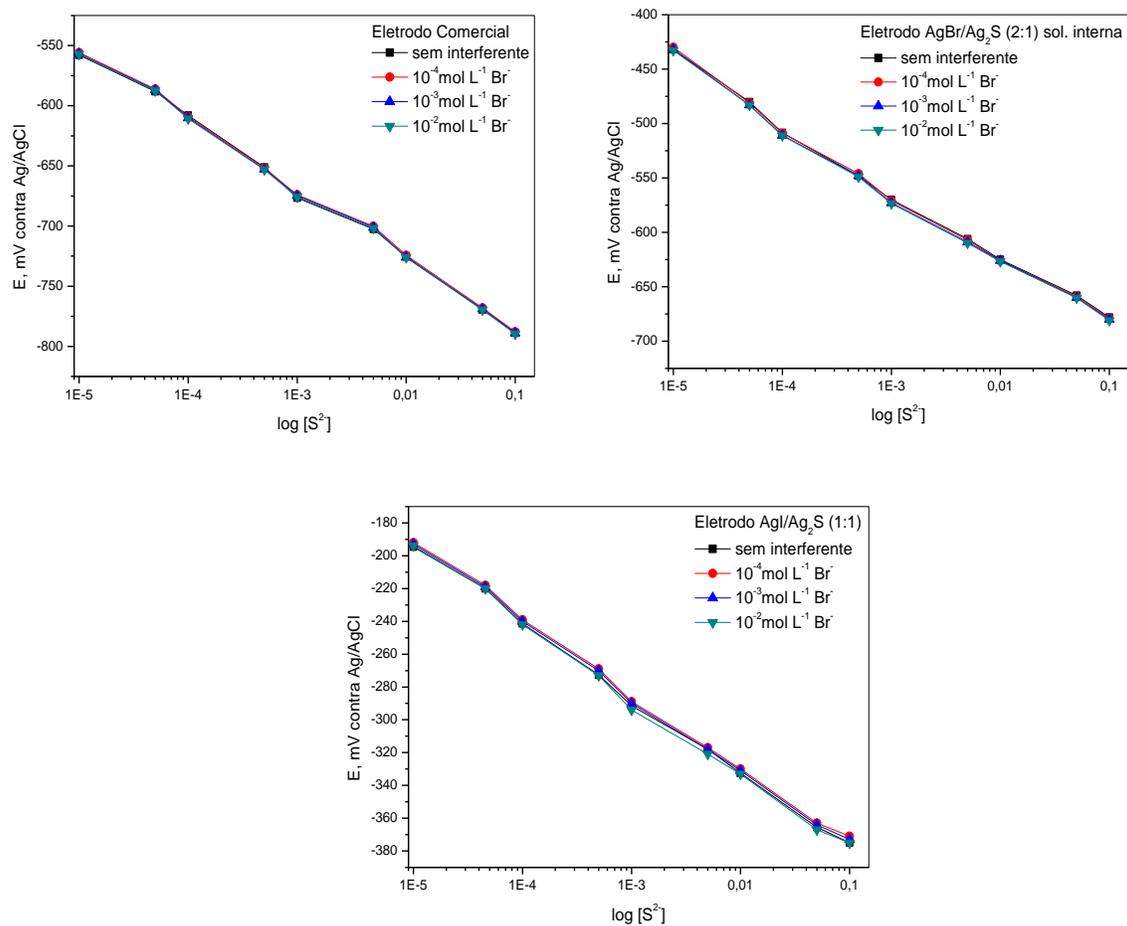


Figura 22: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag $_2$ S (2:1) e eletrodo AgI/Ag $_2$ S (1:1), em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L $^{-1}$ de sulfeto, com interferente brometo nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L $^{-1}$, a 25 °C.

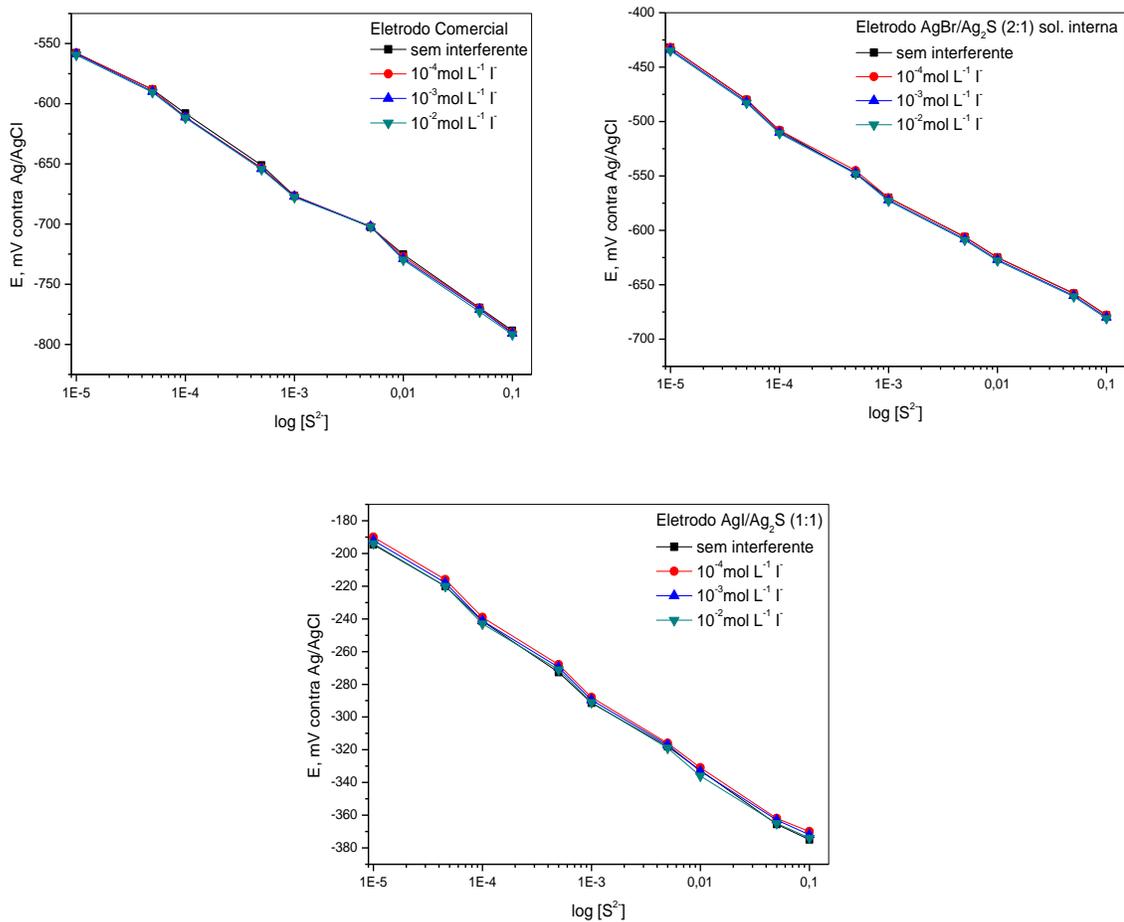


Figura 23: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ (2:1) e eletrodo $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ (1:1), em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L $^{-1}$ de sulfeto, com interferente iodeto nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L $^{-1}$, a 25 °C.

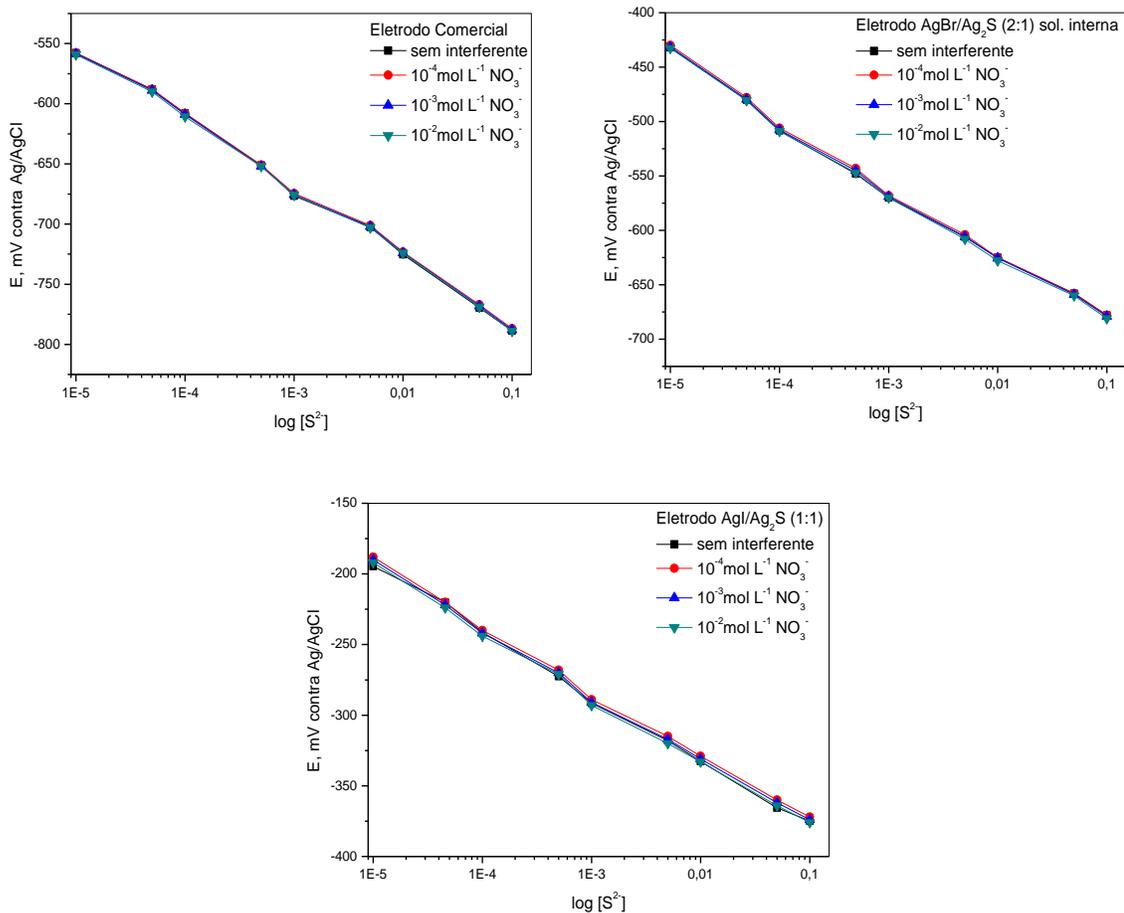


Figura 24: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag $_2$ S (2:1) e eletrodo AgI/Ag $_2$ S (1:1), em soluções de 10^{-5} a 10^{-1} mol L $^{-1}$ de sulfeto, com interferente nitrato nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} mol L $^{-1}$, a 25 °C.

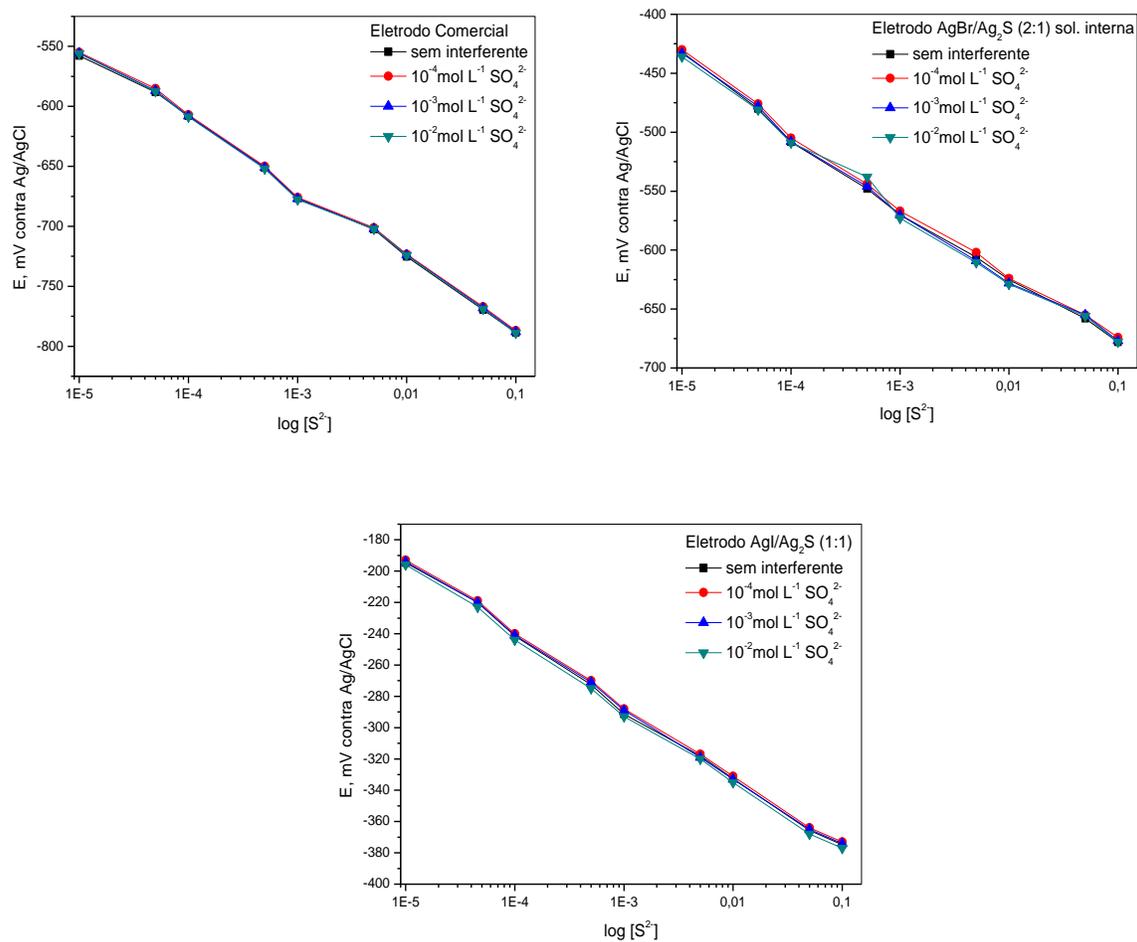


Figura 25: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag₂S (2:1) e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), em soluções de 10^{-5} a $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfeto, com interferente sulfato nas concentrações 10^{-4} , 10^{-3} e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, a 25°C .

