

ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR METAIS PESADOS EM ÁGUA DO MAR NA BAÍA DE SÃO MARCOS: CORRELAÇÕES E NÍVEIS BACKGROUND

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na Baía de São Marcos: correlações e níveis background. Estudou-se três processos de pré-tratamento, amostra “in natura”, acidificada a pH 2 com ácido nítrico e digerida através da digestão nítrico-perclórica sugerida pelo Standard Methods. As condições experimentais foram definidas mediante otimização das condições para os elementos, através da técnica Voltamétrica usando o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho. E apresentaram os seguintes dados: (a) Zn: t_{pre} : 120 s; E_i = -1,2V e sensibilidade: $10\mu A/V$; (b) Cu: t_{pre} : 60s; E_i = -0,2V e sensibilidade: $1\mu A/V$; (c) Pb: t_{pre} : 60s; E_i = -0,6V e sensibilidade: $1\mu A/V$; (d) Ni t_{pre} : 30s; E_i = -0,7V; pH: 9,0(tampão amônia) e sensibilidade: $10\mu A/V$; (e) Co: t_{pre} : 60s e E_i = -0,9V; pH: 9,0(tampão amônia) e sensibilidade: $1\mu A/V$ e (e) Fe: t_{pre} : 30s e E_i = 0,1V; pH: 5,0(tampão amônia) e sensibilidade: $1\mu A/V$. A aplicação deste procedimento em amostras de água do mar apresentou os seguintes resultados: a concentração do zinco na amostra “in natura” variou de 0,0032 a 0,0088 $mg.L^{-1}$; a do cobre na faixa de 8,4 a 54,0 $\mu g.L^{-1}$; a do chumbo dentro dos valores 0,0085 a 0,0930 $mg.L^{-1}$; a do níquel na faixa de 48,0 a 87,7 $\mu g.L^{-1}$; a de cobalto de 0,0061 a 0,016 $mg.L^{-1}$ e a do ferro na faixa de 3,3 a 7,2 $mg.L^{-1}$. Utilizou-se o método de adição de padrão para quantificar os metais na amostra. A avaliação estatística do procedimento sobre a precisão (desvio padrão relativo), DPR (n=3) apresentou os seguintes valores: Zn: 3,2 a 9,1% ; Cu: 1,7 a 7,8% ; Pb: 1,3 a 6,0% ; Ni: 3,0 a 5,5% ; Co: 0 a 5,3% e Fe: 1,7 a 6,0% e teste de recuperação: Zn: 90% ; Cu: 93,3%; Pb: 103,3% ; Ni: 97% ; Co: 87,0% e Fe: 92,5%. Os limites de detecção encontrados para os metais zinco e o ferro foram na ordem de $10^{-6} mol.L^{-1}$, para o cobre na ordem de $10^{-7} mol.L^{-1}$, enquanto para o chumbo, o níquel, e o cobalto foi na ordem de $10^{-9} mol.L^{-1}$.

STUDY OF ENVIRONMENTAL IMPACTS CAUSED BY HEAVY METALS IN SEAWATER IN SÃO MARCOS BAY: CORRELATIONS AND LEVELS BACKGROUND.

ABSTRACT

The present work presents study of environmental impacts caused by heavy metals in seawater in São Marcos Bay: correlations and levels background. It was studied three pre-treatment processes, "in natura" sample, acidified to pH 2 with acid nítric and nítric-perclóric digestion suggested by the Standard Methods. The experimental conditions were defined by optimization of the conditions for the elements, through the Voltammetric technique using the electrode of hanging mercury drop as work electrode. The following data were obtained: (the) Zn: tpre: 120 s; Ei = -1,2V and sensibility: $10\mu\text{A/V}$; (b) Ass: tpre: 60s; Ei = -0,2V and sensibility: $1\mu\text{A/V}$; (c) Pb: tpre: 60s; Ei = -0,6V and sensibility: $1\mu\text{A/V}$; (d) Ni tpre: 30s; Ei = -0,7V; pH: 9,0(buffer ammonia) and sensibility: $10\mu\text{A/V}$; (and) Co: tpre: 60s and Ei = -0,9V; pH: 9,0(buffer ammonia) and sensibility: $1\mu\text{A/V}$ and (e) Fe: tpre: 30s and Ei = 0,1V; pH: 5,0(buffer ammonia) and sensibility: $1\mu\text{A/V}$. The application of this procedure in seawater samples showed the following results: the concentration zinc in the "in natura" varied from 0,0032 to 0,0088 mg L^{-1} ; of copper the band of 8,4 to 54,0 $\mu\text{g L}^{-1}$; of lead the 0,0085 to 0,0930 mg L^{-1} ; of nickel in the strip from 48,0 to 87,7 $\mu\text{g L}^{-1}$; of cobalt the 0,0061 to 0,016 mg L^{-1} and iron in the strip from 3,3 to 7,2 mg L^{-1} . The method of standard addition was used to quantify the metals in the sample. The statistical evaluation of the procedure on the precision (relative standard deviations), RSD (n=3) it presented the following values: Zn: 3,2 to 9,1%; Cu: 1,7 to 7,8%; Pb: 1,3 to 6,0%; Ni: 3,0 to 5,5%; Co: 0 to 5,3% and Fe: 1,7 to 6,0% and recovery test: Zn: 90% ; Cu: 93,3%; Pb: 103,3% ; Ni: 97% ; Co: 87,0% e Fe: 92,5%. The detection limits found for the metals zinc and the iron were in the order of $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, for copper in the order of $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, while for that lead, nickel, and cobalt was $10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Mapa do sistema estuarino da Baía de São Marcos, com a localização dos pontos de coleta.....	15
Figura 4.1:	Valores dos parâmetros físico-químicos da água do mar nos pontos de coleta na Baía de São Marcos.....	28
Figura 4.2:	Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de zinco em amostra “ in natura “: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B). $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=10\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$	31
Figura 4.3:	(A)Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação do Zn (II) no ponto 3 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.3 (A).....	32
Figura 4.4:	Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de cobre em amostra digerida: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B). $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$	34
Figura 4.5:	(A)Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação do Cu (II) no ponto 5 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.5 (A).....	35
Figura 4.6:	Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de chumbo em amostra digerida: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B). $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$	37
Figura 4.7:	(A)Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação do Pb	

	(II) no ponto 4 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.7 (A).....	38
Figura 4.8:	Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de níquel em amostra digerida: pH (A); tempo de pré-concentração (B); potencial inicial (C) e concentração do ligante(D); $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=10\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$	40
Figura 4.9:	(A)Voltamogramas obtidos por VAdR para a determinação do Ni (II) no ponto 2 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.9 (A).....	41
Figura 4.10:	Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de níquel em amostra digerida: pH (A); tempo de pré-concentração (B); potencial inicial (C) e concentração do ligante (D); $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$	43
Figura 4.11:	(A)Voltamogramas obtidos por VAdR para a determinação do Co (II) no ponto 5 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.11 (A).....	44
Figura 4.12:	Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de ferro em amostra digerida: pH (A); tempo de pré-concentração (B); potencial inicial (C) e concentração do ligante (D); $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$	46
Figura 4.13:	(A)Voltamogramas obtidos por VAdR para a determinação do Fe (II) no ponto 2 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.13 (A).....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:	Parâmetros experimentais para a determinação de metais em amostra de água analisada pelas técnicas VRA e VAdR.....	21
Tabela 4.1:	Parâmetros físico-químicos	29
Tabela 4.2:	Média e DPR (%) das concentrações de Zn (II) nas amostras de água do mar “in natura”.....	33
Tabela 4.3:	Média e DPR (%) das concentrações de Cu (II) nas amostras de água do mar digerida.....	36
Tabela 4.4:	Média e DPR (%) das concentrações de Pb (II) nas amostras de água do mar digerida.....	39
Tabela 4.5:	Média e DPR (%) das concentrações de Ni (II) nas amostras de água do mar digerida.....	42
Tabela 4.6:	Média e DPR (%) das concentrações de Co (II) nas amostras de água do mar digerida.....	45
Tabela 4.7:	Média e DPR (%) das concentrações de Fe (II) nas amostras de água do mar digerida.....	47
Tabela 4.8	Teste de recuperação.....	48
Tabela 4.9:	Limite de detecção dos metais analisados por VR.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

A_{pulso} – Amplitude de pulso
Co – Cobalto
Cu – Cobre
CVRD – Companhia Vale do Rio Doce
DMG – dimetilglioxima
DPR – Desvio padrão relativo
EDTA – Ácido etilenodiaminotetracético
Fe – Ferro
 E_i – Potencial inicial
EA – eletrodo auxiliar
ER – eletrodo de referência
ET – eletrodo de trabalho
fd – fator de diluição
HMDE – Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio
ip – corrente
L.D. – Limite de Detecção
mM – milimolar
Ni – Níquel
 nmol.L^{-1} – nano mol por litro
O.D. – Oxigênio Dissolvido
Pb – Chumbo
pH – Potencial hidrogeniônico
pM – picomolar
ppb – Parte por bilhão

RSD – Desvio padrão relativo

SIA – Análise de Fluxo Seqüencial

$t_{\text{pré}}$ – Tempo de pré-concentração

VAdC – Voltametria Adsorptiva Catódica

VAdR – Voltametria Adsorptiva de Redissolução

VPD – Voltametria de Pulso Diferencial

VRA – Voltametria de Redissolução Anódica

$V_{\text{varredura}}$ - Velocidade de varredura

Zn – Zinco

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS DE NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR
METAIS PESADOS EM ÁGUA DO MAR NA BAÍA DE SÃO
MARCOS: CORRELAÇÕES E NÍVEIS BACKGROUND**

Jethânia Glasses Cutrim Furtado

Jethânia Glasses Cutrim Furtado

**ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS POR
METAIS PESADOS EM ÁGUA DO MAR NA BAÍA DE SÃO
MARCOS: CORRELAÇÕES E NÍVEIS BACKGROUND**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof^o. Dr. Antônio Gouveia de Sousa

Co-orientador: Prof^o. Dr. Edmar Pereira Marques

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Furtado e Maria Glacimar que sempre me acompanharam, torcendo pelas minhas conquistas e vitórias.

AGRADECIMENTOS

À Deus!

À Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade de um sonho.

À Universidade Federal do Maranhão, pela concretização deste sonho.

À FAPEMA, pelo suporte financeiro da pesquisa.

Ao Orientador Antonio Gouveia de Sousa, pela oportunidade a mim dada.

Ao Co-orientador, Edmar Pereira Marques, pela paciência e acreditar na minha competência. Minha admiração.

À Prof^a Aldaléa Marques, pela ajuda e amizade, sempre que precisei.

Ao meu marido Alex Silva, pelo amor, paciência e dedicação a mim, nos momentos mais difíceis. Meu eterno amor.

A minhas irmãs Jessiana e Jessiene Glasses, pelo carinho e incentivo, ajudando-me a acreditar neste sonho. É um prazer ter vocês ao meu lado.

Ao meu filho Pedro Arthur, por existir.

A minhas sobrinhas Yasmim e Yslaine Silva, pela alegria a mim dedicada.

Ao meu cunhado Antonio Silva, pelo carinho.

À amiga Carla Cardoso, pelo incentivo.

À minha amiga Vera Lúcia, pela amizade e momentos de muita alegria. Sua companhia foi fundamental.

Às minhas amigas Janyeid, Luciana, Vivia e Jemmla, pela ajuda, amizade, pelas discussões que foram importantes na realização deste trabalho e pelas horas de riso e desabafo.

Ao amigo Wendell, pelas conversas e companhia durante os trabalhos no laboratório. Meu muito obrigado.

Aos amigos do LPQA, Franscristiane, Willian, Richardson, Antonio Carlos, Sakae, Alex e André, pelo carinho durante a realização dos trabalhos.

Às amigas, Gláucia, Rosiene, Paulina e Mirna, pela ajuda e colaboração neste trabalho.

Aos amigos Alberto e Aniger, pelas conversas, carinho e apoio.

À amiga Leila, pela oportunidade de recomeçar.

Aos professores (as) da pós-graduação da Universidade Federal do Maranhão, em especial a Prof^a Cristina e Prof Gilvanda, pelo carinho e obrigado pelos conhecimentos adquiridos.

Aos meus amigos de pós-graduação.

E à todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse sonho tão almejado fosse realizado com muito prazer e alegria.

SUMÁRIO

	RESUMO	i
	ABSTRACT	ii
	LISTA DE FIGURAS	iii
	LISTA DE TABELAS	v
	LISTA DE ABREVIATURAS	vi
1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Considerações Gerais.....	1
1.2	Metais Pesados em Água do mar.....	7
1.2.1	Cobre.....	8
1.2.2	Chumbo.....	8
1.2.3	Níquel.....	9
1.2.4	Cobalto.....	9
1.2.5	Zinco.....	10
1.2.6	Ferro.....	10
1.3	Metodologia para a determinação de metais em água.....	10
1.3.1	Métodos Voltamétricos.....	10
1.3.2	Voltametria de Redissolução Anódica (VRA).....	11
1.3.3	Voltametria Adsorptiva de Redissolução (VAdR).....	12
2.	OBJETIVOS.....	13
2.1	Geral.....	13
2.2	Específicos.....	13

3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	14
3.1	Coleta das Amostras.....	14
3.2	Equipamentos e Materiais.....	16
3.2.1	Sistema Analisador Voltamétrico.....	16
3.2.2	pHmetro.....	16
3.2.3	Chapa elétrica.....	16
3.2.4	Sistema de filtração.....	16
3.3	Reagentes e Soluções.....	16
3.3.1	Soluções Estoque dos Metais.....	17
3.3.2	Solução Alcoólica de Dimetilglioxima.....	18
3.3.3	Solução Tampão Amônia/cloreto de amônio.....	18
3.3.4	Solução Ácido cítrico/ nitrato de potássio/ EDTA.....	18
3.3.5	Gás Nitrogênio.....	18
3.4	Limpeza dos Materiais.....	19
3.5	Análises Complementares.....	19
3.6	Procedimentos Experimentais.....	19
3.6.1	Tratamento da Amostra para Análise dos Metais.....	19
3.6.2	Amostra “in natura”	19
3.6.3	Amostra acidificada.....	19
3.6.4	Amostra digerida.....	20
3.7	Medidas Voltamétricas dos Metais.....	20
3.8	Procedimento para a determinação de metais em amostra de água do mar “ in natura ”	21
3.8.1	Procedimento para a determinação do zinco.....	22
3.8.2	Procedimento para a determinação de metais em amostra submetida à digestão nítrico-perclórica.....	22
3.8.3	Procedimento para a determinação do cobre.....	23
3.8.4	Procedimento para a determinação do chumbo.....	23
3.8.5	Procedimento para a determinação do ferro.....	24
3.8.6	Procedimento para a determinação de níquel e cobalto.....	24

3.8.7	Procedimento para a determinação dos Metais em Amostra Certificada.....	25
3.9	Precisão dos Resultados.....	26
3.10	Validação de Métodos Voltamétricos.....	26
3.10.1	Método de Recuperação.....	26
3.10.2	Limite de Detecção.....	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	Parâmetros Físico-químicos.....	28
4.2	Considerações preliminares.....	30
4.3	Determinação dos metais nas amostras de água do mar.....	30
4.3.1	Determinação de Zinco na amostra “ in natura ”.....	30
4.3.2	Determinação de Cobre em amostra digerida.....	33
4.3.3	Determinação de Chumbo em amostra digerida.....	36
4.3.4	Determinação de Níquel em amostra digerida.....	39
4.3.5	Determinação de Cobalto em amostra digerida.....	42
4.3.6	Determinação de Ferro em amostra digerida.....	45
4.4	Resultados da Validação	48
5.	CONCLUSÕES.....	50
	REFERÊNCIAS.....	52
	ANEXO.....	59

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A água é essencial à vida, é talvez o recurso mais precioso que a terra fornece à humanidade, embora se observe tanta negligência e tanta falta de visão em relação a este recurso.