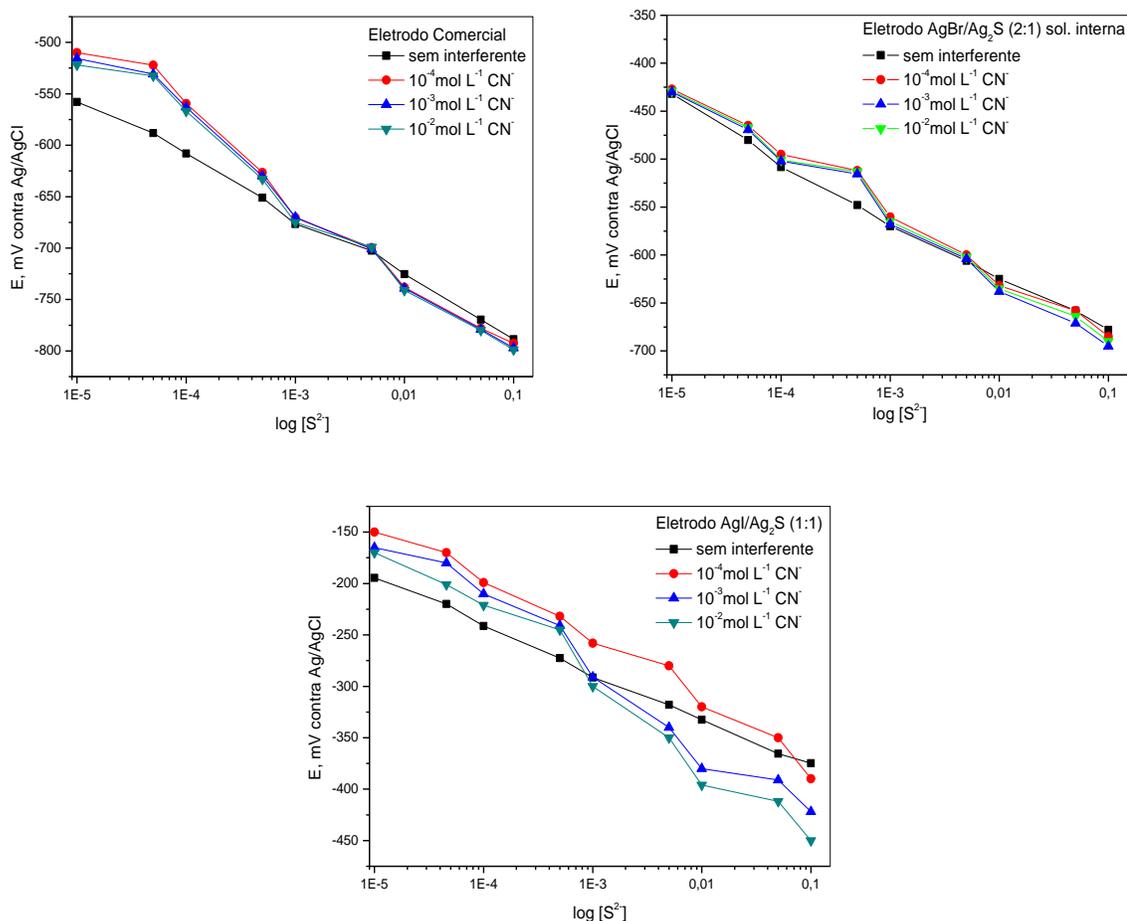


Figura 26: Curvas obtidas com o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag₂S (2:1) e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), em soluções de 10⁻⁵ a 10⁻¹ mol L⁻¹ de sulfeto, com interferente cianeto nas concentrações 10⁻⁴, 10⁻³ e 10⁻² mol L⁻¹, a 25 °C.

Observando a figura 25, não verificou-se interferência através do íon cloreto nos eletrodos comercial e construídos em laboratório na faixa de concentração estudada. Mesmo aumentando a concentração da solução do interferente em 10 vezes, os valores de potencial quase não sofreram variação. O mesmo efeito foi observado quando os íons brometo, iodeto, nitrato e sulfato (figuras 22 a 25) foram adicionados ao sistema. Provavelmente isto ocorre porque o produto de solubilidade destes íons é muito maior que o produto de solubilidade do Ag₂S.

Na figura 26, observam-se desvios nos perfis das curvas quando da presença dos íons cianeto no meio. Isto ocorre devido aos íons CN^- complexarem-se com os íons Ag^+ da membrana do eletrodo, conforme reação abaixo:¹¹⁰



Sobre a superfície do eletrodo, esta reação irá formar um estado estável na atividade do sulfeto. Em concentrações de CN^- menores que de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a interferência pode ser negligenciada.¹¹⁰

As espécies geralmente afetam o potencial do eletrodo de acordo com a proporção da seletividade, que podem ser derivadas teoricamente dos produtos de solubilidade apropriados.¹¹⁰

Os interferentes mais problemáticos para os eletrodos compostos por sais de prata, são os íons mercúrio(II) e/ou cianeto, os potenciais medidos não devem ser vistos apenas como resultados de um equilíbrio químico, mas, condições cinéticas na superfície do eletrodo também devem ser consideradas.

O mecanismo de interferência do mercúrio pode ser devido à camada de sulfeto de mercúrio que é depositada na superfície de sulfeto de prata. Esta camada forma uma barreira de difusão para a troca dos íons Hg^{2+} e Ag^+ , na qual reduz a aparente razão de seletividade, mas também na qual é responsável pelas anomalias e instabilidades da resposta para mercúrio(II).¹³⁶

O eletrodo seletivo a sulfeto também é afetado pelo peróxido de hidrogênio promovendo a oxidação da membrana. Se o eletrodo é exposto a altas concentrações de íons interferentes, pode ocorrer *drifty* (instabilidade na resposta do eletrodo) e lentidão na resposta. Quando isto acontecer, é necessário mergulhar o eletrodo por uma hora em água destilada e depois por poucas horas na solução padrão.⁷⁴

Os eletrodos com sais de prata apresentam alta sensibilidade a luz, para que a eficiência destes eletrodos não seja afetada, é necessário guardá-los em locais escuros ou protegidos da luz.

5.2- Aplicação dos eletrodos em amostras ambientais

5.2.1- Amostras provenientes de mangue

Os eletrodos em questão foi testado em amostras naturais. Amostras de água foram coletadas no mangue do Itacorubi em dois pontos críticos (saída de efluentes) (Figura 39) foram avaliadas pelo eletrodo 0,30 g AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna, eletrodo 0,30 g AgI/Ag₂S (1:1) e eletrodo comercial.^{140,141}

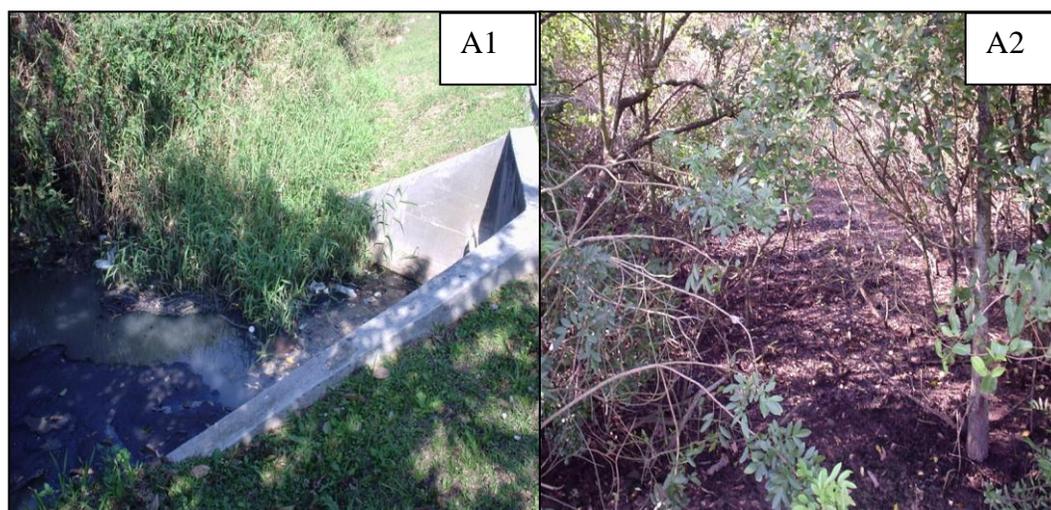


Figura 39: Locais de coleta das amostras provenientes de uma saída de esgoto em frente ao terminal de Integração do Bairro Trindade (A1) e próximo a saída de esgoto da mesma região (A2), no Mangue do Itacorubi, Florianópolis/SC.

As concentrações de sulfeto foram determinadas nas amostras pelo método da curva de calibração. A figura 40 ilustra o perfil da curva analítica de calibração e as concentrações de sulfeto encontradas para as amostras provenientes do Mangue do Itacorubi, nos pontos A1 e A2, respectivamente, pelo eletrodo 0,30 g AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna.

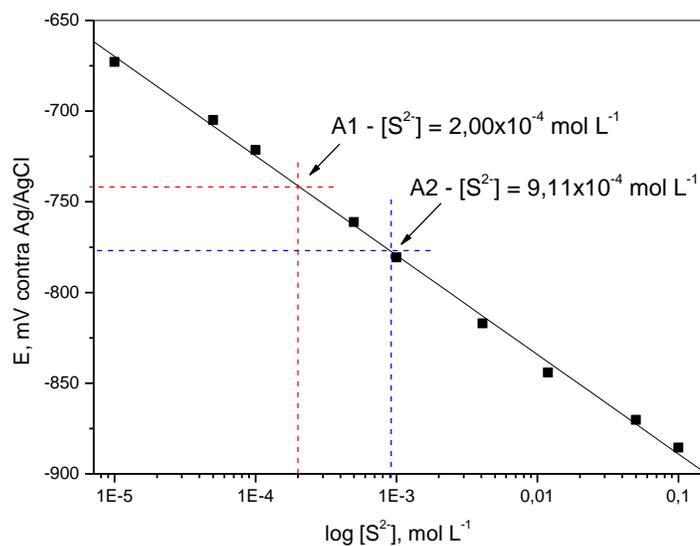


Figura 40: Curva do potencial em função do logaritmo da concentração de sulfeto para a amostra coletada próximo a saída de esgoto (A1) e na saída de esgoto (A2) no mangue do Itacorubi, em frente ao terminal de integração da Trindade (TITRIN), utilizando eletrodo 0,30 g AgBr/Ag₂S (2:1) solução interna.

A tabela 11 apresenta os valores de sulfeto, em mol L⁻¹, para os três eletrodos em questão.

Tabela 11: Valores de sulfeto, mol L⁻¹, para amostra coletada próximo a saída de esgoto (A1) e na saída de esgoto (A2) no mangue do Itacorubi, em frente ao terminal de integração da Trindade (TITRIN), utilizando eletrodo comercial, eletrodo 0,30 g AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo 0,30 g AgI/Ag₂S (1:1). (indicar o desvio)

Eletrodos	[S ²⁻]	
	A1 (mol L ⁻¹)	A2 (mol L ⁻¹)
Comercial	2,1x10 ⁻⁴	9,00x10 ⁻⁴
0,30 g AgBr/Ag ₂ S (2:1) sol. interna	2,0x10 ⁻⁴	9,11x10 ⁻⁴
0,30 g AgI/Ag ₂ S (1:1)	1,7x10 ⁻⁴	9,20x10 ⁻⁴

5.2.2- Aplicação dos eletrodos no monitoramento de sulfeto em fazendas de cultivo de camarão

Pelo método da curva analítica de calibração, foram monitoradas as concentrações de sulfeto nas três fazendas em que foi realizado o estudo, para isso foram construídas curvas de calibração em água do mar, respeitando as características das amostras. Nas figuras 41 e 42 são apresentadas as curvas de calibração em água do mar para o eletrodo 0,30 g AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo 0,30 g AgI/Ag₂S (1:1). As curvas foram construídas em água do mar de salinidade 28‰, a 25 °C.

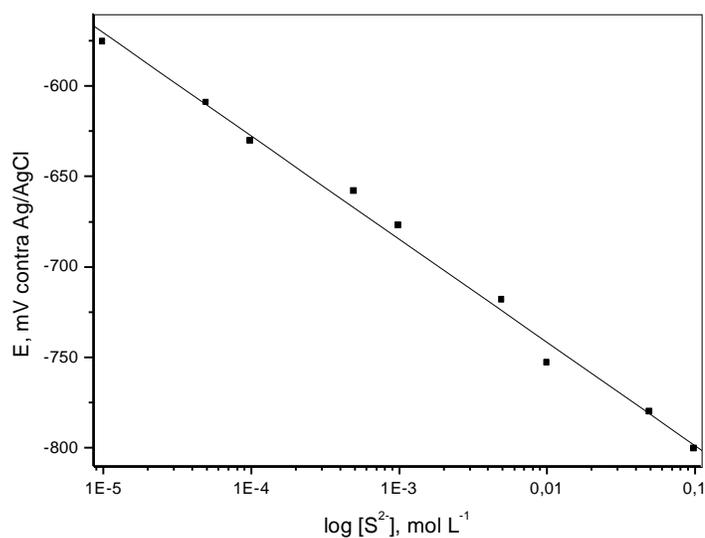


Figura 41: Curva analítica de calibração para eletrodo 0,30 g AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna, em água do mar com salinidade 28‰, a 25 °C.

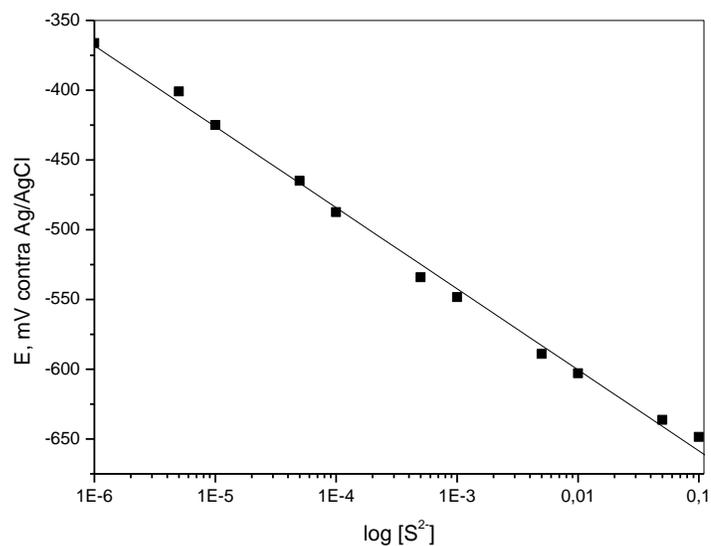


Figura 42: Curva analítica de calibração para eletrodo 0,30 g AgI/Ag₂S (1:1), em água do mar com salinidade 28‰, a 25 °C.

Através das curvas analíticas de calibração construídas, as concentrações de sulfeto foram determinadas nas amostras das fazendas A (Tabela 12), B (Tabela 13) e Coopersanta (Tabela 14).

Tabela 12: Valores de sulfeto, em mol L⁻¹, obtidos através da curva analítica de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda A. Coletas realizadas entre 04/11/05 a 10/12/2005.

Amostras, dias	[S ²⁻] (mol L ⁻¹)		
	Comercial	Sol. Int.	AgI/Ag ₂ S
Tanque 1			
56	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
66	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
76	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
86	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Tanque 2			
70	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
80	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
90	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
100	3x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁵	3,2x10 ⁻⁵
Tanque 3			
86	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
96	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
106	2x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁵
116	3x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁵
Tanque 4			
100	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
110	3,2x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁵
120	4,1x10 ⁻⁵	4,1x10 ⁻⁵	4,5x10 ⁻⁵
130	5,5x10 ⁻⁵	5,1x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻⁵
Tanque 5			
104	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
114	5,0x10 ⁻⁵	6,0x10 ⁻⁵	6,2x10 ⁻⁵
124	9,0x10 ⁻⁵	9,3x10 ⁻⁵	9,1x10 ⁻⁵
134	1,8x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴

Tabela 13: Valores de sulfeto, em mol L⁻¹, obtidos através da curva analítica de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda B. Coletas realizadas entre 04/11/05 a 10/12/2005.

Amostras, dias	[S ²⁻] (mol L ⁻¹)		
	Comercial	Sol. Int.	AgI/Ag ₂ S
Tanque 1			
75	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
85	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
95	1,8x10 ⁻⁵	1,5x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
105	3,8x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁵	3,8x10 ⁻⁵
Tanque 2			
110	2,0x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁵	2,2x10 ⁻⁵
120	4,5x10 ⁻⁵	4,8x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁵
130	8,9x10 ⁻⁵	8,0x10 ⁻⁵	8,0x10 ⁻⁵
140	1,8x10 ⁻⁴	1,5x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻⁴

Tabela 14: Valores de sulfeto, em mol L⁻¹, obtidos através da curva analítica de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, eletrodo AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), para as amostras provenientes dos tanques de camarão da Fazenda Coopersanta. Coletas realizadas entre os meses de janeiro a maio/2004.

Amostras, dias	[S ²⁻] (mol L ⁻¹)		
	Comercial	Sol. Int.	AgI/Ag ₂ S
Tanque 1			
15	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
45	4,0x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴	4,0x10 ⁻⁴
75	2,9x10 ⁻³	2,9x10 ⁻³	3,2x10 ⁻³
105	2,0x10 ⁻³	2,1x10 ⁻³	2,3x10 ⁻³
Tanque 2			
15	2,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
45	3,0x10 ⁻⁴	3,5x10 ⁻⁴	3,7x10 ⁻⁴
75	4,0x10 ⁻³	4,2x10 ⁻³	4,2x10 ⁻³
105	4,5x10 ⁻³	4,8x10 ⁻³	5,0x10 ⁻³

Através dos resultados encontrados nas tabelas acima, observa-se que os valores para as concentrações de sulfeto obtidas pelos 3 eletrodos são concordantes entre si,

indicando que os eletrodos construídos em laboratório podem ser utilizados como uma alternativa na determinação de sulfeto em fazendas de cultivo de camarão.

As amostras provenientes dos tanques das fazendas de camarão de Alagoas quase não apresentaram variações nas concentrações de sulfeto durante o período observado. Entretanto, os tanques 5 (Fazenda A) e 2 (Fazenda B), no final do cultivo apresentaram valores de sulfeto acima do permitido pelo CONAMA¹⁰², indicando uma contaminação por essa espécie, que foi gerada durante o cultivo.

Enquanto que para a Fazenda localizada em Laguna/SC, observou-se um aumento na concentração de sulfeto durante o cultivo, fatores ligados ao baixo pH e ao solo sulfato ácido da região podem explicar essa concentração elevada da espécie no meio. Observa-se que logo nos primeiros 45 dias de cultivo há uma grande concentração de sulfeto no meio, que tende a aumentar durante o cultivo. Nessa fazenda, os dois tanques analisados apresentaram concentração de sulfeto acima do permitido pelo CONAMA.¹⁰²

Os efluentes de todas as fazendas de cultivo analisadas são descartados diretamente em rios (Fazenda A), mar (Fazenda B) ou em lagoas (Fazenda Coopersanta), sem nenhum tratamento prévio, provocando alterações drásticas no ambiente circundante. Outro dado preocupante é o crescimento desordenado e em locais impróprios dessa atividade, no caso de Alagoas.

5.2.3- Aplicação dos eletrodos no monitoramento de sulfeto nos aquários

A tabela 15 apresenta os dados referentes ao monitoramento da produção de sulfeto nos três aquários montados no laboratório, após 60 dias de cultivo. As medidas foram realizadas a cada dez dias.

Tabela 15: Valores de sulfeto, em mol L⁻¹, obtidos através da curva analítica de calibração para o eletrodo comercial Cole-Parmer 27504-28, AgBr/Ag₂S (2:1) com solução interna e eletrodo AgI/Ag₂S (1:1), para as amostras provenientes dos aquários montados em laboratório. Período de cultivo 23/11/2006 a 23/01/2007.

Amostras, dias	[S ²⁻] (mol L ⁻¹)		
	Comercial	Solução Interna	AgI/Ag ₂ S
Aquário A			
10	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
20	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
30	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
40	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
50	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
60	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Aquário B			
10	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
20	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
30	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
40	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
50	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
60	2,2x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁵	2,7x10 ⁻⁵
Aquário C			
10	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
20	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
30	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
40	2,2x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
50	2,8x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵	2,9x10 ⁻⁵
60	4,0x10 ⁻⁵	4,3x10 ⁻⁵	4,3x10 ⁻⁵

Após o término do cultivo contou-se o número de larvas contidas em cada aquário, e constatou-se que os aquários A e B continham 5 larvas, cada um, enquanto que no aquário C, estavam presentes 8 larvas de camarão, simulando um tanque com alta densidade de camarão, o que levou a uma maior concentração de sulfeto durante o período de avaliação.

Os valores encontrados de sulfeto pelos eletrodos construídos e comercial foram concordantes entre si.

Após 83 dias de cultivo, constatou-se no aquário A uma elevada concentração de sulfeto, em torno de 8x10⁻³ mol L⁻¹, que ocasionou a morte de 60 % da população das larvas de camarão ali presentes. Este aquário durante o período de monitoramento não apresentava sulfeto, sendo seu aparecimento devido principalmente a degradação da

matéria orgânica presente no meio e através da atividade dos animais. Evidenciando ainda mais a necessidade de monitoramento da concentração de sulfeto e da qualidade de água nos tanques de cultivo das fazendas de carcinicultura.

5.3- Parâmetros físico-químicos

Nas tabelas 16 e 17 são apresentados os parâmetros físico-químicos obtidos nas fazendas de Alagoas e na tabela 18, os resultados para a Fazenda de Santa Catarina.

Tabela 16: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos tanques de cultivo para a Fazenda A/AL.

Amostras, dias	Temperatura, °C	Salinidade, ‰	pH	OD, mg L ⁻¹	Amônia, mol L ⁻¹	Nitrato, mol L ⁻¹
Tanque 1						
56	32,0	16,0	7,9	8,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
66	30,6	16,0	8,0	8,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
76	31,0	17,0	8,0	8,2	5,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
86	31,5	17,5	8,0	8,0	9,0x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁵
Tanque 2						
70	33,0	14,0	8,0	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
80	31,6	12,0	8,0	10,5	3,2x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
90	31,0	12,0	8,1	10,0	3,2x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
100	30,0	11,0	8,2	10,0	6,0x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵
Tanque 3						
86	32,0	13,4	8,3	7,7	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
96	31,0	13,5	8,5	8,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
106	31,0	13,5	8,5	8,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
116	30,5	13,6	8,7	8,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Tanque 4						
100	32,0	17,2	8,3	8,3	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
110	30,6	17,5	8,3	8,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
120	31,0	17,5	8,2	8,6	5,0x10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
130	31,5	17,0	8,0	8,5	1,0x10 ⁻⁴	5,0x10 ⁻⁵
Tanque 5						
104	32,0	13,0	7,8	7,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
114	32,0	13,0	7,9	7,8	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
124	32,5	14,0	8,0	8,0	5,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
134	31,5	13,0	7,9	7,5	1,0x10 ⁻⁴	6,0x10 ⁻⁵

Tabela 17: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos tanques de cultivo para a Fazenda B/AL.

Amostras, dias	Temperatura, °C	Salinidade, ‰	pH	OD, mg L ⁻¹	Amônia, mol L ⁻¹	Nitrato, mol L ⁻¹
Tanque 1						
75	32,0	29,0	7,8	10,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
85	30,6	29,0	7,9	10,2	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
95	31,0	28,0	7,9	9,8	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
105	31,5	29,0	8,1	9,8	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Tanque 2						
110	33,0	28,5	8,0	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
120	31,6	29,0	8,0	10,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
130	31,0	29,0	8,1	10,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
140	30,0	29,0	8,2	10,0	3,0x10 ⁻⁵	3,0x10 ⁻⁵

Tabela 18: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos tanques de cultivo para a Fazenda Coopersanta/SC.