Pesquisas mostram que apesar de todos os esforços, a sua qualidade está se deteriorando cada vez mais rápido, devido a crescente concentração populacional, falta de saneamento básico, poluição industrial, transporte de petróleo e também pela contaminação por metais pesados nos diversos ambientes.

Os estuários e as regiões costeiras são muito utilizados para a disposição de efluentes urbanos e industriais, acarretando a contaminação das águas e da vida marinha por diversos poluentes. Pode-se verificar, mundialmente, aumento nos níveis desses contaminantes, e essa constatação tem levado à formulação de estratégias para diminuir o impacto causado nesses ecossistemas que sustentam a maior parte da biodiversidade marinha, os principais recursos pesqueiros e as reservas mundiais. Do ponto de vista da saúde, o grau de contaminação desses ecossistemas pode colocar em risco a saúde das populações ribeirinhas que utilizam essas águas tanto para a pesca quanto para o lazer (MAIA, 2006).

A intervenção humana pode ser considerada como a maior responsável pela magnitude e frequência da disposição dos metais, uma vez que a sua geração e utilização como subproduto nas atividades industriais ocorre em escala exponencial, gerando diversos impactos em níveis local e global, levando a um estresse contínuo na natureza e, conseqüentemente, a efeitos agudos ou crônicos à saúde dos ecossistemas e do homem (BRAYNER, 1998).

Apesar desta preocupação ter surgido de modo significativo há apenas poucas décadas, dia após dia, vem tomando novas dimensões dentro dos mais diversos setores da

sociedade mundial. A importância da preservação dos recursos hídricos tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, e os metais pesados estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes do ambiente aquático. Portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser avaliados (CAMPOS, 2002).

A descarga de metais pesados em corpos aquáticos pode promover alterações significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos, tanto do corpo receptor (VEGA, 1998), como do próprio metal (VELASQUEZ, 2002; WITTERS, 1998). Essas alterações podem ser divididas em duas amplas categorias: efeito do ambiente sobre o metal e efeito do metal sobre o ambiente. A primeira categoria enfatiza condições nas quais as águas receptoras podem influenciar o comportamento e a toxicidade dos metais. O efeito do metal na resposta biológica é enfatizado na segunda categoria. Dependendo das condições ambientais, o metal pode variar a densidade, a diversidade, a estrutura da comunidade e a composição das espécies de populações existentes no ambiente aquático. O grau de variação dependerá amplamente da concentração de metais na água e, igualmente, no sedimento. As mudanças nas características do meio aquático pelo aporte de espécies metálicas antropogênicas podem provocar efeitos deletérios à biota aquática. Considerando as interdependências entre os organismos aquáticos, estas modificações sempre proporcionam desequilíbrios ecológicos (HUDSON, 1998).

Geralmente os metais-traço são persistentes, tóxicos, bioacumulativos e estão cada vez mais presentes em ambientes aquáticos, em função de atividades antrópicas. Em ambientes aquáticos os metais-traços existem em solução na forma de íons hidratados livres ou complexados por ligantes orgânicos e inorgânicos. Podem ainda estar presente na forma sólida, devido a várias associações com sedimentos ou material particulado suspenso (STUMM, 1996).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos, por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem se acumular nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BARD, 2002).

Visto que os organismos aquáticos tendem a acumular metais pesados e contaminantes orgânicos em seus tecidos, mesmo quando a água possui níveis desses compostos abaixo da concentração máxima tolerada pela legislação, há grandes riscos de contaminação dentro da cadeia trófica. No caso de peixes, a ingestão de alimentos e água é a

rota principal de entrada de contaminantes nesses organismos. Animais filtradores como os mexilhões, filtram vários litros de água por hora, e conseqüentemente podem concentrar de 10 a 10^5 vezes vários contaminantes em seus tecidos, com relação à água do mar (WIDDOWS, 1992).

No Brasil é utilizada a Resolução CONAMA nº 357 de 25 de março de 2005 (CONAMA, 2005) para controlar e taxar os limites máximos de contaminantes, isto tem gerado polêmica, pois induz uma nova postura, principalmente nas indústrias. Assim, a preocupação do uso racional da água vem sendo norteadada basicamente em função de seu custo, que tende a aumentar, devido aos conceitos de consumidor pagador e poluidor pagador, regidos pela legislação ambiental (KUNZ, 2002). Além disso, a sociedade (“clientes”) tem-se tornado cada vez mais crítica e exigente com relação à qualidade e ao impacto ambiental dos produtos que consome. Isto tem levado as indústrias a buscarem novos processos em suas linhas produtivas, visando satisfazer esta nova demanda (ANASTAS, 2002). Desta maneira, as questões ambientais vêm sendo agregadas aos negócios, as empresas que se preocupam em minimizar o impacto de seus rejeitos ao meio ambiente têm conseguido agregar valor aos seus produtos; por outro lado, aquelas que mantiverem a postura de aumentar seus lucros e compartilhar poluentes tendem a perder competitividade. Apesar destas novas orientações, as atividades humanas continuam provocando um grande impacto nos ecossistemas aquáticos, sendo que os despejos de efluentes industriais e domésticos constituem a maior fonte antrópica de compostos químicos que são lançados nos corpos d’água (STAHL, 1991).

Torna-se importante mostrar o impacto da descarga de substâncias poluentes nos rios, lagos e mares, ressaltando que têm sido muito forte, prejudicando ao ecossistema em geral, desde as águas e peixes, até o homem.

Várias metodologias têm sido propostas para a determinação de metais pesados em água, por vários pesquisadores.

SPANO e colaboradores (2005) desenvolveram um microeletrodo de filme de grafite para determinar por Voltametria de Redissolução Anódica traços e ultra traços do íon de Tl^+ em soluções aquosas em pH 3.5, na presença da solução de EDTA 1×10^{-3} mol.L⁻¹. O método proposto, validado e testado, no nível de ultra traços, em amostras de águas ambientais, mostraram baixos limites da detecção e de quantificação (0,01 e 0,03 $\mu\text{g.L}^{-1}$,

respectivamente) e uma excelente capacidade para determinar também o analito na presença de um excesso muito elevado de íons interferentes. Além disso, a larga escala das linearidades, a ausência de polarização, o pouco tempo requerido para cada medida e o baixo custo da instrumentação necessária são fatores adicionais que suportam a aplicação do método como uma ferramenta de seleção na determinação direta da espécie iônica do tálio nas amostras ambientais.

GUNB *et al.* (2006) utilizaram um eletrodo de micro-fio de ouro revestido de mercúrio para ser usado na determinação de ferro em água do mar por Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica (VAdC). Eles conseguiram um limite de detecção para o Fe de 0,1 nM num tempo de adsorção de 60 s. Determinaram que a superfície do eletrodo é estável por períodos prolongados de análises (pelo menos cinco dias) e possui reatividade momentânea (2 s) aplicando um potencial negativo antes de cada varredura.

COSTA e ARAÚJO (2001) descreveram uma Análise de Fluxo Sequencial (SIA) acoplada a um Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama (EAAS) e realizaram a determinação de baixas concentrações de cobre em água potável. O cobre foi retido primeiramente sob meios neutros numa coluna em linha, preenchida com polietilenoamino imobilizada com sílica gel. O analito foi então retirado no eluente quando fez-se correr através da coluna 250 mL de uma solução de ácido nítrico. A seleção de 3,85 ml da amostra permitiu obter um limite de detecção de 0,27 mg.L⁻¹ e uma taxa da amostragem de aproximadamente 24 amostras/h. Houve uma boa relação entre os resultados de 12 amostras fornecidas pelo procedimento proposto e pela Espectrometria de Absorção Atômica (EAA). A avaliação da repetibilidade deu um desvio padrão relativo de 1,3% depois de dez replicatas para a análise de uma amostra que contém aproximadamente 70 µg.L⁻¹ no cobre.

ENSAFI e ZAREI (2000) usaram a técnica Voltametria Adsorviva de Redissolução (VAdR) para a determinação simultânea do Cd (II), Ni (II) e do Co (II), usando 2-amino-ciclopenteno ditiocarboxilato de amônio como agente complexante seletivo. As varreduras que continham a resolução dos três picos de correntes correspondentes aos metais foram obtidas em amostras sintéticas e reais. Os picos das correntes de redução dos metais foram separados distintamente por 200 mV ou mais, permitindo sua determinação sobre uma larga escala das concentrações. Estes metais foram quantificados em concentrações acima de 1,33×10⁻⁸ mol.dm⁻³ Cd(II), 8,51×10⁻⁹ mol.dm⁻³ Ni(II) e 3,39×10⁻¹⁰ mol.dm⁻³ Co(II). A influência do

pH, concentração do ligante, faixa de varredura, tempo de concentração e do potencial aplicado foram estudados. A concentração e o RSD foi de $1,78 \times 10^{-7}$ mol.dm⁻³ e 2,5% para o Cd(II); $3,40 \times 10^{-7}$ mol.dm⁻³ e 2,7% para o Ni(II) e $1,7 \times 10^{-9}$ mol.dm⁻³ e 3,3% para o Co(II). O método foi aplicado em várias amostras de água.

FISCHER *et al.* (1999) conseguiram determinar chumbo e cádmio através da técnica Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) com um eletrodo de filme de mercúrio. Tiveram dificuldades na formação do filme de mercúrio por sua má reprodutibilidade e não ser possível ser removido eletroquimicamente. Como solução colocaram o filme de mercúrio na presença de tiocianato, para que o filme fosse inteiramente removido após cada varredura. Foram otimizados os seguintes parâmetros analíticos: pH, composição do eletrólito, o tempo de depósito e o potencial. As condições ótimas foram encontradas para a concentração da solução de tiocianato de 5 mM e o pH de 5,6. Nestas condições o limite de detecção (3σ) foi de 5 pM para o cádmio e de 8 pM para o chumbo (desvios padrões de 1,7% e de 2%) usando um tempo de depósito de 5 min. O método foi aplicado com sucesso na determinação de cádmio e chumbo em águas de lago e amostras certificadas de água do mar após a digestão em UV.

ILIADOU *et al.* (1997) determinaram simultaneamente Ni, Co, Cd, Pb e Cu através da Voltametria Adsorviva de Redissolução, usando como agente complexante seletivo 1-fenilpropano-1-pentilsulfonilhidrazona-2-oxima. Separaram todos os metais por 120-220 mV, permitindo sua determinação sobre uma larga escala de concentração. A influência do pH, natureza do eletrólito suporte, do tempo de pré- concentração e o potencial aplicado foram otimizados. Os limites de detecção variaram na escala de 0,06 - 1,20 ppb, e o RSD para o nível de concentração de 7,81 ppb variou de 2,7 - 5,2%. Este método foi aplicado em amostras de águas naturais.

VULKOMANOVIC, PAGE e VANLOON (1996) determinaram simultaneamente Co e Ni com dimetilglioxima, por Voltametria Adsorviva de Redissolução e, neste caso, os autores utilizaram diversas técnicas voltamétricas para explicar a elevada sensibilidade do método. Foram obtidos voltamogramas entre -0,4 e -1,8V, medidas de corrente em função do tempo utilizando gotas pendentes de mercúrio, com área de 1,18 mm², com intervalos de tempo de 4s e, finalmente, medidas de redução de complexos adsorvidos a -0,85V, com tempo de pré-

concentração da ordem de 2-14s, sendo realizadas varreduras de dessorção para potenciais mais negativos. Os resultados apontaram para processos de redução envolvendo 16 ou 18 elétrons.

ZHOU *et al.* (1995), descreveram um método para análise simultânea de Co e Ni, em nível de traço, por Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica, utilizando os reagentes benzoína e tiosemicarbazida, em meio de tampão amoniacal, pH=8,6. O tempo de pré-concentração foi de 60 s a -0,3V. Os processos de redução resultaram em picos em -0,94 e -0,75 V, para Co e Ni, respectivamente. As curvas analíticas foram lineares entre 20-1000 (Co) e 10-80 nmol.L⁻¹(Ni), com recuperações de 98-101,8 e 97,9-102,1% e RSD 1,4-2 e 2,1-2,5% respectivamente para cada espécie.

PANELI e VOULGAROPULOS (1994) desenvolveram estudos sobre a determinação simultânea de Co, Ni e Zn usando reagente 2-quinolatiol e triton X-100 (surfactante) em águas de estuários. Para tanto o pH da amostra de água foi ajustado em 9,2 com hidróxido de amônio para posterior agitação com solução etanólica do reagente, em concentração de 0,01 mmol.L⁻¹. O níquel e o cobalto foram determinados por análise de Redissolução Adsorptiva utilizando Voltametria de Pulso Diferencial. Os eletrodos utilizados foram eletrodos de gota pendente de mercúrio (HMDE-trabalho), Ag/AgCl (referência) e fio de platina (auxiliar). O tempo de adsorção foi de 1 minuto, com velocidade de varredura de 10 mVs⁻¹, na fase dessorptiva. O uso de Triton X-100 não apresentou interferência, o que tornou desnecessária a digestão ácida ou irradiação por ultravioleta. A presença do surfactante resultou em uma melhor separação dos picos e Ni e Co. Os limites de detecção descritos são da ordem de 1 mmol.L⁻¹ (Ni), 10 mmol.L⁻¹ (Co) e 1 µmol.L⁻¹ (Zn), com RSD de 6,3%.

GHONEIM *et al.* (2000) estudaram a determinação simultânea de onze elementos, entre os quais Cu em amostras de água, por Voltametria de Redissolução Anódica, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE). A utilização de uma mistura de HCl 0,1 mol.L⁻¹ com NaCl 2,0 mol.L⁻¹ é recomendada pelos autores para uma melhor separação e resolução, entre picos de Cu, Sb, Bi, diminuindo assim uma certa interferência na determinação de Cu.

Muitos trabalhos têm sido publicados a respeito de metais pesados em regiões costeiras fortemente industrializadas, no entanto poucos são os que se referem ao sistema estuarino da ilha de São Luís, principalmente na Baía de São Marcos.