Amostras, dias	Temperatura, °C	Salinidade, ‰	pH	OD, mg L ⁻¹	Amônia, mol L ⁻¹	Nitrato, mol L ⁻¹
Tanque 1						
15	25,0	28,0	6,9	9,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
45	23,5	27,0	7,0	9,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
75	23,2	27,0	7,0	9,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
105	23,0	27,0	7,2	9,0	2,0x10 ⁻⁵	2,5x10 ⁻⁵
Tanque 2						
15	25,0	26,5	7,8	8,9	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
45	24,5	25,5	7,9	8,7	2,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
75	23,5	24,5	7,8	8,5	2,8x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁵
105	23,0	24,5	8,0	8,7	7,0x10 ⁻⁵	5,0x10 ⁻⁵

A Tabela 19 apresenta os parâmetros físico-químicos obtidos para os aquários durante o período de cultivo.

Tabela 19: Parâmetros físico-químicos e sua variação durante o período de cultivo nos aquários.

Amostras, dias	Temperatura, °C	Salinidade, ‰	pE, mV	pH	OD, mg L ⁻¹	Amônia, mol L ⁻¹	Nitrato, mol L ⁻¹
Aquário A							
10	26,0	28,0	1,0	7,9	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
20	25,5	27,0	1,0	7,9	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
30	26,5	27,0	1,0	7,8	10,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
40	26,0	27,0	0,2	7,7	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
50	26,0	26,5	0,2	7,8	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
60	25,5	28,0	0,2	7,7	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Aquário B							
10	25,5	28,0	1,0	7,8	10,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
20	25,0	28,0	1,0	7,9	10,8	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
30	26,0	28,0	1,1	8,0	10,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
40	26,0	27,0	-1,0	7,9	10,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
50	26,5	27,0	-1,0	7,9	10,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
60	25,0	27,5	-1,0	7,8	10,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
Aquário C							
10	24,5	28,0	1,0	8,0	10,5	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
20	25,5	28,0	1,0	8,1	10,6	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
30	25,0	28,0	-1,2	7,8	10,8	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
40	26,0	27,0	-1,5	7,8	11,0	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
50	26,0	27,0	-1,2	7,8	10,5	2,5x10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁵
60	26,0	27,0	-1,5	7,8	11,0	2,5x 10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁵

Os parâmetros apresentados nas tabelas 16, 17 e 18 podem ser considerados como normais, quando comparados com a bibliografia disponível internacionalmente.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ O pH da água do mar situou-se em torno de 8,0 para as fazendas da região de Alagoas, e na fazenda de Santa Catarina apresentou valores um pouco menores. Nos tanques de cultivo das Fazendas A e B a temperatura variou de 30 a 33 °C entre os meses de novembro e dezembro/2007, enquanto que para os tanques de Laguna a temperatura não passou dos 25 °C, nos meses de janeiro a maio/2005. Os valores de salinidade e oxigênio dissolvido podem ser considerados adequados e estão de acordo com as temperaturas encontradas.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Verificou-se a presença de amônia e nitrato em todos os tanques de cultivo analisados ao final do cultivo, provenientes principalmente da decomposição da ração, rica em proteínas, e dos detritos gerados pelos animais.

Para os aquários montados em laboratório não se verificou grande alteração nos parâmetros, devido principalmente ao fato da presença de pequena quantidade de animais, tornando mais fácil a manutenção dos parâmetros.

CAPÍTULO VI

6- CONCLUSÕES

Dentre os eletrodos de membrana sólida para sulfeto construídos em laboratório, os eletrodos AgBr/Ag₂S (2:1) solução interna e AgI/Ag₂S (1:1), apresentaram melhores resultados em relação aos demais eletrodos construídos.

A determinação de sulfeto com os eletrodos de membrana sólida AgBr/Ag₂S (2:1) solução interna e AgI/Ag₂S (1:1) forneceram resultados comparáveis ao eletrodo comercial Cole-Parmer 27502-04.

Os eletrodos construídos apresentaram tempos de resposta rápidos, em relação ao eletrodo comercial, levando em torno de 3 a 5 segundos para estabilização do potencial. Estes eletrodos ainda apresentaram vida útil de aproximadamente 3 anos, com uso diário de 6 horas. Uma outra vantagem a ser considerada está relacionada ao valor comercial dos eletrodos, enquanto o eletrodo comercial custa U\$\$ 240,00, o construído custou na faixa de U\$\$ 10 a 12.

A metodologia empregada nesse trabalho apresenta vantagens como simplicidade operacional e baixo custo, pois o sensor empregado na detecção consiste apenas de eletrodo de membrana baseada em sais de prata, de configuração convencional e de rápida preparação.

A desvantagem do método empregado é o limite de detecção, que está limitado para uma concentração mínima de 10^{-5} mol L⁻¹ de sulfeto. Para soluções com concentração menores que 10^{-5} mol L⁻¹ de sulfeto, faz-se necessário a aplicação de outro método mais sensível.

As amostras de água dos tanques de camarão, da região de Alagoas aqui estudados, apresentaram concentração de sulfeto acima do exigido pelo CONAMA, em alguns tanques no final do cultivo, porém, os tanques analisados da fazenda de Laguna/SC, apresentaram

valores muito elevados de sulfeto, logo no início do cultivo, indicando possível contaminação dos animais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SCHOBER, J.; Carnicicultura Marinha – pesquisa impulsiona na produção de camarões em viveiros e de trabalho regional. *Revista Ciência e Cultura*, 10, 2004.
- 2 ROCZANSKI, M.; COSTA, S. W.; BOLL, M. G.; OLIVEIRA NETO, F. M. *Anais do XI Simpósio Brasileiro de Aqüicultura*, Florianópolis, Brasil, 2000.
- 3 Panorama da malacocultura no estado de Santa Catarina, **FUNCITEC**, 2005.
- 4 BAINY, A. C. D.; SEIBERT, E. L.; FERREIRA, J. F.; MARQUES, M. R. F.; VIEIRA, P. F.; ARANA, L. V.; CESCHIN, A.; RONEY, A.; MARTINS, N. J., SÁENZ, L. A.; ROSA, R.; TAFFAREL, I.; FIEDLER, H. D.; CURTIUS, A. J. *Anais do XI Simpósio Brasileiro de Aqüicultura*, Florianópolis, Brasil, 2000.
- 5 CURTIUS, A. J.; SEIBERT, E. L.; FIEDLER, H. D. Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura. Resultados parciais de um estudo de caso realizado na ilha de Santa Catarina. *Química Nova*, v. 26, p. 44-52, 2003.
- 6 MELLO, L. C.; CLAUDINO, A.; RIZZATTI, I. M.; BORTOLUZZI, R. L.; ZANETTE, D. R. Analysis of trace metals Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in coastal marine water samples from Florianópolis, Santa Catarina state, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 3A, p. 308-315, 2005.
- 7 ARANA, L. V. Princípios químicos de qualidade de água em aqüicultura – Uma revisão para peixes e camarões. Florianópolis: UFSC, 2005, 163p
- 8 UMIKER, K. J.; MORRA, M. J.; CHENG, I. F. Aqueous sulfur species determination using differential pulse polarography. *Microchemical Journal*, v. 73, p. 287-297, 2002.
- 9 LAHAV, O.; RITVO, G.; SLIJPER, I.; HEARNE, G.; COCHVA, M. The potential of using iron-oxide-rich soils for minimizing the detrimental effects of H_2S in freshwater aquaculture systems. *Aquaculture*, v. 238, p. 263-281, 2004
- 10 KARIUKI, S.; MORRA, M. J.; UMIKER, K. J.; CHENG, I. F. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*, v. 442, p. 277-285, 2001.
- 11 QUN-FANG, Z.; ZHONG-YANG, L.; GUI-BIN, J.; RUI-QIANG, Y. Preliminary investigation of a sensitive biomarker of organotin pollution in Chinese coastall aquatic environment and marine organisms. *Environmental Pollution*, v. 125, p. 301-304, 2003.
- 12 HSIEH, Y. -P.; CHUNG, S. -W.; TSAU, Y. -J.; SUE, C. -T. Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods. *Chemical Geology*, v. 182, p. 195-201, 2002.
- 13 BALASUBRAMANIAN, S.; PUGALENTHI, V. A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodimetry. *Pergamon*, v. 34, p. 4201-4206, 2000.

- 14 ATTA, N. F.; GALAL, A.; MARK JR, H. B.; YU, T.; BISHOP, P. L. Conducting polymer ion sensor electrodes – III. Potenciometric sulfide ion selective electrode. *Talanta*, v. 47, p. 987-993, 1998.
- 15 GARCÍA-CALZADA, M.; MARBÁN, G.; FUERTES, A. B. Potentiometric determination of sulphur in solid samples with a sulphide selective electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 380, p. 39-45, 1999.
- 16 MÜLLER, B.; STIERLI, R. In situ determination of sulfide profiles in sediment porewaters with a miniaturized Ag/Ag₂S electrode. *Analytica Chimica Acta*, v. 401, p. 257-264, 1999.
- 17 SU, Y. S.; CHENG, K. L.; JEAN, Y. C. Amplified potentiometric determination of pK_{00} , pK_0 , pK_1 , and pK_2 of hydrogen sulfides with Ag₂S ISE. *Talanta*, v. 44, p. 1757-1763, 1997.
- 18 www.enbiotec.co.jp/en/product/shrimple/pdf/AsianAcuMag_031118.pdf, último acesso: 17/04/2005.
- 19 Pillay, T.V.R. 1990. Aquaculture: Principles and practices. Fishing News Books, Oxford, 575p. il.
- 20 www.icepa.com.br, acessado em 01/12/2006
- 21 DPA/MA, Departamento de Pesca e Aqüicultura/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Plataforma Tecnológica do Camarão Marinho Cultivado. Brasília. 276p.
- 22 FRAGA, A. P. C. *Caracterização da qualidade da água, dos sedimentos e dos efluentes gerados pela atividade de carcinicultura marinha, em duas fazendas no estado de Santa Catarina - Brasil*. 2002. 49f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Aqüicultura, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2002.).
- 23 Associação Brasileira de Criadores de Camarão (ABCC), 2002.
- 24 COSTA, S.W. DA; GRUMANN, A.; OLIVEIRA NETO, F. M. de; ROCZANSKI, M. 1998. Cadeias produtivas do Estado de Santa Catarina: Aqüicultura e Pesca. Florianópolis: Epagri. 62p. Epagri. BoletimTécnico, 1997.
- 25 IBAMA/CEPENE. 2000. Estatística da Pesca 1998: Brasil e grandes regiões e unidades da federação. Tamandaré – PE: CEPENE.96
- 26 IBAMA/CEPSUL. 1998. *Informe da pesca extrativa marinha em Santa Catarina de 1995*.
- 27 Instituto de Planejamento e Economia Agrícola de Santa Catarina. 1994. Tipificação de estabelecimentos agrícolas. Florianópolis, 6v. V.1. Estado de Santa Catarina. 78p.

- 28 ROCZANSKI, M. Diagnóstico rural da região Sul catarinense. Vol.IX. Análise do sistema de produção, abastecimento e consumo de pescado. Instituto Cepa. Florianópolis. 117p
- 29 CHYCO, S. Como criar camarões – Ediouro do campo - Editora Tecnoprint S.A., 1986, RJ, 83p
- 30 ROCHA, I.P. Agronegócio do camarão cultivado – uma nova ordem econômica-social para o litoral nordestino. *Revista ABCC*. Ano 2. n. 1. p. 23-30, 2000.
- 31 NUNES, A.J.P.; MARTINS, P.C. Avaliando o estado de saúde de camarões marinhos na engorda – parte 2. Cedecam/labomar/UFCedecam, Instituto de Ciências do Mar/ UFC. Disponível na internet <http://www.aqualider.com.br> acessado em 02/12/06.
- 32 HEO, M.; JU, J.; JUNG, C. Viral disease on the cultured *Penaeus chinensis* and *Penaeus japonicus*. *J. Korean Soc. Microbiology*, v.23, p. 381-389, 1998.
- 33 LIGHTNER, D.V.; REDMAN, R.M.; HASSON, K.W.; PANTOJA, C.R. Taura syndrome in *Penaeus vannamei* (Crustacea: Decapoda): gross signs, histopathology and ultrastructure. *Dis. Aquat. Org.* v.21, p. 53-59, 1995.
- 34 http://www.panoramadaaquicultura.com.br/paginas/paginas/09_validate/index.asp acesso em 09/2006.
- 35 LENOCH, R. *Avaliação do risco epidemiológico da carcinicultura Catarinense usando como modelo a síndrome de Taura e a doença da mancha branca*. 2004. 98f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Tecnológicas da Terra e do Mar - CTTMar, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí. 2004.
- 36 PEREZ-FARFANTE, I. & KENSLEY, B.F. Penaeoid and sergestoid shrimp and prawns of the world: key of diagnosis to the families and genera. Museum National d’Histoire Naturelle, Paris, v. 175, 1997. 233p.
- 37 IJZERMAN, M.M.; DHALING, D.R.; SHAY FONT, G. A method to remove environmental inhibitors prior to the detection of waterborne enteric viruses by reverse transcription-polymerase chain reaction. *J. Virol. Meth.* v.63, p. 145-153, 1997.
- 38 BARBIERI Jr, R. C.; NETO, A. O. Camarões marinhos – Reprodução, maturação e larvicultura – vol. I – Ed. Aprenda Fácil – Viçosa – MG, 2001 – pág. 13, 33, 38 e 100.
- 39 Legislação:
BRASIL. Lei no 4.771, de 15 de setembro de 1965. Define medidas de proteção de certas formas de vegetação. Disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/principal_ano.htm. Acesso em 06 de Dezembro de 2006.
BRASIL. Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981. Estabelece a Política Nacional do Meio

Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, constitui o Sistema Nacional do Meio Ambiente, cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente e institui o Cadastro Técnico Federal de Atividades e instrumentos de Defesa Ambiental. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/principal_ano.htm. Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Lei no 7.661, de 16 de maio de 1988. Institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro- PNGC. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/principal_ano.htm. Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Lei no 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/principal_ano.htm Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/principal_ano.htm Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. SANTA CATARINA. Lei nº 5.793, de 16 de outubro de 1980. Dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental e dá outras providências. Disponível em: <http://www.alesc.sc.gov.br>> Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. SANTA CATARINA. LAGUNA. Lei nº 42/79. Dispõe sobre o código de posturas Municipal de Laguna. <http://www.alesc.sc.gov.br>> Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Decreto n. 24.643, de 10 de julho de 1934 (Código das Águas). Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/principal_ano.htm Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Decreto nº 24.598, de 28 de dezembro 1984. - (DO SC 28.12.84). Dispõe sobre a implantação do Parque Estadual da Serra do Tabuleiro. Disponível em: <http://www.fatma.sc.gov.br/temas/tema10/dec24598.htm>. Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Decreto no 7.803, de 15 de julho de 1989. Altera o Código Florestal. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/principal_ano.htm Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Decreto no 89.336, de 31 de janeiro de 1984. Dispõe sobre reservas ecológicas e áreas de relevante interesse ecológico e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/principal_ano.htm 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Decreto no 2.869, de 9 de dezembro de 1998. Autoriza e regulamenta a exploração da aqüicultura em bens pertencentes à União. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/principal_ano.htm Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. Decreto Presidencial de 14 de setembro de 2000. Cria na região costeira do Estado de Santa Catarina a Área de Proteção Ambiental da Baleia Franca. Disponível em: <http://www.baleiafranca.org.br/decreto.html> Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. SANTA CATARINA. Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei 5.793/80 referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental. Disponível em: <<http://www.mp.sc.gov.br>> Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. SANTA CATARINA. Decreto nº 1.528, de 2 de agosto de 2000. Altera a tabela de preços e serviços prestados pela Fundação do Meio Ambiente e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mp.sc.gov.br>> Acesso em: 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Estabelece a obrigatoriedade ao registro no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras de Recursos Ambientais para as Pessoas Físicas ou Jurídicas. Portaria no 113, de 25 de setembro de 1997. Disponível em: <<http://www.cni.org.br/adins/1823.htm>> Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Estabelece normas para o registro de Aqüicultor e Pesque-pague no IBAMA. Portaria no 136, de 14 de outubro de 1998. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/dpa/decreto/portaria136.htm> Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Estabelece normas para a introdução, reintrodução e transferência de peixes, crustáceos, moluscos e macrófitas aquáticas para fins de aqüicultura, excluindo-se as espécies animais ornamentais. Portaria no 145, de 29 de outubro de 1998. Disponível em: http://www.natureza.org.br/leg_b1_port_ibama.html Acesso em 06 de Dezembro de 2006.

BRASIL. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Classifica os recursos hídricos de Santa Catarina. Portaria nº 024/79. Disponível em: <http://www.lei.adv.br/comama01.htm> Acesso em 06 de Dezembro de 2006..

40 PÁEZ-OSENA, F.; GUERRERO-GALVÁN, S.R. e RUIZ-FÉRNADEZ, A.C. The environmental impact of shrimp aquaculture and the coastal pollution in México. *Marine Pollution Bulletin*, v.36, n. 1, p. 65-75, 1998.

41 ARANA, L. V., 1999, Aqüicultura e desenvolvimento sustentável: subsídios para a formação de políticas de desenvolvimento da aqüicultura brasileira. Florianópolis: Ed. da UFSC. 310 p.

42 BOYD, C. Water quality in ponds for aquaculture. Alabama: Auburn University, Alabama. Birmingham Publishing Co. 1990b. 482p.

43 COHEN, J.M. et al. Characterization of water quality factors during intensive raceway production of juvenile *Litopenaeus vannamei* using limited discharge and biosecure management tools. *Aquacultural Engineering*, 32, p. 425-442, 2005.

44 TIMMONS, M.B., LOSORDO, T.M. Aquaculture Water Reuse Systems: Engineering Design and Management. Elsevier, Amsterdam, 1994. 350p.

45 LEHMANN, M., *Potencial redox em sedimentos de viveiros de água doce e salgada: metodologia de determinação e comportamento*. 2005. 44f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Aqüicultura, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.

46 ATTA, S. Kh, MOHAMMED, S.A., VAN CLEEMPUT, O., ZAYED, A. Transformations of iron and manganese under controlled E_h , E_h -pH conditions and addition of organic matter. *Soil Technology*, v. 9, p. 223-237, 1996.

- 47 GIRARD, J. L. Principles of Environmental Chemistry. New York: Jones And Bartlett Publishers Inc, 2004, 677p
- 48 BOWLES, K. C.; ERNSTE, J. M.; KRAMER, J. R. Trace sulfide determination in oxic freshwaters. *Analytica Chimica Acta*, v. 477, p. 133-124, 2004
- 49 ADELMAN, I.R., SMITH, L.L. Effect of hydrogen sulfide on northern pike eggs and sac fry. *Trans. Am. Fish. Soc.*, v. 99, p. 501– 509, 1970.
- 50 SMITH, L., KRUSZYNA, H., SMITH, R.P. The effect of methemoglobin on the inhibition of cytochrome *c* oxidase by cyanide, sulfide or azide. *Biochem. Pharmacol.*, v. 26, p. 2247–2250, 1977.
- 51 SCHWEDLER, T.E., TUCKER, C.S., BELEAU, M.H. Non-infectious diseases. In: Tucker, C.S. (Ed.), Channel Catfish Culture. Developments in aquaculture and fisheries. science, vol. 15. Elsevier, New York, p. 497– 541, 1985.
- 52 VISMANN, B., Sulfide species and total sulfide toxicity in the shrimp *Crangon crangon*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, v. 204, p. 141–154, 1996.
- 53 KANG, J., MATSUDA, O. Combined effects of hypoxia and hydrogen sulfide on early development stages of white shrimp *Metapenaeus monoceros*. *J. Fac. Appl. Biol. Sci.*, Hiroshima Univ. 33, p. 21– 27, 1994.
- 54 GOPAKUMAR, G., KUTTYAMMA, V.J. Effect of hydrogen sulphide on two species of penaeid prawns *Penaeus indicus* (H. Milne Edwards) and *Metapenaeus dobsoni* (Miers). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 57, p. 824– 828, 1996.
- 55 LUMB, C.M. Self pollution by Scottish salmon farms? *Mar. Pollut. Bull.*, v. 20, p. 375– 379, 1989.
- 56 KIEMER, M.C.B., BLACK, K.D., LUSSOT, D., BULLOCK, M., EZZI, I. The effects of chronic and acute exposure to hydrogen sulfide on Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquaculture*, v. 135, p. 311 – 327, 1989.
- 57 BRAZ FILHO, M.S.P. *Qualidade na produção de peixes em sistemas de recirculação de água*. 2000. 41f. Monografia (Relatório de Estágio) - Curso de Graduação em Qualidade em Empresas, Centro Univ. Nove de Julho, São Paulo. 2000.
- 58 BAGARINAO, T. Sulfide as an environmental factor and toxicant: tolerance and adaptations in aquatic organisms. (Review). *Aquatic Toxicologic*, v. 24, p. 21-62, 1992.
- 59 SUPLEE, M.W., COTNER, J.B. Temporal changes in oxygen demand and bacterial sulfate reduction in inland shrimp ponds. *Aquaculture*, 145 (1996) 141-158.

- 60 CETESB, São Paulo – Guia de coleta e preservação de amostras de água - Coord Edmundo Garcia Agudo (et al.). São Paulo : CETESB, 1987. 150p.:il.
- 61 BOURGEOIS, R. P.; FELDER, D. L. Postexposure metabolic effects of sulfide and evidence of sulfide-based ATP production in callinassid ghost shrimp (Crustacea: Decapoda: Thalassinidea). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 263, p. 105-121, 2001.
- 62 KÜSEL, K.; ROTH, U.; TRINKWALTER, T.; PEIFFER, S. Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulfur in mining-impacted freshwater lake sediments. *Environmental and Experimental Botany*, v. 46, p. 213-223, 2001.
- 63 LONGWELL, J.; PENTELOW, F. T. K. *J. Exp. Biol.*, . 12, p. 1-12, 1935.
- 64 BRODERIUS, S. J.; SMITH JR, L. L.; LIND, D. T. *J. Fish. Res. Board Can.*, v. 34, p. 2323-2332, 1977.
- 65 POWELL, M. A.; SOMERO, G. N. *J. Mar. Res.*, v. 47, p. 887-932, 1989.
- 66 BAGARINAO, T.; VETTER, R. D.; *J. Comp. Physiol. B*, v. 160, p. 519-527, 1990.
- 67 THEEDE, H.; PONAT, A.; HIROKI, K.; SCHLIEPER, C. Studies on the resistance of marine bottom invertebrates to oxygen-deficiency and hydrogen sulphide. *Mar. Biol.*, v. 2, p. 325-337, 1969.
- 68 GOSAVI, K. et al. Macroalgal biomonitors of trace metal contamination in acid sulfate soil aquaculture ponds. *Science of the Total Environment*, v. 324, p. 25-39, 2004.
- 69 LIMA, M. C.; MICHELS, M. L.; BORTOLUZZI, I. P.; STÜPP, V.; ZÜGE, F. Estudo de Sedimentos e Águas do Rio Tubarão em Termos de Metais Pesados. Episteme, Tubarão, Ed. Universitária, vol.5, n. 14, mar/jun., 1998.
- 70 AVNIMELECH, Y, RITVO, G., KOCHVA, M. Evaluating the active redox and organic fractions in pond bottom soils: EOM, easily oxidized material. *Aquaculture*, v. 10, p. 233-292, 2002.
- 71 MORALES, J.; GERTRUDIX, L.; RODRÍGUEZ, J.; BERROCAL, D.; CHIEN, Y. Problemática de los fondos en el engorde de peces y crustáceos marinos en tanques de tierra. In: *Engorde y maduración de camarones peneidos*. v. II. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo. Subprograma II, Acuicultura, CITED-D. San José, 1992. p.15-22.
- 72 BOYD, C. Bottom soils, sediment, and pond aquaculture. New York: Chapman e Hall, 1995.
- 73 CARON, F.; KRAMER, J. R. Formation of volatile sulfides in freshwater environments. *The science of the total environment*, v. 153, p. 177-194, 1994.