A maior parte dos trabalhos existentes é sobre a geoquímica dos sedimentos e sobre a poluição hídrica na região costeira do Estado do Maranhão e estão concentrados na região do Golfão Maranhense, onde ocorre a maior densidade demográfica e onde se desenvolvem as principais atividades econômicas do Estado, muito embora existam atividades potencialmente poluidoras em outras regiões costeiras do Maranhão (MOCHEL, 2003).

1.2 Metais Pesados em Água do mar

A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos, "metais traço", "elementos traço", "micronutrientes", "microelementos", entre outros. Designa-se metal pesado o grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima de 5 g.cm^{-3} (ADRIANO, 1986; EGREJA, 1993; POVINELLI, 1987). E encontram-se na parte central da Tabela Periódica.

Os metais pesados surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tintas e pigmentos e, especialmente, as galvanoplastias, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos e de elementos e compostos inorgânicos, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústria de petróleo. Os metais pesados constituem contaminantes químicos nas águas, pois em pequenas concentrações trazem efeitos adversos à saúde (CETESB, 2006).

A determinação de metais pesados em água do mar é de grande importância, devido ao seu aspecto toxicológico e em função de sua cumulatividade na cadeia alimentar. Um dos metais pesados abundantes no ambiente é o cobre, daí a preocupação em sua quantificação, para que esta esteja dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Apesar de alguns deles serem essenciais aos seres vivos, como magnésio, ferro, zinco, manganês, cobre, cobalto, molibdênio e boro (atuando em diversos processos fisiológicos, ainda que em baixas concentrações), em altas concentrações geralmente podem ser tóxicos (SKURIHIN, 1989). Outros metais como mercúrio, chumbo, cádmio, cromo e níquel, não têm função biológica

conhecida e comumente apresentam toxicidade aos organismos (GREENPEACE, 2006). A toxicidade, no entanto, depende de vários fatores que influenciam a disponibilidade da substância aos organismos, incluindo a fonte, a taxa de emissão, a concentração, transporte, fase de desenvolvimento e os processos bioquímicos de cada organismo (ALVES, 1999).

1.2.1 Cobre

O cobre ocorre geralmente nas águas, naturalmente, em concentrações inferiores a $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde e confere sabor às águas. Segundo pesquisas efetuadas, é necessária uma concentração de 20mg.L^{-1} de cobre ou um teor total de 100mg.L^{-1} por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado. No entanto, concentrações de 5mg.L^{-1} tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido. O cobre, em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano, facilitando a cura de anemias (GUYTON, 1988).

Em 1948, descobriu-se a relação entre o cobre e a doença de Wilson (que tinha sido descrita desde 1912), que é causada pelo acúmulo de cobre nos tecidos (SKURIHIN, 1989).

1.2.2 Chumbo

O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos, nestes últimos, naturalmente, por contaminação e na embalagem. Está presente na água devido às descargas de efluentes industriais, como por exemplo os efluentes das indústrias de acumuladores (baterias), bem como devido ao uso indevido de tintas e tubulações e acessórios à base de chumbo (materiais de construção). O chumbo e seus compostos também são utilizados em eletrodeposição e metalurgia. Constitui veneno cumulativo, provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo, que age sobre o sistema nervoso central com conseqüências bastante sérias (CETESB, 2006).

Outros efeitos do chumbo podem ser: perturbação da biosíntese da hemoglobina e anemia; aumento da pressão sanguínea; danos aos rins; abortos; alterações no sistema nervoso; danos ao cérebro; diminuição da fertilidade do homem através de danos ao esperma;

diminuição da aprendizagem em crianças; modificações no comportamento das crianças, como agressão, impulsividade e hipersensibilidade. O chumbo pode atingir o feto através da placenta da mãe, podendo causar sérios danos ao sistema nervoso e ao cérebro da criança (WIKIPEDIA, 2007).

1.2.3 Níquel

O níquel é um metal considerado nocivo às plantas. Sua toxidez varia de vegetal para vegetal. Pesquisas mostram que cerca de 0,5 a 1,0µg de níquel é suficiente para intoxicar várias espécies de plantas.

A toxicidade do níquel na vida aquática varia amplamente e é influenciada por fatores como pH, oxigênio dissolvido, etc. Na água, o metal é tóxico para plantas em concentrações de aproximadamente 500 µg.L⁻¹; afeta a reprodução de crustáceos da água doce, quando atinge cerca de 95 µg.L⁻¹. Em concentrações de 310 µg.L⁻¹ pode matar larvas de moluscos marinhos e de 730 µg.L⁻¹ é prejudicial à reprodução de pequenos peixes de água doce (ROEKENS, 1988; MARQUES, 1993). O níquel é um elemento de interesse ambiental por ser cancerígeno e apresentar possibilidade de causar, no ser humano, problemas no sistema respiratório e no coração.

1.2.4 Cobalto

O cobalto é um metal importante para os seres humanos, animais e vegetais (RODRIGUES, 2001). É um dos constituintes da vitamina B12, que é essencial para todas as células, particularmente as da medula óssea, sistema nervoso e gastrointestinal. Contudo, para a maioria das pessoas parece não haver falta deste elemento no organismo, já que apenas traços, ou seja, aproximadamente 2 mg diários são necessários para adultos normais (SOUZA *et al*, 2003). A toxicidade do cobalto é considerada relativamente baixa, porém, doses excessivas podem causar bócio, hipotireoidismo, colapso cardíaco e fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte (AMBIENTE BRASIL, 2007).

1.2.5 Zinco

O zinco desempenha uma função essencial em centenas de processos corporais - do crescimento celular à maturação sexual e imunidade, até mesmo para os sentidos do paladar e do olfato (VITABRASILNET, 2007). A deficiência deste metal no organismo pode causar acne, letargia, apatia, dificuldade de concentração, queda de cabelos, unhas frágeis, quebradiças e com mancha branca, diminuição do olfato, paladar e audição, zumbidos, dificuldade de ereção, oligospermia e irregularidades menstruais (POLUIÇÃO À MESA, 2007). Porém, em altas doses, o zinco é tóxico pois ele se acumula no fígado, pâncreas, próstata, suco pancreático e líquido seminal (HOUSSAY, 1969). Entretanto, é importante ressaltar que a exposição excessiva ao zinco é relativamente incomum por que este metal não é acumulativo no organismo. Para que se caracterize uma intoxicação é necessária a ingestão de altas doses (UNDERWOOD, 1977).

1.2.6 Ferro

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água (GUYTON, 1988).

O ferro, apesar de não se constituir em um metal tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público de água. Dar cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade (GUYTON, 1988).

1.3 Metodologia para a determinação de metais em água

1.3.1 Métodos Voltamétricos

É um conjunto de técnicas onde, durante um processo eletroquímico, se observa uma relação entre o potencial e a corrente (BARD, 2002), está sendo cada vez mais utilizado

em áreas distintas do conhecimento como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química.

A Voltametria é uma das técnicas eletroanalíticas, na qual a corrente do microeletrodo de trabalho mercúrio é medida em função de um potencial aplicado. Apresenta entre outras vantagens, o fato de ser rápida, simples, sensível e exata para baixas concentrações, e não necessitando de pré-tratamento na maioria das matrizes analisadas (RODRIGUES, 2001).

Diversos métodos voltamétricos têm sido aplicados na análise de metais. A seletividade é assegurada através de uma reação eletroquímica, mostrada na Equação 1, onde um potencial é aplicado para reduzir o íon metálico de interesse e assim, acumular a espécie metálica no eletrodo (VAN LEEUWEN *et al*, 2005).



1.3.2 Voltametria de Redissolução Anódica (VRA)

A técnica de Redissolução é constituída essencialmente de duas etapas. A primeira etapa ou etapa de deposição (pré-concentração), que envolve o acúmulo eletrolítico do analito sobre o eletrodo. A segunda etapa ou etapa de redissolução (stripping) envolve a dissolução do depósito (BENTO, 2004).

A etapa de deposição estabelecida sobre o eletrodo de trabalho é escolhida conforme a espécie a ser determinada. De acordo com a etapa de redissolução esta técnica pode ser classificada em dois tipos: anódica e catódica (BENTO, 2004).

Na Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) a pré-concentração é feita por deposição catódica em potencial controlado (mais negativo que o potencial de redução da espécie de interesse). A espécie alcança a superfície do eletrodo por difusão onde é reduzida e concentrada, isso quando o eletrodo de trabalho é o de gota pendente de mercúrio (BENTO, 2004).

Após a etapa de deposição o potencial é varrido em sentido anódico (positivo). Durante a etapa de varredura, as espécies são reoxidadas, e a corrente desenvolvida é medida em forma de pico anódico. A corrente de pico resultante é proporcional à concentração da

espécie na solução. Entretanto, vários parâmetros relativos à deposição e redissolução (tempo de deposição, transporte de massa), características da espécie eletroativa (coeficiente de difusão, número de elétrons) e geometria do eletrodo podem influenciar a resposta (RODRIGUES, 1998).

Uma das vantagens da utilização da Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) é a possibilidade de realizar a pré-concentração da substância a ser determinada e chegar a limites de detecção dos metais em várias faixas de concentração, que pode abranger desde mmol.L^{-1} até pmol.L^{-1} (TONIETTO, 2006).

1.3.3 Voltametria Adsorptiva de Redissolução (VAdR)

Na Voltametria Adsorptiva de Redissolução, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de metais isto é feito através de seus íons complexos. Adiciona-se então à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado (metal-ligante) é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Dessa maneira a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis (no mercúrio) poderão ser determinados (ALEIXO, 2006).

O limite de detecção pode chegar a 100 vezes menor que o observado na voltametria de redissolução anódica, quando o eletrodo de trabalho é o de mercúrio obtém-se limites de detecção entre 10^{-11} - 10^{-12} mol.L^{-1} (ALEIXO, 2006).

O esquema de pré-concentração utilizado na Voltametria Adsorptiva de Redissolução é análogo ao da Voltametria de Redissolução convencional (VRA) (ALEIXO, 2006).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Caracterização ambiental da Baía de São Marcos, através da determinação dos teores de metais como cobre, chumbo, níquel, cobalto, ferro e zinco, por Voltametria visando contribuir com a conservação da biodiversidade, manejo e uso sustentável dos recursos naturais.

2.2 Específicos

- ⇒ Escolher o procedimento analítico adequado de pré-tratamento das amostras;
- ⇒ Realizar estudo comparativo quanto aos teores de metal na matriz água, na área da Baía de São Marcos, em amostras ao natural (apenas filtrada), ou submetidas a pré-tratamento de acidificação e digerida.
- ⇒ Validação do método, através da determinação dos teores de metal em amostra certificada;
- ⇒ Realizar a avaliação estatística dos resultados;
- ⇒ Estabelecer possíveis relações da biota com as características físico-químicas do ambiente estudado;
- ⇒ Discutir os resultados com base nas normas vigentes que regulamentam limites permitidos do ponto de vista ambiental e toxicológico.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Coleta das Amostras

O local de estudo e de coletas das amostras para a realização deste trabalho, foi a Baía de São Marcos que localiza-se ao norte do município de São Luís, região nordeste do Brasil, entre as coordenadas 26°02' - 26°28'S e 48°28' - 48°50'W, onde está localizado o complexo portuário de São Luís. É classificada como uma das mais importantes baías do litoral brasileiro, onde atuam cerca de 30 empresas dentre elas a Companhia Vale do Rio Doce (C.V.R.D.), Alumar e Petrobrás (ALCANTARA. 2005).

Está localizada na costa ocidental do Maranhão até a costa norte do Pará (640 Km de costa). O clima é quente e úmido com temperatura de 26°C. O litoral tem grandes variações de marés, cujas máximas atingem 7,1 m (Março e Setembro) com variação média de 3,4 m.

Foi realizada uma coleta em fevereiro de 2006, em cinco pontos distintos. . A Figura 3.1 apresenta a localização geográfica do local de amostragem.



Figura 3.1: Mapa do sistema estuarino da Baía de São Marcos, com a localização dos pontos de coleta. Fonte: Espírito Santo, 2006.

Localização dos pontos:

- Ponto 1 – Porto do Itaqui;
- Ponto 2 – Final do Porto do Itaqui;
- Ponto 3 – Ponta de espera do Ferryboat;
- Ponto 4 – Ponta da Guia;
- Ponto 5 – Ilha do Medo.

As amostras de água foram coletadas em frascos com capacidade para armazenar 1 L de amostra e foram conservadas em caixa de isopor com gelo até chegarem ao laboratório, num primeiro momento foi acrescentado 1 mL de ácido nítrico P.A. para cada litro de água para a conservação e posterior pré-tratamento.

3.2 Equipamentos e Materiais

3.2.1 Sistema Analisador Voltamétrico

Um potenciostato BAS automático modelo CV-50W, foi usado para as medidas eletroquímicas, acoplado a um HMDE como eletrodo de trabalho (ET) – BAS modelo 898 . Um eletrodo Ag/AgCl (3 mol.L⁻¹ KCl) como referência (ER) e fio de platina como auxiliar (EA), tendo a célula polarográfica, capacidade para 10 mL. O potenciostato era acoplado a um microcomputador GATEWAY 2000 modelo EV500, para o registro e aquisição das medidas.

3.2.2 pHmetro

As leituras de pH foram realizadas no medidor pH-metro QUIMIS modelo Q400A, acoplado a um eletrodo combinado de vidro.

3.2.3 Chapa elétrica

A digestão das amostras foi feita em uma chapa elétrica QUIMIS modelo Q-308-26B.

3.2.4 Sistema de filtração

O Sistema de filtração utilizado é composto de uma Bomba à vácuo QUIMIS modelo Q-355B, usando-se uma membrana de filtro milipore de acetato de celulose 0,45µm, especial para determinação de metais a nível de traços na forma livre.

3.3 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e de procedência MERCK. As soluções abaixo foram preparadas com água ultra purificada pelo sistema NANOPURE, modelo 04741 (BRANSTEAD).

- Ácido nítrico concentrado 65% P.A.
- Ácido perclórico supra puro
- Ácido nítrico supra puro
- Ácido cítrico
- Hidróxido de amônio
- Nitrato de potássio
- EDTA
- Etanol
- Solução padrão de cobre (tritol) 1000 ppm ($1,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução padrão de chumbo (tritol) 1000 ppm ($4,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução padrão de níquel (tritol) 1000 ppm ($1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução padrão de cobalto (tritol) 1000 ppm ($1,7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução padrão de zinco (tritol) 1000 ppm ($1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução padrão de ferro (tritol) 1000 ppm ($1,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução alcoólica de dimetilglioxima (DMG) ($2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)
- Solução tampão amônia / cloreto de amônio 1 mol L^{-1} (pH 9,23)
- Gás nitrogênio super seco

3.3.1 Soluções Estoque dos Metais

As soluções estoque foram preparadas a partir da diluição das soluções padrão dos metais com concentração de 1000 ppm e de procedência MERCK (TRITISOL). As soluções estoque tiveram as seguintes concentrações: cobre $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; chumbo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; zinco $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; ferro $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; níquel $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ e cobalto $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

As diluições necessárias dos metais foram obtidas com micropipetas automáticas High Tech Lab modelo L 100 com escala de 10 a 100 μL . As soluções estoque foram guardadas em geladeira.