- 74 SILVA, A. F. *Construção de eletrodos Ag/Ag₂S de configuração convencional, com membrana sinterizada e não sinterizada, para determinação potenciométrica de sulfeto em fluxo*. 2000. 66f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2000.
- 75 RIZZATTI, I. M.; BORTOLUZZI, R. L.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R. Construção de eletrodo de membrana para sulfeto, avaliação e utilização para análise de amostras de águas naturais. *Anais do XIV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, Teresópolis, Brasil, 2004.
- 76 RIZZATTI, I. M.; BORTOLUZZI, R. L.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R. Análise de sulfeto em amostras de tanque de camarão, utilizando eletrodo de membrana desenvolvido em laboratório. *Livro de Resumos da 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2005.
- 77 SCHMIDT, E.; MATORN, A. e HLAVAY, J.; Determination of the Total Dissolved Sulphide in the pH Range 3-11,4 with Sulphide Selective ISE and Ag/Ag₂S Electrodes; *Talanta*, v. 41, n. 7, p. 1219, 1994.
- 78 CHANG, W.; OUYANG, H. Dynamics of dissolved oxygen and vertical circulation in fish ponds. *Aquaculture*, v. 74, p.263-276, 1988.
- 79 SEIDMAN, E.; LAWRENCE, A. Growth, feed digestibility, and proximate body composition of juvenile *Penaeus vannamei* and *Penaeus monodon* grown at different dissolved oxygen levels. *J. World Maricult. Soc.*, v. 16, p.333-346, 1985.
- 80 BELTRAME, E., *Seleção de sítios e planejamento da atividade de cultivo de camarões marinhos com base em geotecnologias*. 2003. 212f. Tese (Doutorado) – Departamento de Geociências, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.
- 81 BRASIL. Decreto-lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, inserindo a Resolução nº 20, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Poder Executivo. Brasília, DF
www.agevisa.pb.gov.br/arq/Resolucao_conama.doc, acessado em 10 de janeiro de 2007.
- 82 SOWERS, A.D. et al. Hemolymph osmolality and cation concentrations in *Litopenaeus vannamei* during exposure to artificial sea salt or a mixed-ion solution: relationship to potassium flux. *CBP Part A* 145, p. 176-180, 2006.
- 83 CHIEN, Y. Water quality requirements and management for marine shrimp culture. In: WYBAN, J. (Ed.). Proceedings of the special session on shrimp farming. World Aquaculture Society, Baton Rouge, LA, USA, 1992. p.144-156.
- 84 WANG, L.; CHEN, J. The immune response of white shrimp *Litopenaeus vannamei* and its susceptibility to *Vibrio alginolyticus* at different salinity levels. *Fish and Shellfish Immunology*, v. 18, p. 269-278, 2005.

- 85 KIR, M.; KUMLU, M.; EROLDÖĞAN, O. T.; Effects of temperature on acute toxicity of ammonia to *Penaeus semisulcatus* juveniles. *Aquaculture*, v. 241, p. 479-489, 2005.
- 86 JIRAVANICHPAISAL, J., SÖDERHÄLL, K., SÖDERHÄLL, I. Effect of water temperature on the immune response and infectivity pattern of white spot syndrome virus (WSSV) in freshwater crayfish. *Fish & Shellfish Immunology*, v.17, p. 265-275, 2004.
- 87 WHITFIELD, M. The hydrolysis of ammonium ions in seawater, a theoretical study. *J. Mar. Biol. Ass. UK*, v. 54, p.565-80, 1974.
- 88 EMERSON, K.; RUSSO, R.; LUND, R.; THURSTON, R. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effects of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.*, v. 32, p.2379-83, 1975.
- 89 BOWER, C.; BIDWELL, J. Ionization of ammonia in seawater: effects of temperature, pH and salinity. *J. Fish. Res. Board Can.*, v. 35, n. 7, p.1012-16, 1978.
- 90 WUHRMANN, K.; WORKER, H. Experimentelle untersuchungen uber die ammoniak – und blausaurevergiftung. *Schweiz. Z. Hydrol.*, v. 11, p.210-244, 1948.
- 91 RUSSO, R. Ammonia, nitrite and nitrate. In: RAND, G.; PETROCELLI, S. (Ed.). *Fundamentals of aquatic toxicology*. New York, USA: Hemisphere Publishing Corporation. 1985. p.455-471.
- 92 MEADE, J. *Aquaculture management*. New York : AVI Book, 1989. 175p.
- 93 KORMANIK, G.; CAMERON, J. Ammonia excretion in animals that breathe water: a review. *Mar. Biol. Lett.*, v. 2, p.11-23, 1981.
- 94 HOLT, J. E. ARNOLD, C. Effects of ammonia and nitrite on growth and survival of red drum eggs and larvae. *Transactions of the American Fisheries Society*, v. 112, n. 2B, p.314-318, 1983.
- 95 IMHOFF, K. – Manual de tratamento de águas residuárias. Blücher. São Paulo, 1996;
- 96 CHEN, J.; LIN, C. Y. Effects of ammonia on growth and molting of *Penaeus monodon* juveniles. *Comp. Biochem. Physiol.*, v. 101C, n. 3, p.449-452, 1992.
- 97 KNOWLES *et al.* - J. Gen. Microbiol. 38, p . 263 1965. Apud Ottaway, Bioquímica da Poluição, EPU/EPUSP. São Paulo 1982;
- 98 LAGRECA. M. D.; BUCKINGHAM,P.L.; EVANS, J. C. Gestion de Resíduos Toxicos. McGraw-Hill. Madrid 1996;

- 99 RUSSO, R.; SMITH, C.; THURSTON, R. Acute toxicity of nitrite to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v. 31, p.1653-1655, 1974.
- 100 RANDAL, D. J.; TSUI, T. K. N. *Marine Pollution Bulletin*, v. 45, 17-23, 2002.
- 101 BROWN, D.; McLEAY, D. Effect of nitrite on methemoglobin and total hemoglobin of juvenile rainbow trout. *Prog. Fish-Cult.*, v. 37, p.32-36, 1975.
- 102 WEDEMEYER, G.; YASUTAKE, W. Prevention and treatment of nitrite toxicity in juvenile steelhead trout (*Salmo gairdneri*). *Journal of Fisheries Research Board of Canada*, v. 35, p.822-827, 1978.
- 103 JORGE, R. A. D. L. V. C.; MOREIRA, G. S.; Use of sodium dodecyl sulfate and zinc sulfate as reference substances for toxicity tests with the mussel *Perna perna* (Linnaeus, 1758) (Mollusca: Bivalvia). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 61, p. 280-285, 2005.
- 104 HUEY, D.; SIMCO, B.; CRISWELL, D. Nitrite-induced methemoglobin formation in channel catfish. *Transactions of the American Fisheries Society*, v. 109, n. 5, p.558-562, 1980.
- 105 COLT, J.; ARMSTRONG, D. Nitrogen toxicity to crustaceans, fish and molluscs. In: ALLEN, L.; Kinney, E. (Ed.), Proceedings of the bioengineering symposium for fish culture. *Fish Culture Section of the American Fisheries Society*, Bethesda, Maryland, USA, 1981. p.34-47.
- 106 CHEN, J.; CHIN, T.; Joint action of ammonia and nitrate on tiger prawn *Penaeus monodon* postlarvae. *Journal of the World Aquacultural Society*, v. 19, n. 3, p.143-148, 1988.
- 107 TSAI, S.; CHEN, J. Acute toxicity of nitrate on *Penaeus monodon* juveniles at different salinity levels. *Aquaculture*, v. 213, p. 163-170, 2002.
- 108 PÁEZ-OSUNA, F. 2001. Camaronicultura y Medio Ambiente. Unidad Acadêmica Mazatlán. Instituto de Ciências Del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Mazatlán, Sinaloa, México. 450 p.
- 109 Roberto Carlos Barbieri Júnior e Antônio Ostrensky Neto – Camarões marinos – engorda – vol. II – Ed. Aprenda Fácil – Viçosa – MG, 2002 – pág. 263, 317-326.
- 110 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental, Rio de Janeiro: Bookman, 2002, 5ª edição.
- 111 DIAS, I.L.T., NETO, G. O., MARTINS, J.L.S. Análises farmacêuticas com eletrodos íon-seletivos. *Lecta*, v. 22 (1/2), p. 11-18, jan./dez., 2004.

- 112 FERNANDES, J. C.; KUBOTA, L. T. Eletrodos íon-seletivos: Histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Química Nova*, v. 24, p. 120-130, 2001.
- 113 DAVIES, J. E. W.; MODDY, G. J.; THOMAS, J. I.; Nitrate ion selective electrodes based on poly(vinyl chloride) matrix membranes. *Analyst*, v. 97, p. 87-94, 1972.
- 114 RUZICKA, J.; The Seventies – Golden Age for Ion Selective Electrodes, *J. Chem. Educ.*, v. 74, p. 167-172, 1997.
- 115 CATTRALL, R. W.; FREISER, H. Coated wire ion-selective electrodes. *Anal. Chem.*, v. 43, p. 1905-1906, 1971.
- 116 TEIXEIRA, M. F. S.; BUENO, P. R.; FATIBELLO-FILHO, O. *Quim. Nova*, v. 17, p. 124-129, 1994.
- 117 ARNOLD, M. A.; SOLSKY, R. L. *Anal. Chem.*, v. 84R, p. 58-63, 1986.
- 118 RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, R. D.; ZANETTE, Construction of surfactante-membrane electrodes selective for sodium dodecyl sulfate in poly(ethylene oxide)-surfactant mixtures. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.15, p. 491-495, 2004.
- 119 PUNGOR, E.; TÓTH, K. Selectivity of ion-specific membrane electrodes. *Analytical Chimica Acta*, v. 47, p. 291-279, 1969.
- 120 EVANS, A.; JAMES, A. M. Potentiometry and ion selective electrodes. New York: John Wiley & Sons, 1991, 143-150.
- 121 RIZZATTI, I. M. *Construção de eletrodos de membrana seletiva para surfactante e eletrodos para brometo para aplicação em estudo potenciométrico de interações entre dodecilsulfato de sódio e polióxido etileno*. 2003. 82f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2003.
- 122 PICCIN, E.; FATIBELLO-FILHO, O.; RAMOS, A. L. Eletrodo Íon-seletivo para determinação potenciométrica de Alumínio (III) em Meio de Fluoreto. *Química Nova*, v. 27, p. 901-907, 2004
- 123 KHALIL, S.; WASSEL, A. A.; BELAL, F. F. Coated graphite-epoxy ion-selective electrode for the determination of chromium(III) in oxalic medium. *Talanta*, v. 63, p. 303-307, 2004.
- 124 FRANT, M.S. e ROOS, J.W.; Jr. Science, 1996,154, 1533. IN: Fricke, G.H. e Huntz, M.J.; Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrode for Student Use; *J. of Chem. Educ.*, 1977, v. 54, n.8, 517-520.
- 125 ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION ON ANALYTICAL NOMENCLATURE; Recommendations for Nomenclature of ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, 1976, 48, 129-1976.

- 126 RECHNITZ, G.A.; FRICKE, G.H.; MOHAN, M.S.; Selective Solid - State Electrode; *Anal. Chem.*, v. 44, p. 1098, 1972.
- 127 CORNING INC. Electrode Catalog No. 476127, 1092.
- 128 PUNGOR, E.; HARAS. J. e TOTH, K.; Ion-Selective Electrodes; *Z. Chem.*, v. 5, p. 09, 1965.
- 129 SYKUT, K. e PREZEGALINSK, M.; Eletrodo Seletivo de Membrana heterogênea; *Folia Societatis Scientiaruam Lublinensis*, v. 16, p. 15, 1974.
- 130 RUZICKA, J.I. e LAMM, C.G.; The Universe Ion-Selective Solid-State Electrode; *Anal. Chim. Acta*, v. 54, p. 01, 1971.
- 131 MESARIA, S. e DAHMEN, E.A.M.F.; Ion-Selective Carbon-Paste Electrodes for Halides and Silver (I) Ions; *Anal. Chim. Acta*, v. 64, p. 431, 1973.
- 132 COVINGTON, A.K.; Ion-Selective Electrodes; Critical Reviews; *Anal. Chem.*, v. 3, p. 55, 1974.
- 133 BORTOLUZZI, R. L. *Proposta de um sistema de automação para tratamento de madeiras pela administração de arseniato de cobre cromado com aquisição potenciométrica de dados*. 2005. 120f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.
- 134 PUNGOR, E.; SHMIDT, E. e TOTH, K., Proc. Imeko Symp. Electrochemical Sensors, 35, Veszprén, Hungary, 1968.
- 135 GUTERMAN, H.; BEN-YAAKOV, S. e ABELIOVICH, A.; Determination of Total Dissolved Sulphide in the Range 7,5 to 11,5 by Ion Selective Electrodes; *Anal. Chem.*, v. 55, p. 1731, 1983.
- 136 CROMBIE, D.J.; MOODY, G.J. e THOMAS, D.R.; Observations on the Calibration of Solid-State Silver Sulphide Membrane Ion-Selective Electrodes, *Anal. Chim. Acta*, v. 80, p. 01, 1975.
- 137 VESELÝ, J.; JENSEN, O.J. e NICOLAISEN, B.; Ion-Selective Electrodes Based on Silver Sulphide; *Anal. Chim. Acta*, v. 62, p. 1972, 1972.
- 138 ORION RESEARCH INC, Sulphide Ion Electrode Instruction Manual, Model 94-16, 1991.
- 139 OBTEMPERANSKAYA, S.I.; BUZLANOVA, M.M.; KARANDI, I.V.; Potentiometric Determination of Some Drugs and other Physiologically Active Substances Using a Silver Sulphide Ion-Selective Electrode; *J. Ana. Chem.*, v. 51, n. 04, p. 419, 1996.

- 140 HASSAN, S.S.M. e EMAN, E.; Selective Determination of Thiamine (Vitamin B₁) in Pharmaceutical Preparations by Direct Potentiometric Argentometric Titration with Use of the Silver Sulphide Ion-Selective Electrode; *Talanta*, v. 36, p. 1011, 1989.
- 141 ZAKI, M.T.M.; FAWZY, M.H.; ASSEY, M.M.; Application of Silver /Sulphide Ion-Selective Electrode for the Determination of Aliphatic Primary and Secondary Amines; *Mikrochim. Acta*, v. 1, p. 221, 1989.
- 142 HITTI, I.K.; MOODY, G.J. e THOMAS, J.D.R.; Determination of Sulphide Produced by *Desulfovibrio Species* of Sulphate-Reducing Bacteria; *Analyst*, v. 108, p. 43, 1983.
- 143 HARA, H. e OKAZAKI, S.; Two-Point Gran Titration of Chloride in Natural Waters by Using a Silver-Sulphide Ion-Selective Electrode; *Analyst*, v. 109, p. 1317, 1984.
- 144 STADEN, J.F.; Determination of Silver in Photographic Material by Flow-Injection Analysis with a Coated Tubular Solid-State Silver Sulphide Ion-Selective Electrode as Detector; *Anal. Chem.*, v. 332, p. 157, 1988.
- 145 TSE, Y.-H.; JANDA, P.; LAM, H.; LEVER, A. B. P. Electrode with electropolymerized tetraaminophthalocyanatocobalt(II) for detection of sulfide ion. *Anal. Chem.*, v. 67, p. 981-985, 1995.
- 146 LIMA, J. L. F. DA C. E MACHADO, A A.S. C. Construção e avaliação de eléctrodos selectivos de halogenetos com suporte de resina condutora. *Rev. Port. Quím.*, v. 21, p. 153-178, 1979.
- 147 JEFFERY, G. H; BASSETT, J; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. VOGEL – Análise Química Quantitativa, Rio de Janeiro: LTC, 1992, 5^a edição, p. 445-477.
- 148 <http://www.utdallas.edu/~mitterer>, acessada em Janeiro 2007.
- 149 <http://www.chemetrics.com>, acessada em Janeiro 2007.
- 150 Stumm, W.; Morgan, J. J.; Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3^a ed., John Wiley & Sons, Inc.: USA, 1996.

ANEXOS

ANEXO 1

FEDERAIS

Decreto no 24.643, de 10 de julho de 1934 (Código das Águas).

Estabelece o Código das Águas.

Define águas públicas de uso comum e domiciliar, bem como os critérios e condições para a sua utilização.

Lei no 4.771, de 15 de setembro de 1965 (Código Florestal)

Define medidas de proteção de certas formas de vegetação, especialmente daquelas intimamente associadas a recursos hídricos (matas ciliares, margens de rios, reservatórios, mangues). Estes tipos de vegetação encontram-se em áreas de grande interesse para a aquicultura. Define os afastamentos necessários dos mananciais hídricos para a instalação de qualquer empreendimento, incluindo projetos de aquicultura.

Decreto no 7.803, de 15 de julho de 1989.

Altera o Código Florestal.

Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981.

Estabelece a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, constitui o Sistema Nacional do Meio Ambiente, cria o Conselho Nacional do Meio Ambiente e institui o Cadastro Técnico Federal de Atividades e instrumentos de defesa Ambiental.

Decreto no 89.336, de 31 de janeiro de 1984.

Dispõe sobre reservas ecológicas e áreas de relevante interesse ecológico e dá outras providências.

Resolução CONAMA no 004, de 18 de setembro de 1985.

Esta Resolução está relacionada com a Lei 6.938/81.

Estabelece definições e identifica as Reservas Ecológicas de que trata o artigo 18 da lei citada.

Resolução CONAMA no 001, de 23 de janeiro de 1986.

Estabelece em seu artigo 2o , item XII, que dependerá de elaboração de estudo de impacto ambiental e respectivo relatório de impacto ambiental – RIMA, a serem submetidos à aprovação do órgão estadual competente, e do IBAMA em caráter supletivo, o licenciamento de atividades modificadoras do meio ambiente. Entre outras, cita o documento: extração de recursos hídricos.

Resolução CONAMA no 006, de 24 de janeiro de 1986.

Aprova os modelos de publicações de pedidos de licenciamento em quaisquer de suas modalidades, sua renovação e a respectiva concessão e aprova os novos modelos para publicações de licenças.

Resolução CONAMA no 011, de 18 de março de 1986.

Acrescenta o inciso XVII ao Artigo 2o, da Resolução/CONAMA no 001, de 23 de janeiro de 1986, com a seguinte redação: “Projetos Agropecuários que contemplam áreas acima de 1.000 ha. ou menores, neste caso, quando se tratar de áreas significativas em termos percentuais ou de importância do ponto de vista ambiental, inclusive nas áreas de proteção ambiental”.

Resolução CONAMA no 020, de 18 de junho de 1986.

Classifica as águas doces, salobras e salinas e especifica os parâmetros e limites associados aos níveis de qualidade requeridos para o seu aproveitamento inclusive para a criação natural e/ou intensiva (aqüicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Resolução CONAMA no 010, de 14 de dezembro de 1988.

Cria e caracteriza a modalidade de unidade de conservação Área de proteção Ambiental – APA.

Lei no 7.661, de 16 de maio de 1988 (Gerenciamento Costeiro).

Institui o Plano Nacional de Gerenciamento Costeiro- PNGC.

Estabelece que o PNGC deverá prever o zoneamento de usos e atividades na Zona Costeira e dar prioridade à conservação e proteção dos recursos naturais, renováveis e não renováveis; recifes, parcéis e bancos de algas; ilhas costeiras e oceânicas; sistemas fluviais, estuarinos e lagunares, baías e enseadas; praias; promontórios, costões e grutas marinhas; restingas e dunas; florestas litorâneas, manguezais e pradarias submersas.

Resolução CONAMA no 013, de 06 de dezembro de 1990.

Estabelece a obrigatoriedade de licenciamento ambiental para qualquer atividade que possa

afetar a biota, em um raio de dez quilômetros, nas áreas circundantes das Unidades de Conservação.

Lei no 9.433, de 8 de janeiro de 1997.

Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Portaria IBAMA no 113, de 25 de novembro de 1997.

Estabelece a obrigatoriedade ao registro no Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras de Recursos Ambientais para as Pessoas Físicas ou Jurídicas que se dedicam a atividades potencialmente poluidoras e/ou extração, transporte e comercialização de produtos potencialmente perigosos ao meio ambiente, assim como de minerais, produtos e subprodutos da fauna, flora e pesca.

Resolução CONAMA no 237, de 19 de dezembro de 1997.

Estabelece a obrigatoriedade ao licenciamento ambiental dos empreendimentos e das atividades que especifica em anexo.

Relacionadas com a aqüicultura menciona as seguintes atividades:

Obras civis: barragens e canais pra drenagem

Atividades agropecuárias: criação de animais

Uso de recursos naturais: introdução de espécies exóticas e/ou geneticamente modificadas.

Estabelece competência ao IBAMA do licenciamento ambiental de empreendimentos e atividades com significativo impacto ambiental de âmbito nacional ou regional.

Estabelece competência ao órgão ambiental estadual ou do Distrito Federal o licenciamento ambiental dos empreendimentos e atividades:

I – localizados ou desenvolvidos em mais de um Município ou em unidades de conservação de domínio estadual ou do Distrito Federal;

II – localizados ou desenvolvidos nas florestas e demais formas de vegetação natural de preservação permanente;

III – cujos impactos ambientais diretos ultrapassem os limites territoriais de um ou mais Municípios;

IV – delegados pela União aos Estados ou ao Distrito Federal, por instrumento legal ou convênio.

Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 (Lei de Crimes Ambientais)

Dispões sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.

Portaria IBAMA no 136, de 14 de outubro de 1998.

Estabelece normas para o registro de Aqüicultor e Pesque-pague no IBAMA.

Portaria IBAMA no 145, de 29 de outubro de 1998.

Estabelece normas para a introdução, reintrodução e transferência de peixes, crustáceos, moluscos e macrófitas aquáticas para fins de aqüicultura, excluindo-se as espécies animais ornamentais.

Decreto no 2.869, de 9 de dezembro de 1998.

Autoriza e regulamenta a exploração da aqüicultura em bens pertencentes à União.

Estabelece a não autorização da exploração da aqüicultura em área de preservação permanente definida na forma da legislação em vigor.

Resolução CONAMA no 261, de 30 de junho de 1999.

Aprova e define parâmetro básico para análise de estágios sucessionais de vegetação de restinga para o Estado de Santa Catarina.

Instrução Normativa Interministerial no 9, de 11 de abril de 2001.

Estabelece normas complementares ao Decreto 2.869, de 9/12/98, para o uso de águas públicas da União, para fins de aqüicultura.

Atribui ao Ministério do Meio Ambiente a responsabilidade pela definição da capacidade de suporte dos ambientes aquáticos, objetos da prática da aqüicultura, e pelo monitoramento da qualidade da água nesses ambientes.

Canaliza os procedimentos de requerimento da cessão de uso das águas públicas da União, através do Ministério da Agricultura e do Abastecimento.

Decreto Presidencial de 14 de setembro de 2000,

Cria na região costeira do Estado de Santa Catarina a Área de Proteção Ambiental da Baleia Franca, com a finalidade de proteger, em águas brasileiras, a baleia franca austral *Eubalaena australis*, ordenar e garantir o uso racional dos recursos naturais da região, ordenar a ocupação e utilização do solo e das águas, ordenar o uso turístico e recreativo, as atividades de pesquisa e o tráfego de embarcações e aeronaves.

Resolução CONAMA no 303 de 20 de março de 2002.

Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. Revoga a Resolução CONAMA 004 de 18 de setembro de 1985.

ESTADUAL

Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980.

Dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental e dá outras providências.

Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981.

Regulamenta dispositivos da Lei 5.793/80 referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental

Portaria nº 024/79.

Classifica os recursos hídricos de Santa Catarina.

Portaria Intersetorial nº 01/2000.

Aprova listagem das atividades consideradas potencialmente causadoras de degradação ambiental.

Decreto nº 1.528, de 2 de agosto de 2000.

Altera a tabela de preços e serviços prestados pela Fundação do Meio Ambiente e dá outras providências.

MUNICIPAL

O Plano Diretor do Município de Laguna possui uma Lei bastante ampla no que se refere à proteção ao meio ambiente, com um capítulo que trata da poluição ambiental.

Lei nº 42/79.

Dispõe sobre o código de posturas Municipal de Laguna e dá outras providências.

ANEXO 2

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, de 25 de junho de 2005

Publicado no Diário Oficial da União de 30/07/05

(...)

RESOLVE estabelecer a seguinte classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional:

Art. 1º - São classificadas, segundo seus usos preponderantes, em nove classes, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional :

ÁGUAS DOCES

I - Classe Especial - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.

II - Classe 1 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao Solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.
- e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas á alimentação humana.

III - Classe 2 - águas destinadas:

- a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho);
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;

e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IV - Classe 3 - águas destinadas:

a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;

b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;

c) à dessedentação de animais.

V - Classe 4 - águas destinadas:

a) à navegação;

b) à harmonia paisagística;

c) aos usos menos exigentes.

ÁGUAS SALINAS

VI - Classe 5 - águas destinadas:

a) à recreação de contato primário;

b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

VII - Classe 6 - águas destinadas:

a) à navegação comercial;

b) à harmonia paisagística;

c) à recreação de contato secundário.

ÁGUAS SALOBRAS

VIII - Classe 7 - águas destinadas:

a) à recreação de contato primário;

b) à proteção das comunidades aquáticas;

c) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

IX - Classe 8 - águas destinadas:

a) à navegação comercial;

b) à harmonia paisagística;

c) à recreação de contato secundário

Art. 2º - Para efeito desta resolução são adotadas as seguintes definições.

a) CLASSIFICAÇÃO: qualificação das águas doces, salobras e salinas com base nos usos preponderantes (sistema de classes de qualidade).

b) ENQUADRAMENTO: estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e/ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo.

c) CONDIÇÃO: qualificação do nível de qualidade apresentado por um segmento de corpo d'água, num determinado momento, em termos dos usos possíveis com segurança adequada.

d) EFETIVAÇÃO DO ENQUADRAMENTO: conjunto de medidas necessárias para colocar e/ou manter a condição de um segmento de corpo d'água em correspondência com a sua classe.

e) **ÁGUAS DOCES: águas com salinidade igual ou inferior a 0,50 ‰.**

f) **ÁGUAS SALOBRAS: águas com salinidade igual ou inferior a 0,5 ‰ e 30 ‰.**

g) **ÁGUAS SALINAS: águas com salinidade igual ou superior a 30 ‰.**

Art. 3º - Para as águas de Classe Especial, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

COLIFORMES: para o uso de abastecimento sem prévia desinfecção os coliformes totais deverão estar ausentes em qualquer amostra.