3.3.2 Solução Alcoólica de Dimetilglioxima

A solução de DMG foi usada na determinação dos metais Ni e Co. A solução foi preparada dissolvendo-se 0,0585 g do ligante dimetilglioxima (DMG) em etanol para um volume 25mL de solução, proporcionando uma concentração de DMG igual a $1,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ (ADELOJU, 1984).

3.3.3 Solução Tampão Amônia/Cloreto de Amônio

O sistema tampão foi preparado em um balão de 50 mL, contendo os seguintes reagentes: 1 mol.L⁻¹ de hidróxido de amônio e 1 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio, resultando em uma concentração final do tampão de 2 mol.L⁻¹ (pH 9,23). Este sistema tampão foi usado para ajustar o pH da amostra na determinação dos metais níquel e cobalto pela técnica VAdR.

3.3.4 Solução Ácido Cítrico/ Nitrato de Potássio/ EDTA

A solução usada como eletrólito suporte para a determinação de ferro por Voltametria Adsorbtiva de Redissolução (VAdR) foi preparada pesando-se exatamente 5,25g de ácido cítrico (C₆H₈O₇.H₂O); 5,05g de nitrato de potássio (KNO₃); e 1,86g de EDTA. Estas massas foram transferidas para um balão volumétrico de 100 ml e o volume foi completado com água deionizada. O pH desta solução foi ajustado para pH 5 com hidróxido de amônio concentrado (NH₄OH) (ALEIXO, 2001).

3.3.5 Gás Nitrogênio

A deaeração das soluções (retirada de oxigênio) nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio super seco (WHITE MARTINS) durante 120 segundos.

3.4 Limpeza dos Materiais

Todos os materiais usados nos experimentos, como, célula eletroquímica, ponteiras, barras magnéticas, balões volumétricos, béqueres, e pipetas volumétricas, foram deixados por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% e então lavados com água deionizada antes do uso.

3.5 Análises Complementares

Os parâmetros temperatura, salinidade, pH e Oxigênio Dissolvido (O.D.) foram medidos *in situ* com o auxílio de medidores portáteis marca WTW, modelo 340i.

A determinação do O.D. em corpos aquáticos é um das análises mais importantes na determinação de índices de qualidade de águas, tendo em vista que este parâmetro está diretamente relacionado à manutenção da biota aquática (STUMM, 1996). Em um corpo de água não poluído a concentração de oxigênio dissolvido, pode variar na faixa de 8 a 11 mg.L⁻¹ a 25 °C. Uma variedade de organismos aquáticos passa a apresentar problemas respiratórios se o teor de oxigênio dissolvido cair para valores abaixo de 5 mg.L⁻¹, sendo que as espécies mais resistentes podem suportar até 2 mg.L⁻¹ (RODRIGUES, 1998).

3.6 Procedimentos Experimentais

3.6.1 Tratamento da Amostra para Análise dos Metais

3.6.2 Amostra “in natura”

As amostras de água do mar foram analisada sem nenhum pré-tratamento químico.

3.6.3 Amostra acidificada

Neste caso, foi feita a adição de HNO₃ concentrado nas amostras de água do mar, no entanto, quando as amostras chegaram no laboratório foi adicionada 1 mL de ácido nítrico

concentrado para cada 1 L de amostra, com isso o seu pH fica em torno de 1,9 e quando foi adicionado mais ácido o pH sofria uma queda brusca.

3.6.4 Amostra digerida

As amostras foram submetidas a um processo de digestão ácida nítrico – perclórica, de acordo com o Standard Methods (1998).

A digestão ácida nítrico-perclórica foi realizada com a finalidade de decompor totalmente a amostra e permitir a determinação da quantidade de metais pela técnica Voltametria de Redissolução Anódica.

O procedimento realizado foi o seguinte: 100 ml da amostra foram transferidos para um béquer de 150 mL. Adicionou-se 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, colocou-se numa chapa elétrica e cobriu-se o béquer com vidro de relógio. Deixou-se a amostra evaporar até aproximadamente 15 mL. Adicionou-se no béquer 10 mL de HNO_3 e 10 mL de ácido perclórico (HClO_4), deixando-se os vapores de HClO_4 evaporarem. Se a solução não ficar transparente deixar em ebulição até o clareamento. Se necessário, adicionar 10 mL de HNO_3 para a completa digestão. Quando acabaram os vapores, diluiu-se para 50 mL com água deionizada e deixou-se entrar em ebulição.

A etapa seguinte foi direcionada de duas formas: para a determinação do metal total o volume resultante da digestão foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e este aferido com água ultrapura. Para a determinação do cobre dissolvido o volume digerido foi filtrado e transferido para um balão volumétrico de 100 mL e aferido com água deionizada.

3.7 Medidas Voltamétricas dos Metais

Antes da determinação de cada metal na amostra de água, foi necessário um estudo exploratório, para determinar as melhores condições experimentais do equipamento. Para isto, um parâmetro por vez foi variado enquanto os demais foram fixados até a obtenção dos melhores conjuntos de parâmetros, sendo estes o que conseguiram as maiores correntes de pico assim como a melhor resolução dos voltamogramas para cada metal. Os parâmetros experimentais otimizados para cada metal, são mostrados na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Parâmetros experimentais para a determinação de metais em amostra de água analisada pelas técnicas VRA e VAdR.

PARÂMETROS POLAROGRÁFICOS	METAIS					
	Cu	Pb	Zn	Fe	Ni	Co
Potencial de pré-concentração	-0,2 v	-0,6 V	-1,2 V	0,1 V	-0,7 V	-0,9 V
Potencial final	+0,2 v	-0,2 V	-0,8 V	-0,4 V	-1,2 V	-1,2 V
Tempo de pré-concentração	60 s	60 s	120 s	30 s	30 s	60 s
Sensibilidade	1 μ A/V	1 μ A/V	10 μ A/V	1 μ A/V	10 μ A/V	1 μ A/V
Velocidade de varredura	20 mV/s	20 mV/s	20 mV/s	20 mV/s	20 mV/s	20 mV/s
Amplitude de pulso	50 mV	50 mV	50 mV	50 mV	50 mV	50 mV
Tempo de repouso	15 s	15 s	15 s	15 s	15 s	15 s
Tempo de purga	2 min	2 min	2 min	2 min	2 min	2 min

3.8 Procedimento para a determinação de metais em amostra de água do mar “ in natura ”

Tendo em vista que um dos objetivos deste trabalho é escolher o procedimento adequado de pré-tratamento das amostras, foi realizado um estudo detalhado, visando as

melhores condições para a determinação de metais na amostra, levando em consideração a resposta analítica a cada metal analisado.

O trabalho foi dividido em duas partes: na primeira, a determinação de metais em amostra “in natura”, na segunda parte, em amostra digeridas.

3.8.1 Procedimento para a determinação do zinco

Numa célula eletroquímica adicionou-se 5 mL da amostra de água do mar “in natura”. Não foi preciso o ajuste do pH, pois foi possível observar a corrente de pico. Em seguida a solução foi deaerada com nitrogênio durante um período de 5 minutos, para a remoção de oxigênio. Depois, foi aplicado um potencial de pré-concentração ao eletrodo de trabalho (HMDE) sob agitação constante durante um tempo de 120 segundos para que os íons zinco pudessem ser pré-concentrados. Em seguida, a amostra ficou em repouso por 15 segundos e, finalmente foi realizada a etapa de varredura no sentido anódico (positivo), para a obtenção dos voltamogramas. Foram feitas as seguintes adições padrão de zinco: 50; 100 e 150 μL de solução estoque de zinco de concentração igual a $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. O ciclo pré-concentração-redissolução foi então repetido a cada adição padrão do metal, sempre com a gota de mercúrio renovada a cada varredura. As concentrações de zinco na célula foram de $5,0 \times 10^{-4}$; $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

3.8.2 Procedimento para a determinação de metais em amostra submetida à digestão nítrico-perclórica

Nesta etapa de determinação não foi possível determinar o metal zinco, determinou-se somente os metais cobre e chumbo por VRA e níquel, cobalto e ferro por VAdR nas amostras de água do mar digerida, os procedimentos seguem abaixo.

3.8.3 Procedimento para a determinação do cobre

Em uma célula eletroquímica adicionou-se 5 mL de amostra digerida, e como o pH da amostra após a digestão estava em torno de 1,0 não foi necessário o ajuste do pH, pois, pode-se verificar que o cobre é determinado satisfatoriamente neste valor de pH. A amostra foi então deaerada com nitrogênio por 5 minutos. Em seguida, aplicado o potencial de pré-concentração ao eletrodo de trabalho (HMDE) sob agitação constante, durante um tempo de 60 segundos. Após o tempo de repouso, iniciou-se a etapa de varredura de potencial para o lado anódico obtendo-se, assim, os voltamogramas correspondentes. Em seguida, foram feitas as seguintes adições padrão de cobre: 10; 20 e 30 μL de solução estoque de cobre de concentração igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. O ciclo pré-concentração-redissolução foi então repetido, com uma nova gota de mercúrio, após cada adição das alíquotas acima mencionadas. As concentrações de cobre, correspondentes às três adições padrão foram de $2,0 \times 10^{-7}$; $4,0 \times 10^{-7}$ e $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

3.8.4 Procedimento para a determinação do chumbo

Numa célula eletroquímica adicionou-se 5 mL da amostra digerida. A solução foi primeiramente deaerada com nitrogênio por um período de 5 minutos. Em seguida, o potencial de pré-concentração foi aplicado ao eletrodo de trabalho (HMDE) sob agitação constante durante um tempo de 60 segundos para que uma quantidade do metal de interesse seja analiticamente detectável. Depois, a amostra ficou em repouso por 15 segundos e foi realizada a etapa de varredura de potencial para o lado anódico (positivo) obtendo-se os voltamogramas correspondentes. Em seguida, foram feitas as seguintes adições padrão de chumbo: 40; 80 e 120 μL de solução estoque de chumbo de concentração igual a $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. O ciclo pré-concentração-redissolução foi então repetido a cada adição das alíquotas acima mencionadas, sempre com a gota de mercúrio renovada a cada varredura. As concentrações de chumbo após as três adições foram de $8,0 \times 10^{-8}$; $1,6 \times 10^{-7}$ e $2,4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

3.8.5 Procedimento para a determinação do ferro

Para a determinação do ferro por Voltametria Adsorviva de Redissolução, foi necessário o uso de um eletrólito suporte. A solução usada como eletrólito foi preparada usando-se ácido cítrico ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$); nitrato de potássio ($0,50 \text{ mol.L}^{-1}$) e EDTA ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) (ALEIXO, 2001), conforme procedimento apresentado a seguir.

Em uma célula eletroquímica foram adicionados 4,5 mL do eletrólito suporte e 500 μL da amostra, já que em quantidades menores de amostra, o sinal voltamétrico do ferro não apareceu. O fator de diluição neste caso foi igual a 10 ($fd = 10$). O pH da amostra também foi ajustado para 5 com adições de hidróxido de amônio concentrado (NH_4OH). A solução foi primeiramente deaerada com nitrogênio super seco por 5 minutos, para a remoção de oxigênio. Em seguida, o potencial de pré-concentração foi aplicado ao eletrodo de trabalho (HMDE) durante 30 segundos, sob agitação constante. Depois, a amostra ficou em repouso por alguns segundos, antes da etapa de varredura de potencial para o lado catódico (negativo) para a obtenção dos voltamogramas. Em seguida, foram feitas as seguintes adições padrão de ferro: 20; 40 e 60 μL de solução estoque de ferro de concentração igual a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. O ciclo pré-concentração-redissolução foi então repetido a cada adição das alíquotas acima mencionadas, sempre com a gota de mercúrio renovada a cada varredura. As concentrações de ferro na célula após as três adições foram de 8×10^{-6} ; $1,6 \times 10^{-5}$ e $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

3.8.6 Procedimento para a determinação de níquel e cobalto

As determinações dos metais Ni e Co foram realizadas em pH 9 conforme determinado pelo método da dimetilglioxima (ADELOJU, 1984) que usa a técnica VAdR. Para isto, foi adicionado cerca de 500 μL de solução tampão amônia/cloreto de amônio (2 mol.L^{-1}) na amostra digerida para que o pH fosse ajustado para o valor desejado.

Para a determinação do níquel a amostra precisou ser diluída usou-se 1,5 mL da amostra digerida até completar 5 mL de volume, acrescentou-se 40 μL de solução alcoólica de dimetilglioxima (DMG) de concentração igual a $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. O uso do ligante DMG é

indispensável uma vez que os íons Ni(II) e Co(II) são pouco solúveis no eletrodo de mercúrio. A DMG forma um quelato metálico com características adsorptivas no eletrodo de mercúrio.

Inicialmente, a solução foi deaerada com nitrogênio super seco por um período de 5 minutos para a remoção de oxigênio do meio. Em seguida, o eletrodo foi polarizado a um potencial adequado para a pré-concentração do metal (adsorção do complexo) analisado. A pré-concentração foi feita sob agitação constante durante um tempo de 30 segundos. Posteriormente, a amostra ficou em repouso por 15 segundos e finalmente foi realizada a etapa da varredura de potencial no sentido catódico (negativo), para a obtenção dos voltamogramas. Em seguida, foram feitas as seguintes adições padrão de 20; 40 e 60 μL de solução estoque de níquel de concentração igual a $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, de modo que as concentrações de níquel na célula eletroquímica foram de $8,0 \times 10^{-8}$; $1,6 \times 10^{-8}$ e $2,4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

Para a determinação do cobalto adicionou-se 5 mL da amostra digerida e acrescentou-se 40 μL de solução alcoólica de dimetilglioxima (DMG) de concentração igual a $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Inicialmente, a solução foi deaerada com nitrogênio super seco por um período de 5 minutos para a remoção de oxigênio do meio. Em seguida, o eletrodo foi polarizado a um potencial adequado para a pré-concentração do metal (adsorção do complexo) analisado. A pré-concentração foi feita sob agitação constante durante um tempo de 60 segundos. Posteriormente, a amostra ficou em repouso por 15 segundos e finalmente foi realizada a etapa da varredura de potencial no sentido catódico (negativo), para a obtenção dos voltamogramas. Em seguida, foram feitas as seguintes adições padrão de 40; 80 e 120 μL de solução estoque de cobalto de concentração igual a $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, de modo que as concentrações de cobalto na célula eletroquímica foram de $1,6 \times 10^{-9}$; $3,2 \times 10^{-9}$ e $4,8 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

3.8.7 Procedimento para a determinação dos Metais em Amostra certificada

Para a determinação dos metais em amostra certificada foram feitos testes de recuperação utilizando água do mar certificada da High Purity Standards, CRM-SW.