Art. 4º - Para as **águas de classe 1**, são estabelecidos os limites e/ou condições seguintes:

a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;

b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;

c) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;

d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;

e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;

f) coliformes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. As águas utilizadas para a irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas que se desenvolvam rentes ao Solo e que são consumidas cruas, sem remoção de casca ou película, não devem ser poluídas por excrementos humanos, ressaltando-se a necessidade de inspeções sanitárias periódicas. Para os demais usos, não deverá ser excedido um limite de 200 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de 1.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês.

g) DBO₅ dias a 20°C até 3 mg/l O₂;

h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/lO₂;

i) Turbidez até 40 unidades nefelométrica de turbidez (UNT);

j) cor: nível de cor natural do corpo de água em mg Pt/l

l) pH: 6,0 a 9,0;

m) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) :

Amônia não ionizável: 0,02 mg/L NH₃.

Nitrato: 10 mg/L N

Nitrito: 1,0 mg/L N

Sulfetos (como H₂S não dissociado): 0,002 mg/L S

Art. 5º - Para as **águas de Classe 2**, são estabelecidos os mesmos limites ou condições da Classe 1, à exceção dos seguintes:

a) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;

b) Coliformes: para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para os demais usos, não deverá ser excedido uma limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;

- c) Cor: até 75 mg Pt/l
- d) Turbidez: até 100 UNT;
- e) DBO₅ dias a 20°C até 5 mg/l O₂;
- f) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O₂.

Art. 6º - Para as águas de Classe 3 são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes, inclusive espumas não naturais: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que comuniquem gosto ou odor: virtualmente ausentes;
- d) não será permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) número de coliformes fecais até 4.000 por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, índice limite será de até 20.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g) DBO₅ dias a 20°C até 10 mg/l O₂;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 4 mg/l O₂
- l) Turbidez: até 100 UNT;
- j) Cor: até 75 mg Pt/l;
- l) pH: 6,0 a 9,0
- m) Substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) :
Nitrato: 10 mg/l N
Nitrito: 1,0 mg/l N
Sulfetos (como H₂S não dissociado): 0,3 mg/l S
(...)

ÁGUAS SALINAS

Art. 8º - Para as **águas de Classe 5**, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- b) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- c) substâncias que produzem odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- d) corantes artificiais: virtualmente ausentes;
- e) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- f) coliformes: para o uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução. Para o uso de criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana e que serão ingeridas cruas, não deverá ser excedida uma concentração média de 14 coliformes fecais por 100 mililitros, com não mais de 10% das amostras excedendo 43 coliformes fecais por 100 mililitros. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1,000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês; no caso de não haver, na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5,000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais colhidas em qualquer mês;
- g) DBO₅ dias a 20°C até 5 mg/l O₂ ;
- h) OD, em qualquer amostra, não inferior a 6 mg/l O₂ ;
- i) pH: 6,5 à 8,5, não devendo haver uma mudança do pH natural maior do que 0,2 unidade;
- j) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) :

Amônia não ionizável: 0,4 mg/l NH₃

Nitrato: 10,0 mg/l N

Nitrito: 1,0 mg/ N

Sulfetos com H₂S: 0,002 mg/l S

ÁGUAS SALOBRAS

Art. 10 - Para as **águas de Classe 7**, são estabelecidos os limites ou condições seguintes:

- a) DBO₅ dias a 20°C até 5 mg/l O₂;
- b) OD, em qualquer amostra, não inferior a 5 mg/l O₂;
- c) pH: 6,5 a 8,5
- d) óleos e graxas: virtualmente ausentes;
- e) materiais flutuantes: virtualmente ausentes;
- f) substâncias que produzem cor, odor e turbidez: virtualmente ausentes;
- g) substâncias que formem depósitos objetáveis: virtualmente ausentes;
- h) coliformes; para uso de recreação de contato primário deverá ser obedecido o Art. 26 desta Resolução, Para o uso de criação natural e/ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana e que serão ingeridas cruas, não deverá ser excedido uma concentração média de 14 coliformes fecais por 100 mililitros com não mais de 10% das amostras excedendo 43 coliformes fecais por 100 mililitros. Para os demais usos não deverá ser excedido um limite de 1.000 coliformes fecais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais, colhidas em qualquer mês; no caso de não haver na região, meios disponíveis para o exame de coliformes fecais, o índice limite será de até 5.000 coliformes totais por 100 mililitros em 80% ou mais de pelo menos 5 amostras mensais, colhidas em qualquer mês;
- i) substâncias potencialmente prejudiciais (teores máximos) ;

Amônia: 0,4 mg/l NH₃

Sulfetos como H₂S: 0,002 mg/l S

(...)

Art. 12 - Os padrões de qualidade das águas estabelecidos nesta Resolução constituem-se em limites individuais para cada substância. Considerando eventuais ações sinérgicas entre as mesmas, estas ou outras não especificadas, não poderão conferir às águas características capazes de causarem efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida.

§ 1º - As substâncias potencialmente prejudiciais a que se refere esta Resolução, deverão ser investigadas sempre que houver suspeita de sua presença,

§ 2º - Considerando as limitações de ordem técnica para a quantificação dos níveis dessas substâncias, os laboratórios dos organismos competentes deverão estruturar-se para atenderem às condições propostas. Nos casos onde a metodologia analítica disponível for

insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, os sedimentos e/ou biota aquática deverão ser investigados quanto a presença eventual dessas substâncias.

Art. 13 - Os limites de DBO, estabelecidos para as Classes 2 e 3, poderão ser elevados, caso o estudo da capacidade de autodepuração do corpo receptor demonstre que os teores mínimos de OD, previstos, não serão desobedecidos em nenhum ponto do mesmo, nas condições críticas de vazão ($Q_{crit.} = Q_{7,10}$, onde $Q_{7,10}$, é a média das mínimas de 7 (sete) dias consecutivos em 10 (dez) anos de recorrência de cada seção do corpo receptor).

Art. 14 - Para os efeitos desta Resolução, consideram-se entes, cabendo aos órgãos de controle ambiental, quando necessário, quantificá-los para cada caso.

Art. 15 - Os órgãos de controle ambiental poderão acrescentar outros parâmetros ou tornar mais restritivos os estabelecidos nesta Resolução, tendo em vista as condições locais.

Art. 16 - Não há impedimento no aproveitamento de águas de melhor qualidade em usos menos exigentes, desde que tais usos não prejudiquem a qualidade estabelecida para essas águas.

Art. 17 - Não será permitido o lançamento de poluentes nos mananciais sub-superficiais.

Art. 18 - Nas águas de Classe Especial não serão tolerados lançamentos de águas residuárias, domésticas e industriais, lixo e outros resíduos sólidos, substâncias potencialmente tóxicas, defensivos agrícolas, fertilizantes químicos e outros poluentes, mesmo tratados. Caso sejam utilizadas para o abastecimento doméstico deverão ser submetidas a uma inspeção sanitária preliminar.

Art. 19 - Nas águas das Classes 1 a 8 serão tolerados lançamentos de desejos, desde que, além de atenderem ao disposto no Art. 21 desta Resolução, não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes sejam ultrapassados.

Art. 20 - Tendo em vista os usos fixados para as Classes, os órgãos competentes enquadrarão as águas e estabelecerão programas de controle de poluição para a efetivação dos respectivos enquadramentos, obedecendo ao seguinte:

a) o corpo de água que, na data de enquadramento, apresentar condição em desacordo com a sua classe (qualidade inferior à estabelecida), será objeto de providências com prazo determinado visando a sua recuperação, excetuados os parâmetros que excedam aos limites devido às condições naturais;

b) o enquadramento das águas federais na classificação será procedido pela SEMA, ouvidos o Comitê Especial de Estudos Integrados de Bacias Hidrográfica; - CEEIBH e outras entidades públicas ou privadas interessadas;

c) o enquadramento das águas estaduais será efetuado pelo órgão estadual competente, ouvidas outras entidades públicas ou privadas interessadas;

d) os órgãos competentes definirão as condições específicas de qualidade dos corpos de água intermitentes;

e) os corpos de água já enquadrados na legislação anterior, na data da publicação desta Resolução, serão objetos de reestudo a fim de a ela se adaptarem;

f) enquanto não forem feitos os enquadramentos, as águas doces serão consideradas Classe 2, as salinas Classe 5 e as salobras Classe 7, porém, aquelas enquadradas na legislação anterior permanecerão na mesma classe até o reenquadramento;

g) os programas de acompanhamento da condição dos corpos de água seguirão normas e procedimentos a serem estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

Art. 21 - Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições:

a) pH entre 5 a 9;

b) temperatura : inferior a 40°C, sendo que a elevação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;

c) materiais sedimentáveis: até 1 ml/litro em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;

e) óleos e graxas:

- óleos minerais até 20 mg/l

- óleos vegetais e gorduras animais até 50 mg/l;

f) ausência de materiais flutuantes;

g) valores máximos admissíveis das seguintes substâncias:

Amônia: 5,0 mg/l N

Sulfetos: 1,0 mg/L S

Outras substâncias em concentrações que poderiam ser prejudiciais: de acordo com limites a serem fixados pelo CONAMA.

h) tratamento especial se provier de hospitais e outros estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microorganismos patogênicos.

Art. 22 - Não será permitida a diluição de efluentes industriais com aluas não poluídas, tais como água, de abastecimento, água de mar e água de refrigeração.

Parágrafo Único - Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes despejos ou emissões individualizadas, os limites constantes desta regulamentação aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão competente.

Art. 23 - Os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características em desacordo com o seu enquadramento nos termos desta Resolução.

Parágrafo Único - Resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, demonstrado por estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, o competente poderá autorizar lançamentos acima dos limites estabelecidos no Art. 21, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento.

Art. 24 - Os métodos de coleta e análise das águas devem ser os especificados nas normas aprovadas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial - INMETRO ou, na ausência delas, no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA-WPCF, última edição, ressalvado o disposto no Art. 12. O índice de fenóis deverá ser determina do conforme o método 510 B do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16ª edição, de 1985.

Art. 25 - As indústrias que, na data da publicação desta Resolução, possuem instalações ou projetos de tratamento de seus despejos, aprovados por órgão integrante do Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA. que atendam à legislação anteriormente em vigor, terão prazo de três (3) anos, prorrogáveis até cinco (5) anos, a critério do Estadual Local, para se enquadrarem nas exigências desta Resolução. No entanto, as citadas instalações de tratamento deverão ser mantidas em operação com a capacidade, condições de funcionamento e demais características para as quais foram aprovadas, até que se cumpram as disposições desta Resolução.

DISPOSIÇÕES GERAIS

Art. 35 - Aos órgãos de controle ambiental compete a aplicação desta Resolução, cabendo-lhes a fiscalização para o cumprimento da legislação, bem como a aplicação das penalidades previstas, inclusive a interdição de atividades industriais poluidoras.

Art. 36 - Na inexistência de entidade estadual encarregada do controle ambiental ou se, existindo, apresentar falhas, omissões ou prejuízo sensíveis aos usos estabelecidos para as águas, a Secretaria Especial do Meio Ambiente poderá agir diretamente, em caráter supletivo.

Art. 37 - Os estaduais de controle ambiental manterão a Secretaria Especial do Meio Ambiente informada sobre os enquadramentos dos corpos de água que efetuarem, bem como das normas e padrões complementares que estabelecerem.

Art. 38 - Os estabelecimentos industriais, que causam ou possam causar poluição das águas, devem informar ao órgão de controle ambiental, o volume e o tipo de seus efluentes, os equipamentos e dispositivos antipoluidores existentes, bem como seus planos de ação de emergência, sob pena das sanções cabíveis, ficando o referido órgão obrigado a enviar cópia dessas informações ao IBAMA, à STI (MIC), ao IBGE (SEPLAN) e ao DNAEE (MME).

Art. 39 - Os Estados, Territórios e o Distrito Federal, através dos respectivos órgãos de controle ambiental, deverão exercer sua atividade orientadora, fiscalizadora e punitiva das atividades potencialmente poluidoras instaladas em seu território, ainda que os corpos de água prejudicados não sejam de seu domínio ou jurisdição.

Art. 40 - O não cumprimento ao disposto nesta Resolução acarretará aos infratores as sanções previstas na Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, e sua regulamentação pelo Decreto nº 88.351, de 01 de junho de 1983.

Art. 41 - Esta Resolução entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.