Nestes testes adicionou-se à amostra, isenta de metais, alíquotas das soluções padrões dos metais de interesse, procedendo-se a análise conforme descrita anteriormente.

3.9 Precisão dos Resultados

A precisão dos resultados foi avaliada através da reprodutibilidade das medidas voltamétricas. Para isto, três alíquotas diferentes da amostra de água do mar, foram analisadas quanto ao teor dos metais zinco, cobre, chumbo, níquel, cobalto e ferro, pelas técnicas VRA e VAdR. Os valores do desvio padrão relativo (DPR) encontrados para cada metal em cada ponto, estão citados nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, foram bastante satisfatórios do ponto de vista analítico, pois, esses valores foram menores que 25% que é um erro considerado aceitável tratando-se de análise a nível de traços (MENDHAM *et al*, 2000).

3.10 Validação dos Métodos Voltamétricos

A utilização de um método analítico exige confiabilidade, ou seja, que o resultado apresentado seja exato, o que cientificamente significa que o valor obtido para a concentração do analito deve ser verdadeiro dentro de um erro experimental. Para isso, quando o método é utilizado em uma dada matriz, há necessidade de se ter certeza a respeito do resultado da análise. Isto é feito verificando-se a validade do método. O procedimento para essa verificação é chamado de validação (MENDHAM *et al*, 2000). Uma maneira comum para realizar a validação é o método de recuperação.

3.10.1 Método de Recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras com quantidades conhecidas do mesmo. As amostras podem ser adicionadas com o analito em uma faixa de concentração próxima à faixa de uso do método (PEREIRA, 2003). Em seguida, a determinação dos metais foi feita pelo método de adição de padrão.

A recuperação é calculada segundo (MILLER, 1984):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: C_1 = concentração determinada na amostra adicionada,
 C_2 = concentração determinada na amostra não adicionada,
 C_3 = concentração adicionada.

3.10.2 Limite de Detecção

O limite de detecção é a concentração ou a massa mínima de analito que pode ser detectada em um nível conhecido confiável (ALEIXO, 2006).

Para o cálculo do limite da detecção (LD) para os metais, utilizou-se a equação:

$$\text{LD} = \frac{K s_{y/x}}{b} \quad (\text{MILLER, 1984})$$

onde: $s_{y/x}$ é o desvio padrão estimado;
 b a inclinação da função analítica da calibração de cada elemento;
 $K=3$ (IUPAC, 1978).

Neste trabalho, utilizando a técnica voltamétrica, as funções analíticas da calibração foram determinadas pelo método adição de padrão, o mesmo utilizado nas amostras dos pontos em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Parâmetros Físico-Químicos

A caracterização do ambiente aquático em estudo foi realizada com base nas determinações de temperatura, salinidade, pH e O.D., a fim de fornecer informações relevantes à qualidade da água, além de representar em parâmetros que também influenciam a especiação dos metais. A Figura 14 mostra os resultados obtidos para os parâmetros citados.

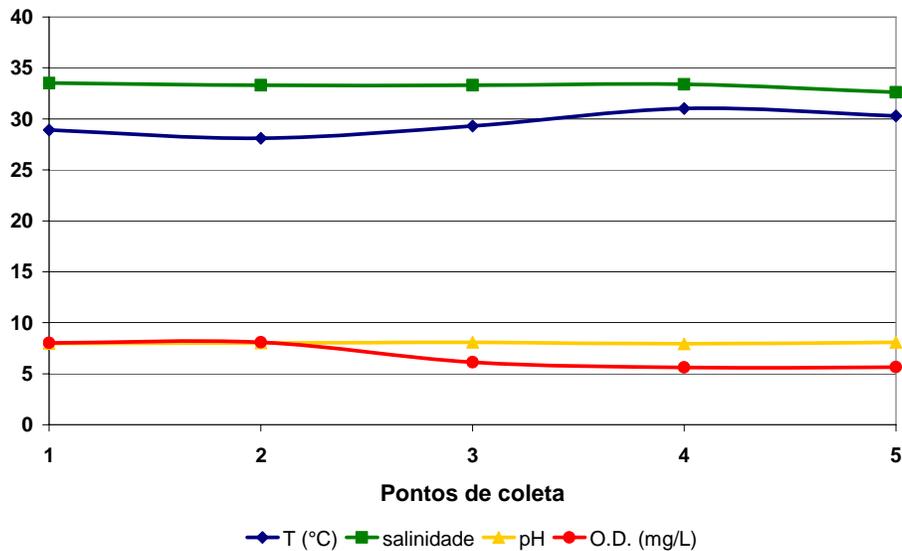


Figura 4.1: Valores dos parâmetros físico-químicos da água do mar nos pontos de coleta na Baía de São Marcos.

Tabela 4.1: Parâmetros físico-químicos

Pontos de coleta	T (° C)	Salinidade (‰)	pH	O.D. (mg/L)
1	28,9	33,5	7,97	8,01
2	28,1	33,3	8,01	8,07
3	29,3	33,3	8,09	6,14
4	31,0	33,4	7,94	5,62
5	30,3	32,6	8,07	5,66

A Tabela 4.1 mostra a variação dos parâmetros físico-químicos, da água do mar da Baía de São Marcos, nos pontos de coleta.

De acordo com os dados obtidos que são mostrados na Figura 4.1, observa-se que o pH não apresentou variações significativas, com valores determinados situando-se na faixa entre 7,9 e 8,1, característicos de ambientes salinos de acordo com a Resolução CONAMA (CONAMA, 2005) que estipula que o pH, para este ambiente deve estar entre a faixa de 6,5 a 8,5.

O oxigênio dissolvido foi avaliado e apresentou valor mínimo de 5,62 e máximo de 8,07, estando em conformidade com valores de ambientes aquático não poluídos. Considerando também que a Resolução CONAMA (CONAMA, 2005) preconiza que o valor não deve ser inferior a 4mg.L^{-1} de oxigênio dissolvido (OD) para águas classe 2, observa-se que todos os pontos, apresentam valores acima do limite permitido.

Os valores de salinidade não apresentaram uma variação significativa, estes estão na faixa de 32,6 a 33,5‰, estando de acordo com os valores esperados para água salinas segundo a Resolução CONAMA (CONAMA, 2005) que é igual ou superior a 30 ‰ e também porque o ambiente em estudo não sofre influência de águas doces.

A variação da temperatura nos pontos de coleta foi pequena entre 28,1 a 30,9 °C, devido a pouca variação climática durante a estação seca.

4.2 Considerações preliminares

Como um dos objetivos deste trabalho é realizar um estudo comparativo quanto aos teores de metal na matriz água na área da Baía de São Marcos, em amostras ao natural (apenas filtrada), ou submetidas a pré-tratamento de acidificação ou digerida, testou-se os procedimentos de pré-tratamento da amostra através da Voltametria envolvendo as técnicas VRA e VAdR, a qual foi escolhida de acordo com o tipo particular do metal. Os metais cobre, chumbo e zinco foram determinados por VRA, enquanto o níquel, cobalto e ferro por VAdR usando ligantes como complexantes adsortivos, já que estes metais são pouco solúveis no eletrodo de mercúrio que é o eletrodo de trabalho (ADELOJU, 1984).

Sabe-se que nas amostras ao natural a determinação de metais traços por técnicas eletroquímicas são difíceis, devido a quantidade de matéria orgânica existente. Na maioria das vezes, dependendo da matriz a ser analisada é necessário um pré-tratamento como digestão, que tem como objetivo destruir através de ataque ácido a matéria orgânica existente na amostra.

4.3 Determinação dos metais nas amostras de água do mar

Ao iniciar o estudo sobre pré-tratamento da amostra, foram feitas algumas tentativas para a determinação dos metais, na amostra “in natura”, na qual não foi obtido sucesso para os metais Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) e Fe (II), somente o Zn (II) apresentou uma resposta analítica satisfatória e quando feita a adição de padrão a corrente apresentou um aumento progressivamente, realizou-se então, um estudo exploratório das melhores condições experimentais.

4.3.1 Determinação de Zinco na amostra “in natura”

Para a otimização dos parâmetros não foi necessário o estudo do pH, pois o pH da amostra estava em torno de 2 e segundo a literatura (MELLO *et al*, 2005), neste pH pode-se determinar o zinco; fez-se necessário somente o estudo do potencial inicial e do tempo de

pré-concentração. Obtido o melhor conjunto dos parâmetros na amostra, foi feita a determinação do metal.

A Figura 4.2 mostra os gráficos de otimização das condições experimentais na amostra, com o potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B), para a determinação de zinco na amostra “in natura”.

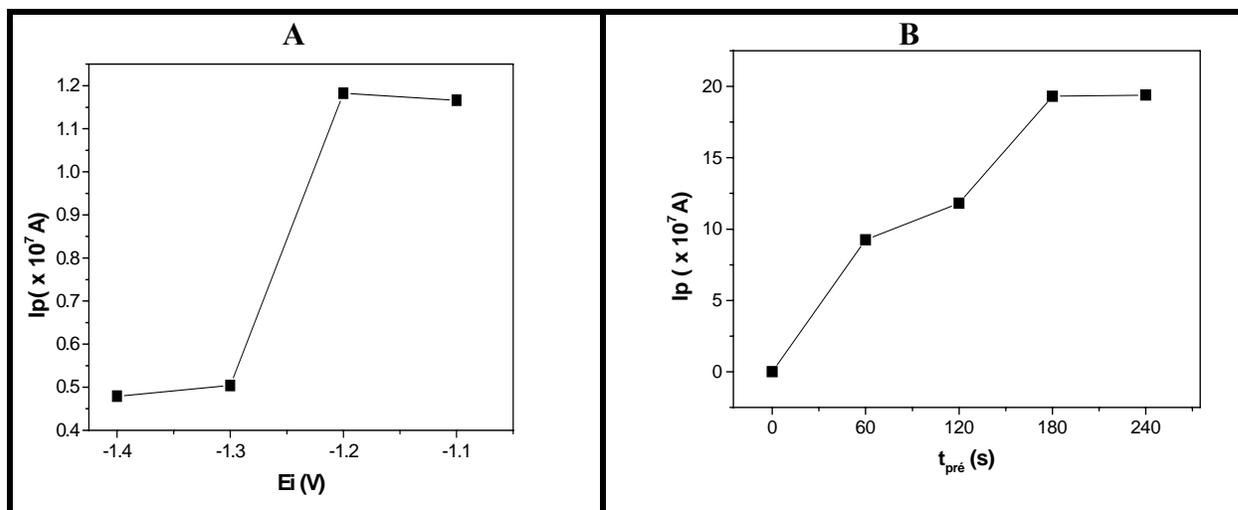


Figura 4.2: Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de zinco em amostra “in natura”: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B). $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=10\ \mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$.

O estudo do potencial inicial foi analisado entre -1,4 a -1,1 V; enquanto o final foi fixado em -0,8 V. Este mostrou uma dependência da corrente de pico para o lado anódico dentro deste intervalo de potencial. A Figura 4.2 A, mostra que a maior corrente de pico está em torno de -1,2 V, por isto, este valor foi escolhido como o potencial inicial para todas as outras medidas.

Com relação ao tempo de pré-concentração, a corrente de pico foi avaliada em diferentes tempos, que variou de 0 a 240 segundos. A Figura 4.2 B, mostra alguns experimentos feitos nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 s, e pode ser observado que há um aumento da corrente entre o intervalo de 0 a 180 s, e a partir deste valor a corrente fica constante, o que indica a saturação do eletrodo. Por esta razão, o tempo de pré-concentração

utilizado foi de 120s, no caso do zinco, evitando desta forma a determinação na zona de saturação do eletrodo, sem perda significativa de sensibilidade.

Com base nestes parâmetros otimizados procedeu-se a determinação do zinco, conforme visto nos voltamogramas e curva de adição de padrão que são mostrados na Figura 4.3, onde pode ser observado o pico característico do metal em aproximadamente -1,0 V.

As correntes de pico versus concentração da espécie de interesse mostraram boa linearidade na faixa estudada, e isto é corroborado pelo coeficiente de correlação de 0,9988. De acordo com a curva de adição de padrão vista na Figura 4.3 B, foi possível calcular a concentração de zinco nas amostras “in natura”. As determinações foram feitas nas amostras coletadas nos pontos 1, 2, 3, 4 e 5, dispostos na Figura 4.3, e baseiam na média de 3 determinações para cada ponto estudado.

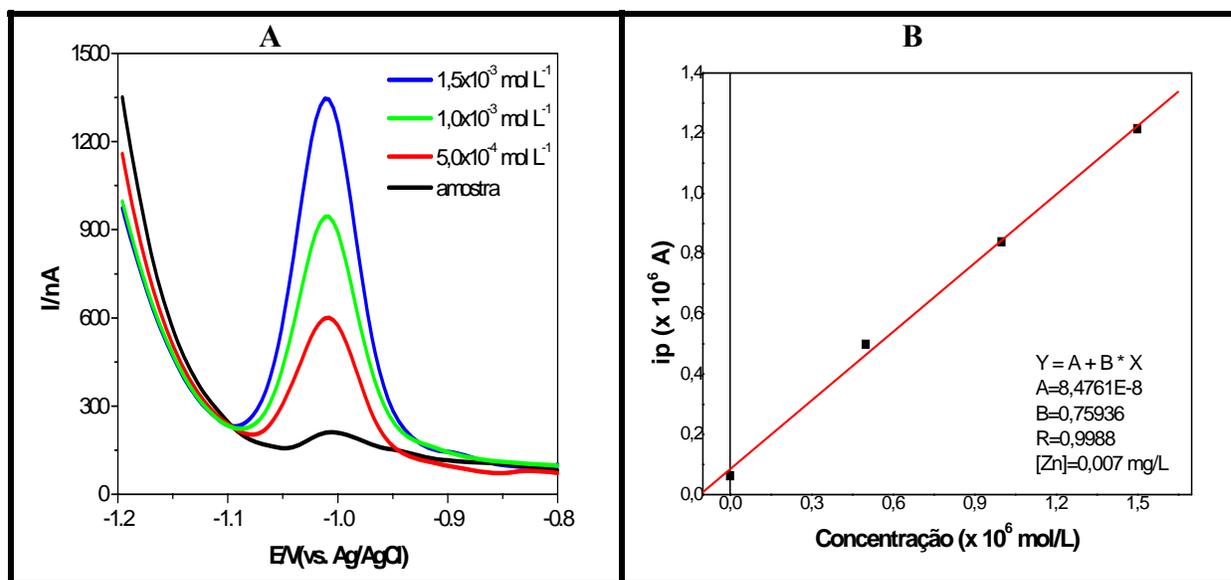


Figura 4.3: (A) Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação do Zn (II) no ponto 3 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.3 (A).

De acordo com os dados da Figura 4.3, foi possível determinar o zinco somente nos pontos 1, 3 e 4; entretanto não foi obtido êxito nas determinações nos pontos 2 e 5, provavelmente em decorrência da concentração estar abaixo do limite de detecção estabelecido para este método, que foi de $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 4.2: Média (X) e DPR (%) das concentrações de Zn (II) nas amostras de água do mar “in natura”.

Pontos	X (mg.L ⁻¹)	DPR (%)
1	0,0032	9,1
2	ND	ND
3	0,0070	3,2
4	0,0088	5,4
5	ND	ND

A Tabela 4.2 apresenta os valores de concentração média obtidas para 3 replicatas referentes aos pontos de amostragem. O desvio padrão relativo está indicado na coluna da direita (nível de confiança de 95%) e apresenta valores que ressaltam desvios relativamente baixos. Quanto ao teor de zinco encontrado, observa-se que todas as amostras apresentaram conteúdo deste analito na faixa de 0,0032 a 0,0088 mg.L⁻¹, encontram-se abaixo do teor máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005 (CONAMA, 2005), que é estabelecido em 0,09 mg.L⁻¹. A Organização Mundial de Saúde estabelece como limite máximo de contaminante para o zinco deve ser 5 mg.L⁻¹.

4.3.2 Determinação de Cobre em amostra digerida

Antes da determinação voltamétrica, assim como para o zinco, foi feito um estudo exploratório das condições experimentais para a água do mar digerida, onde foram estudados os parâmetros: tempo de pré-concentração e potencial inicial.

A Figura 4.4 apresenta o resultado do estudo dos parâmetros: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B), para a determinação de cobre.

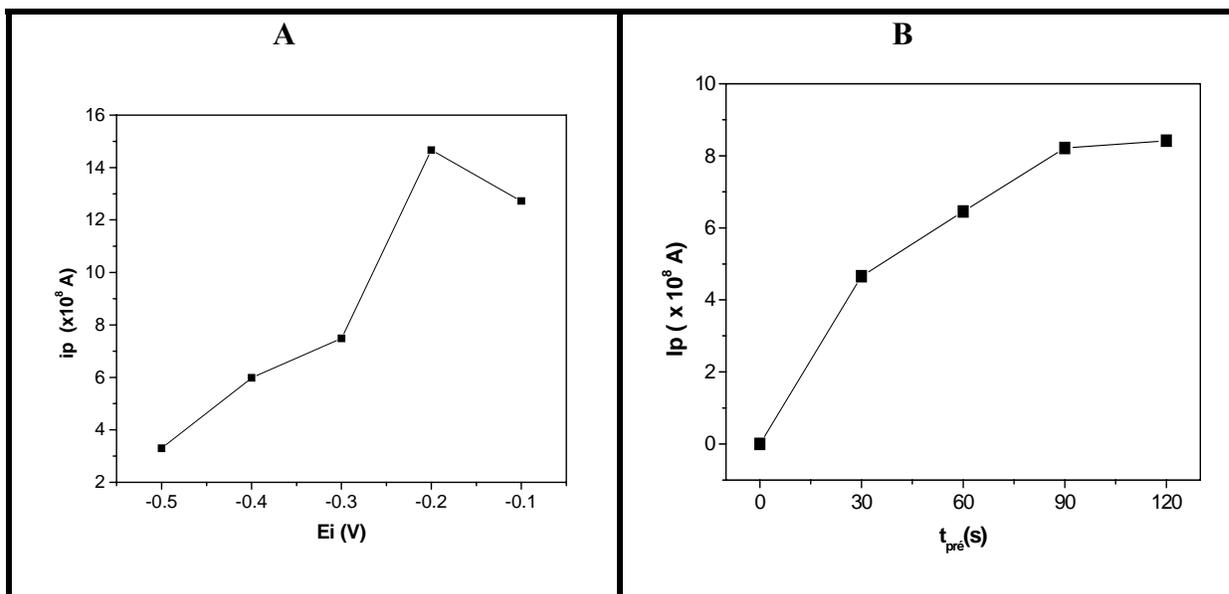


Figura 4.4: Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de cobre em amostra digerida: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B). $V_{varred}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{pulso}=50\text{mV}$.

Com relação ao estudo do potencial inicial, o potencial final foi fixado em 0,2 V e o inicial foi variado de -0,5 a -0,1 V. De acordo com a Figura 4.4 A, há uma dependência da corrente em relação ao potencial inicial, em que o valor da corrente tende a aumentar à medida que o $E_{inicial}$ se desloca para valores menos negativos, até atingir o valor máximo de -0,2 V, por esta razão foi o escolhido.

Usando este potencial no estudo do tempo de pré-concentração, observou-se uma dependência da corrente de pico em relação ao tempo. Como é mostrado na Figura 4.4 B, é atingido um patamar a partir de 90 segundos, provavelmente devido à saturação do eletrodo. Com base neste gráfico escolheu-se o tempo correspondente a 60 segundos.

Uma vez escolhidas as melhores condições para a determinação de cobre em amostra de água do mar digerida, fez-se a determinação deste metal pela técnica VRA. Os voltamogramas e sua curva de adição de padrão são mostrados na Figura 4.5, na qual observa-se um pico característico do metal em aproximadamente -0,016 V. O aumento do teor de cobre

proporcionou uma relação linear entre a concentração e a corrente de pico, com um coeficiente de correlação de 0,9989.

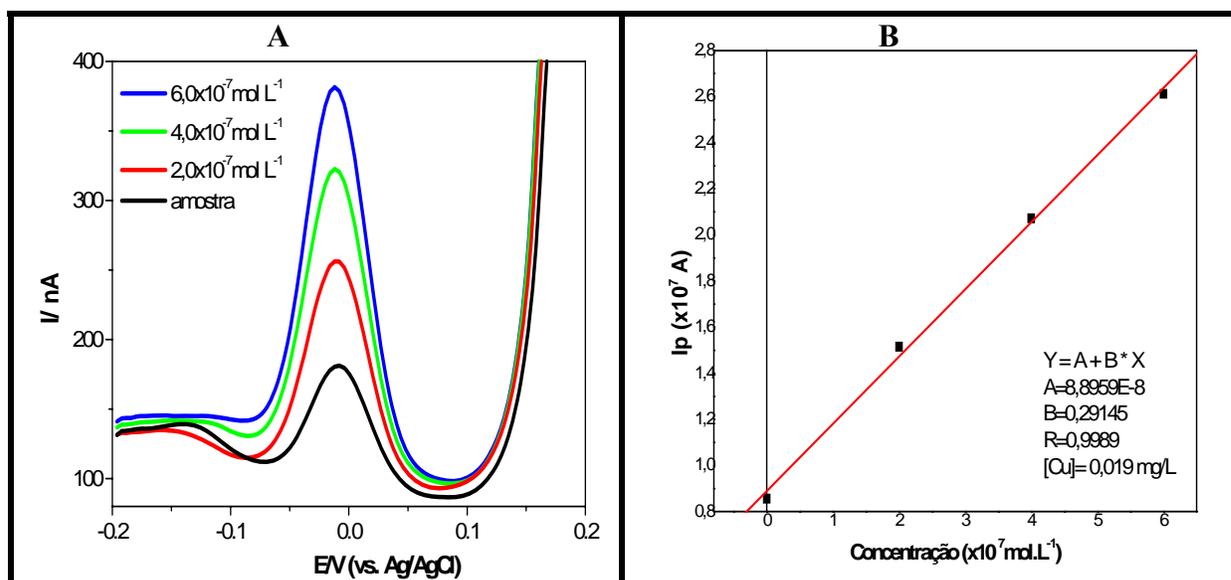


Figura 4.5: (A) Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação do Cu (II) no ponto 5 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.5 (A).

Estes resultados mostram uma boa performance analítica em termos de resolução dos voltamogramas e uma boa linearidade da curva de adição de padrão (Figuras 4.5 A e 4.5 B), a partir da qual foi possível calcular a concentração de cobre nas amostras correspondentes aos pontos escolhidos (1, 2, 3 e 4), não sendo necessário prévia diluição. Assim, foram obtidos os valores de concentração média e o desvio padrão, que estão indicados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Média (X) e DPR (%) das concentrações de Cu (II) nas amostras de água do mar digerida.

Pontos	X ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DPR (%)
1	19,0	1,7
2	8,4	7,8
3	20,0	ND
4	54,0	2,1
5	16,0	ND

ND – não determinado

A Tabela 4.3 apresenta os valores de concentração média obtidas para 3 replicatas referentes aos pontos de amostragem. O desvio padrão relativo está indicado na coluna da direita e apresenta valores que ressaltam desvios relativamente baixos. Quanto ao teor de cobre encontrado, observa-se que todas as amostras apresentaram conteúdo deste analito na faixa de 16,0 a 54,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que supera o teor máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005 (CONAMA, 2005), que é estabelecido em 7,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Entretanto para a Organização Mundial de Saúde o limite máximo permitido para o cobre é de 1300,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

4.3.3 Determinação de Chumbo em amostra digerida

A determinação do teor de chumbo está sumarizada na Figura 4.6, que mostra os gráficos de otimização das condições experimentais da amostra potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B).

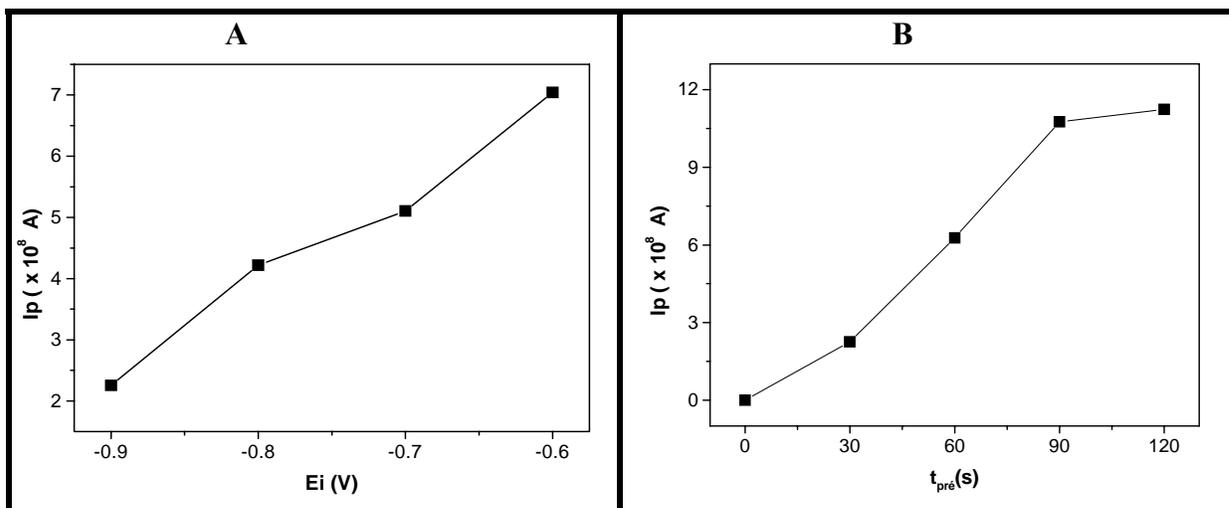


Figura 4.6: Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de chumbo em amostra digerida: potencial inicial (A) e tempo de pré-concentração (B). $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$.

Nas condições experimentais estudadas, as amostras foram digeridas em meio ácido apresentaram pH em torno de 1,0, sendo este considerado ótimo para a determinação do metal nas amostras, em virtude também da obtenção de boa resolução com respeito ao pico da espécie estudada.

A Figura 4.6 apresenta os dados obtidos para a otimização tanto do potencial inicial, como do tempo de pré-concentração. Em A é apresentado o gráfico de E_i versus corrente de pico, no qual variou-se o potencial na faixa de -0,9 a -0,6 V mantendo o potencial final em -0,2 V. Houve uma dependência da corrente com relação ao E_i , de forma que em toda faixa estudada a corrente aumentou. A escolha do potencial -0,6 V, foi feita com base nos voltamogramas.

Com relação ao tempo de pré-concentração, observou-se que a corrente de pico tem um valor máximo em 60 segundos antes da saturação do eletrodo, por este motivo esse foi o tempo escolhido.

Com os parâmetros otimizados, procedeu-se à determinação do chumbo pela técnica VRA. A Figura 4.7, mostra os voltamogramas e sua respectiva curva de adição de padrão nas condições otimizadas. Pode ser observado um pico característico do metal chumbo

em aproximadamente $-0,46$ V, que proporcionou uma relação linear entre a concentração e a corrente de pico, com um coeficiente de correlação de $0,9998$.

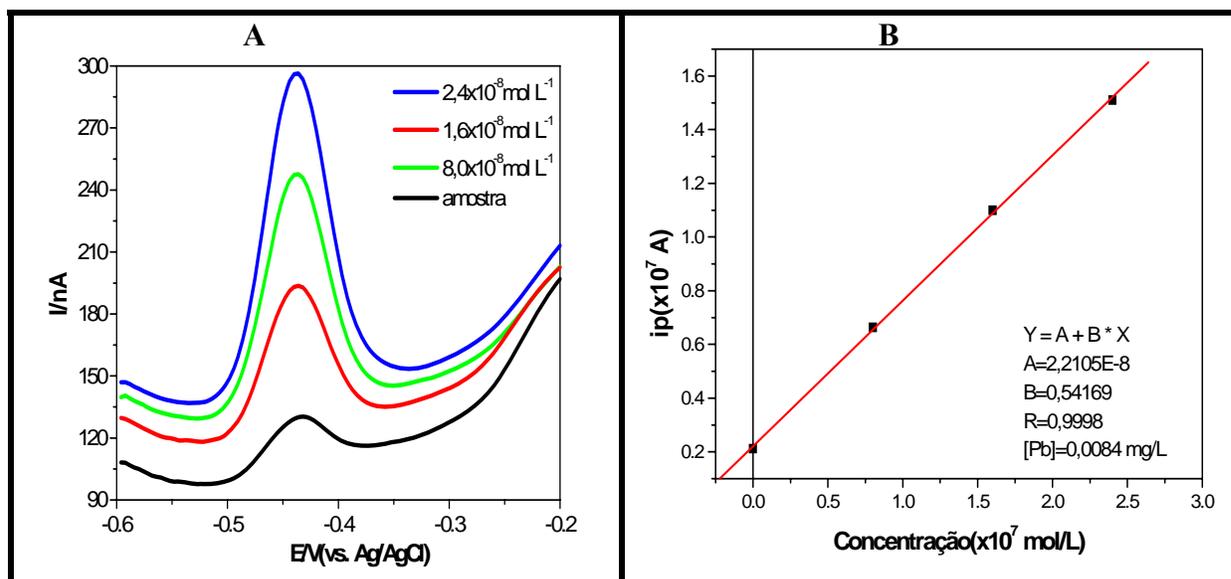


Figura 4.7: (A) Voltamogramas obtidos por VRA para a determinação do Pb (II) no ponto 4 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.7 (A).

Com base nos voltamogramas, Figura 4.7 (A) foi possível determinar chumbo nas amostras de interesse. Assim, com base na média de 3 determinações, o teor de chumbo foi determinado e mostrado na Tabela 4.4, os teores de chumbo variaram de $0,0085$ a $0,093 \text{ mg.L}^{-1}$, e estão abaixo do valor máximo permitido pela Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005 (CONAMA, 2005), que é de $0,21 \text{ mg.L}^{-1}$. Para a Organização Mundial de Saúde o limite máximo de contaminante para o chumbo deve ser zero. Na coluna da direita da Tabela 4.4, são apresentados os valores que mostram os desvios na faixa de $1,3$ a $6,0\%$.

Tabela 4.4: Média (X) e DPR (%) das concentrações de Pb (II) nas amostras de água do mar digerida.

Pontos	X (mg.L⁻¹)	DPR (%)
1	0,0930	3,5
2	0,0150	6,0
3	0,0160	4,5
4	0,0085	1,3
5	0,0150	3,3

4.3.4 Determinação de Níquel em amostra digerida

A Figura 4.8 mostra os resultados experimentais referentes à otimização dos parâmetros: pH (A), tempo de pré-concentração (B), potencial inicial (C) e concentração do ligante (D), para a determinação do níquel na amostra de água do mar digerida e analisada pela técnica VAdR.

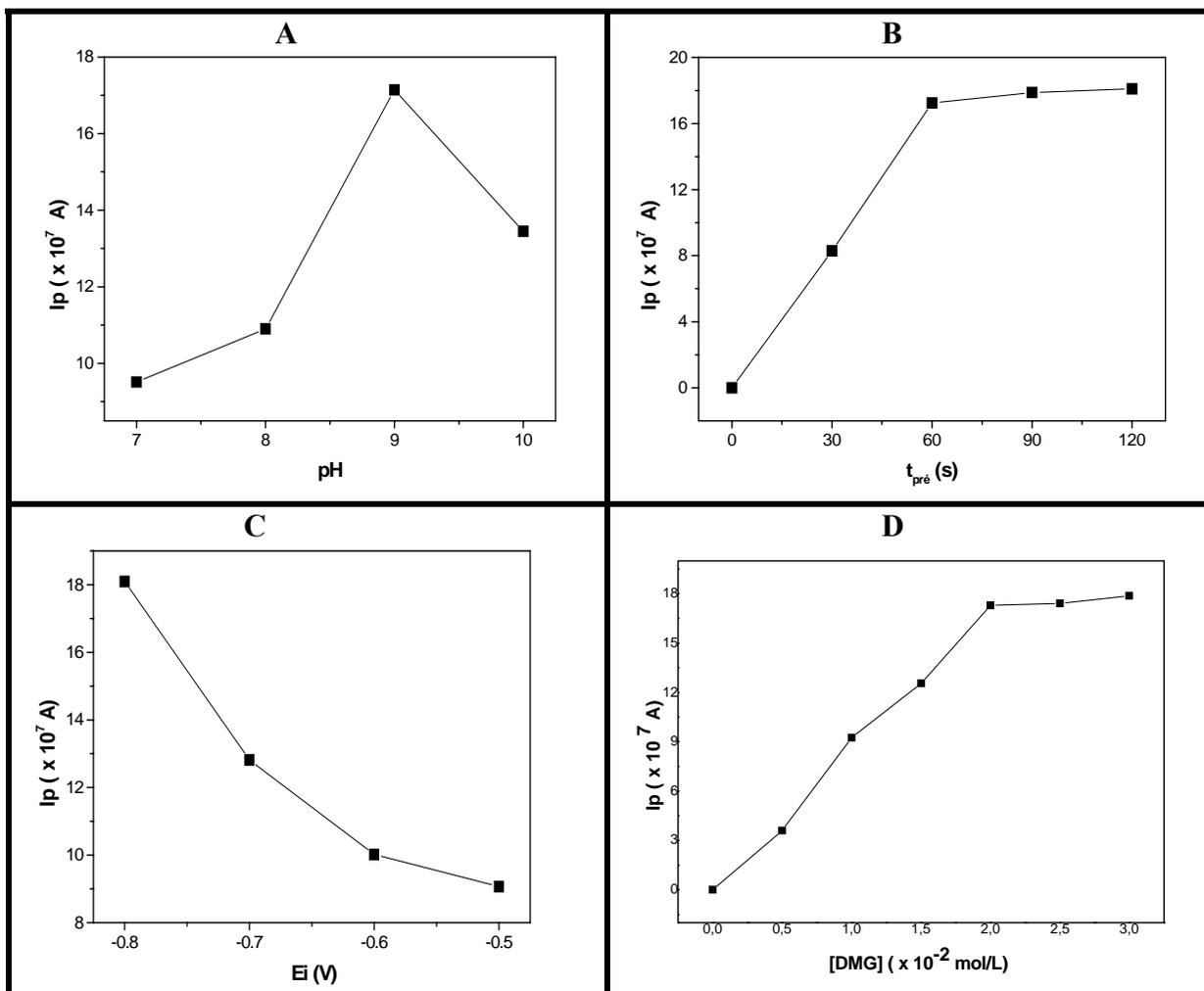


Figura 4.8: Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de níquel em amostra digerida: pH (A); tempo de pré-concentração (B); potencial inicial (C) e concentração do ligante (D); $V_{varred}=20\text{mV/s}$; $sens.=10\mu\text{A/V}$; $A_{pulso}=50\text{mV}$.

Para o estudo do efeito do pH sobre a corrente de pico, investigou-se intervalo de pH 7 a 10. Observa-se na Figura 4.8 A que a corrente aumenta até o valor de pH 9, diminuindo bruscamente depois deste valor. Daí a escolha do valor de pH 9, nestas determinações. Em todas as determinações desta espécie de interesse, o pH foi ajustado pela adição do tampão amônio, conforme descrito na parte experimental.

O tempo foi variado de 0 a 120 segundos para o estudo do tempo de pré-concentração, medindo-se a corrente a cada valor do intervalo, como mostra a Figura 4.8 B. O

tempo com o maior valor da corrente foi o de 30 segundos, tendo em vista que a partir deste tempo a corrente tende para o patamar, saturando assim o eletrodo. Por este motivo, o tempo de pré-concentração escolhido foi 30 segundos.

Para o estudo do potencial inicial, foi fixado o potencial final em $-1,2$ V e o potencial inicial variou de $-0,8$ a $-0,5$ V, medindo-se a corrente para cada valor dentro deste intervalo. O potencial inicial mostrou-se bastante sensível e um aumento de corrente foi observado quando o potencial era mudado para o lado catódico. O valor de $-0,8$ V foi o escolhido com base nestes dados e também nos voltamogramas mostrados na Figura 4.8 C.

A escolha da concentração do ligante foi realizada investigando-se a corrente do pico em diferentes concentrações de DMG, entre $0,5$ e $3,0 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$. A concentração do ligante escolhida foi de $1,5 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$, pois como mostra a Figura 4.8 D, acima deste valor a corrente tende a ficar constante.

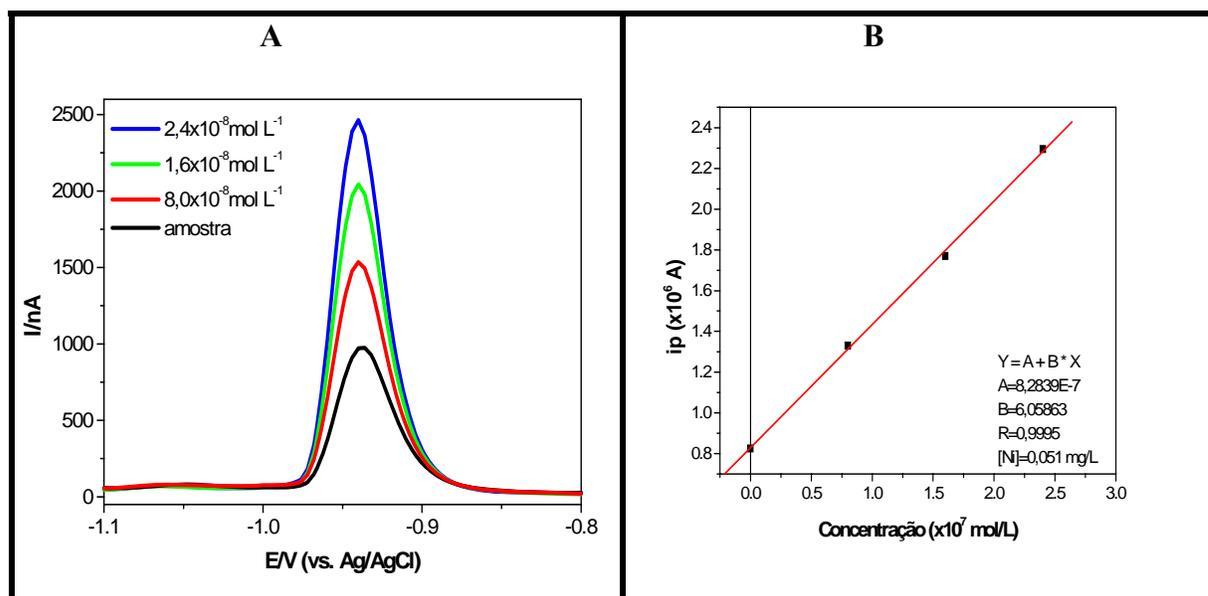


Figura 4.9: (A) Voltamogramas obtidos por VAdR para a determinação do Ni (II) no ponto 2 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.9 (A).

A Figura 4.9 apresenta a determinação voltamétrica no níquel em amostra de água do mar, onde observa-se um pico característico do metal, em aproximadamente $-0,94$ V, o

que proporcionou uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração, com um coeficiente de correlação de 0,9995. Tem-se uma boa resolução analítica dos voltamogramas e uma boa linearidade da curva de adição de padrão. Com base nesta, foi determinada a concentração do analito em amostras de água do mar digerida referentes aos pontos 1, 3, 4 e 5. Os resultados obtidos são encontrados na Tabela 4.5, juntamente com o desvio padrão relativo.

Tabela 4.5: Média (X) e DPR (%) das concentrações de Ni (II) nas amostras de água do mar digerida.

Pontos	X ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DPR (%)
1	51,0	ND
2	87,7	3,0
3	58,3	5,5
4	48,0	ND
5	63,0	4,2

ND – não determinado

Os valores das concentrações de níquel, estão numa faixa de 0,0480 a 0,0877 mg.L^{-1} , como mostra a Tabela 4.5 e de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/05 (CONAMA, 2005), somente o ponto 2, com concentração 87,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$, encontra-se um pouco acima do valor máximo permitido que é de 74 $\mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto a Organização Mundial de Saúde estabelece como limite máximo 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$. E os valores de desvio padrão relativo encontrados são considerados baixos, para três replicatas num nível de confiança de 95%.

4.3.5 Determinação de Cobalto em amostra digerida

A Figura 4.10 mostra o estudo das condições de trabalho como pH (A), tempo de pré-concentração (B), potencial inicial (C) e concentração do ligante (D), para a determinação do cobalto na amostra de água do mar digerida e analisada pela técnica VAdR.

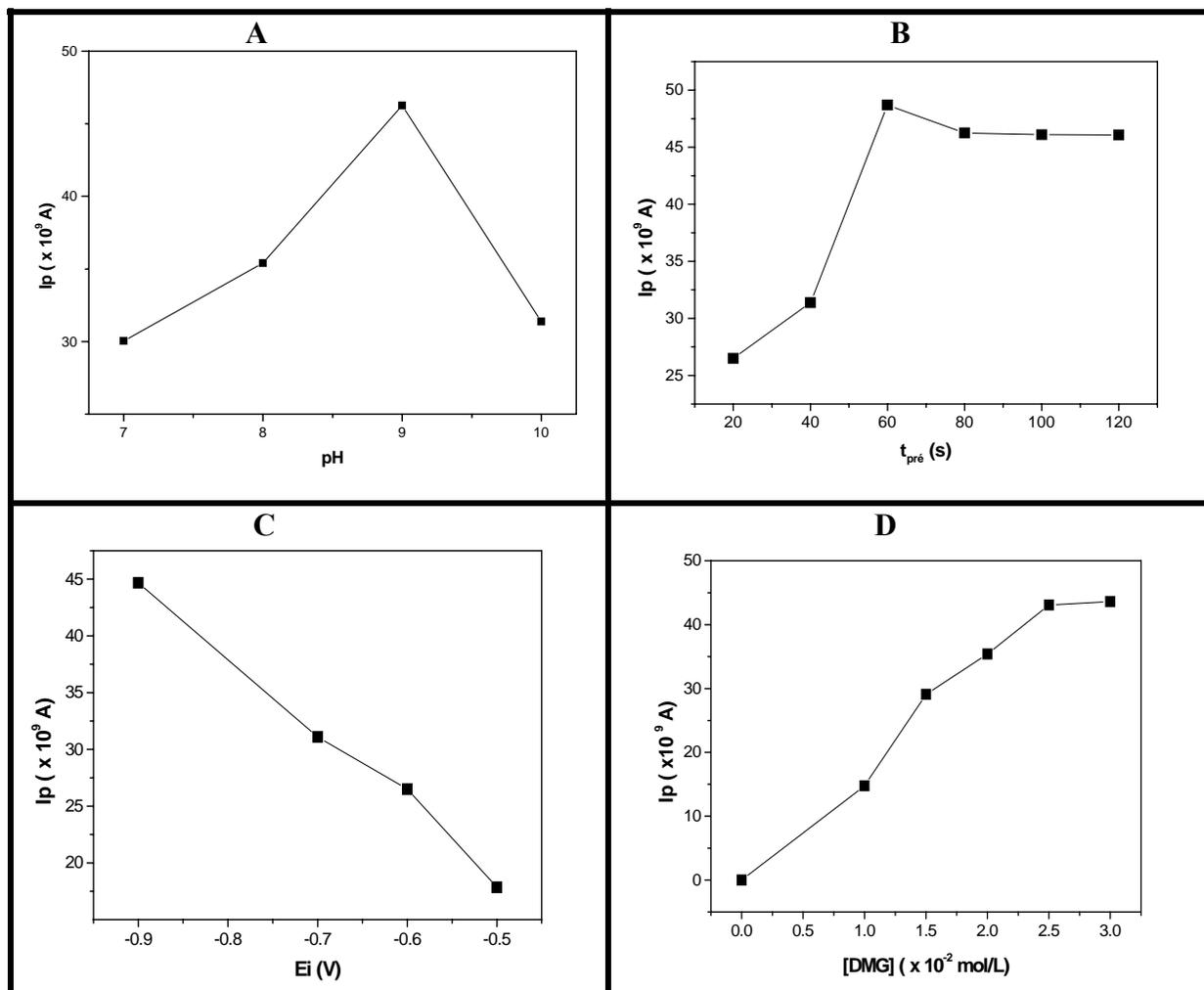


Figura 4.10: Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de cobalto em amostra digerida: pH (A); tempo de pré-concentração (B); potencial inicial (C) e concentração do ligante (D); $V_{varred}=20\text{mV/s}$; $sens.=1\mu\text{A/V}$; $A_{pulso}=50\text{mV}$.

Para a determinação do cobalto, os resultados dos estudos das condições experimentais, como: pH, potencial inicial, tempo de pré-concentração e concentração do ligante, mostraram as mesmas tendências de comportamento obtidas na otimização destes mesmos parâmetros para o níquel, mudando apenas o tempo de pré-concentração. Para o cobalto (Figura 4.10 B) a maior corrente no intervalo de 0 a 120 segundos foi de 60 segundos,

a partir deste valor houve um decréscimo na corrente, sendo o tempo de 60 segundo o escolhido para a determinação do analito.

Sendo assim, os parâmetros escolhidos para a determinação do Co (II) foram pH 9, potencial inicial -0,9V e o final fixado em -1,2 V e a concentração do ligante DMG, de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A Figura 4.11 mostra os voltamogramas e sua respectiva curva de adição de padrão, onde observa-se um pico característico do metal, o que proporcionou uma relação linear entre a corrente de pico e a concentração, com um coeficiente de correlação de 0,9998.

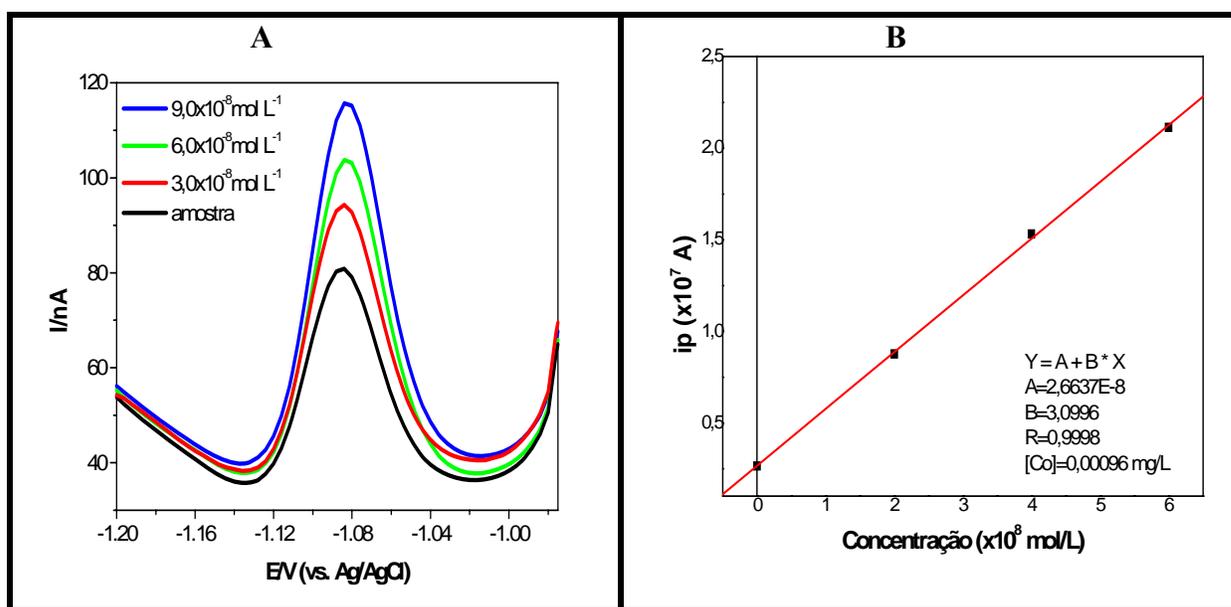


Figura 4.11: (A) Voltamogramas obtidos por VAdR para a determinação do Co (II) no ponto 5 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.11 (A).

Pela Figura 4.11, observa-se uma boa performance analítica dos voltamogramas e uma boa linearidade da curva de adição de padrão, a partir da qual foi possível calcular a concentração do analito de interesse para os pontos de amostragem 1, 2 e 3.

Tabela 4.6: Média e DPR (%) das concentrações de Co (II) nas amostras de água do mar digerida.

Pontos	X (mg.L ⁻¹)	DPR (%)
1	0,0061	ND
2	0,0110	ND
3	0,0066	5,3
4	ND	ND
5	0,0160	ND

ND – não determinado

A Tabela 4.6 apresenta as concentrações médias encontrada para este analito que estão na faixa de 0,0061 a 0,016 mg.L⁻¹, apenas o ponto 4 não foi detectado. Não pode ser feita nenhuma comparação quanto ao limite máximo permitido, pois nem a RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/05 e nem a Organização Mundial de Saúde, fazem referência sobre este metal.

4.3.6 Determinação de Ferro em amostra digerida

O ferro foi também determinado pela técnica VAdR e, como para os outros analitos, foi realizado o processo de otimização das condições experimentais: pH, tempo de pré-concentração e potencial inicial, como mostra a Figura 4.12.

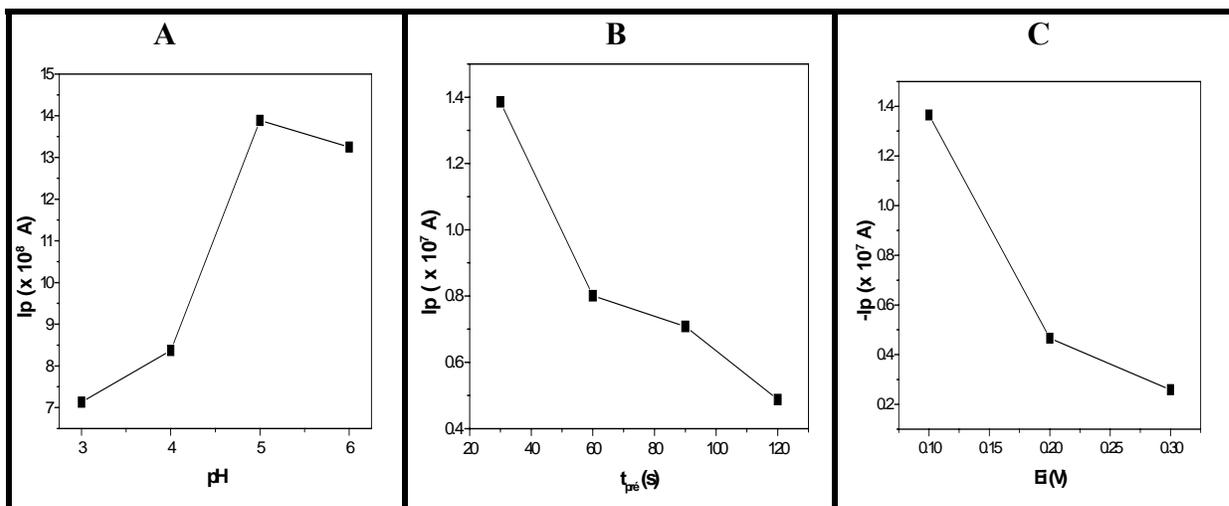


Figura 4.12: Estudo dos parâmetros experimentais sobre a corrente do pico na determinação de ferro em amostra digerida: pH (A); tempo de pré-concentração (B) e potencial inicial (C). $V_{\text{varred}}=20\text{mV/s}$; $\text{sens.}=1\mu\text{A/V}$; $A_{\text{pulso}}=50\text{mV}$.

Nesta determinação o pH foi ajustado para o valor de 5, pela adição de hidróxido de amônio concentrado.

O tempo de 30 segundos foi o escolhido por apresentar a maior corrente de pico, como mostra a Figura 4.12 B, pois à medida em que se aumentava o tempo a corrente começava a diminuir.

A Figura 4.12 C, obtida do estudo de otimização do potencial inicial mostra que, a corrente de pico aumentou para o sentido negativo na região de 0,3 a 0,1 V e o maior valor encontrado foi de 0,1 V. Desta forma, com base nos voltamogramas este foi o valor escolhido para a determinação de ferro em amostra de água do mar digerida.

Após a otimização dos parâmetros, procedeu-se a determinação do analito em amostra de água do mar. Com essas informações, foi possível a obtenção de voltamogramas de excelente resolução e uma curva de adição de padrão com uma boa linearidade, entre a concentração e a corrente de pico, com um coeficiente de correlação de 0,9970, como mostra a Figura 4.13.

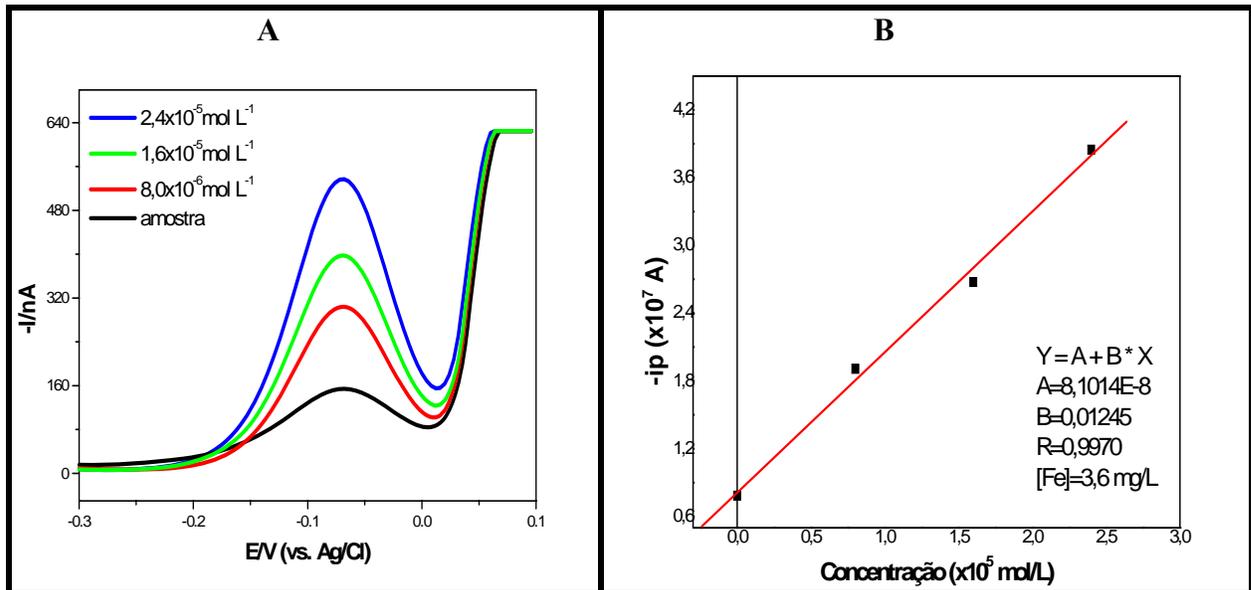


Figura 4.13: (A) Voltamogramas obtidos por VAdR para a determinação do Fe (II) no ponto 2 com as adições de padrão e (B) curva de adição de padrão referente à Figura 4.13 (A).

A partir dos dados obtidos na Figura 4.13, pode-se determinar o analito para os outros pontos de amostragem 1, 3, 4 e 5, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.7, juntamente com os valores do DPR.

Tabela 4.7: Média (X) e DPR (%) das concentrações de Fe (II) nas amostras de água do mar digerida.

Pontos	X (mg.L^{-1})	DPR (%)
1	7,2	1,7
2	3,4	3,0
3	3,7	3,0
4	3,3	3,6
5	6,4	6,0

Com base nos dados da Tabela 4.7 observa-se que as concentrações médias obtidas encontram-se na faixa de 3,3 a 7,2 mg.L⁻¹, não sendo possível fazer qualquer correlação, pois a RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/05 (CONAMA, 2005). O desvio padrão relativo para três replicatas é mostrado na Tabela 7, esta na faixa de 1,7 a 6,0% que é considerado baixo.

A maioria dos valores encontrados para os metais analisados estão dentro dos limites de controle, exceto todos os pontos analisados para o metal cobre e no ponto 2 para o metal níquel, apesar disto, não se pode afirmar que a área de estudo apresenta contaminação por estes metais. Os resultados mostram apenas indícios de contaminação que sugerem um estudo mais detalhado na área, com vistas a um diagnóstico mais preciso de forma a identificar a origem dos desvios observados neste estudo. Para isto seria necessário a análise de outras matrizes que são importantes para estudos de correlação que apresentam relevância do ponto de vista ambiental e toxicológico, tais como: sedimento, solo, vegetação, peixes e corpo d'água. Essa investigação teria como objetivo diagnosticar se há indícios de contaminação ou trata-se de uma característica natural da região.

4.4 Resultados da Validação

A Tabela 4.8 mostra os valores das porcentagens de recuperação da amostra certificada para cada metal. Estas medidas foram feitas nas condições otimizadas da amostra, inclusive pH.

Tabela 4.8: Teste de recuperação

Metal	Valor adicionado (mg.L⁻¹)	Valor encontrado (mg.L⁻¹) VR	Recuperação (%)
Zn	0,40	0,36	90,0
Cu	3,0	2,8	93,3
Pb	3,0	3,1	103,3
Ni	3,0	2,9	97,0
Co	3,0	2,6	87,0
Fe	4,0	3,7	92,5

Os resultados obtidos mostram uma faixa de recuperação considerada excelente levando em conta que a maioria dos procedimentos analíticos de validação adotam como aceitável a faixa entre 70 a 120%.

A Tabela 4.9 mostra os limites de detecção para cada metal analisado, na amostra de água do mar.

Tabela 4.9: Limite de detecção dos metais analisados por VR.

Metal	LD (mg.L⁻¹)
Zn	2,0 x 10 ⁻⁶
Cu	3,3 x 10 ⁻⁷
Pb	4,3 x 10 ⁻⁹
Ni	2,4 x 10 ⁻⁹
Co	6,5 x 10 ⁻⁹
Fe	8,5 x 10 ⁻⁶

5. CONCLUSÕES

O presente estudo apresenta uma avaliação de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar de superfície na Bahia de São Marcos. As conclusões são apresentadas a seguir:

1- A Voltametria junto com o método de adição padrão, é certamente uma técnica analítica válida, por se seletiva e ter uma boa sensibilidade. A digestão nítrico-perclórica utilizada para a determinação de cobre, chumbo, níquel, cobalto e ferro, apresentou-se adequada. Portanto o procedimento proposto é certamente apropriado para determinações de metais pesados em água do mar;

2- Não foi possível uma comparação entre os pré-tratamento de amostra “in natura”, acidificada e digerida, pois na amostra in natura somente o zinco pode ser determinado. Na amostra acidificada não pode ser determinado nenhum metal e na amostra digerida que foi o procedimento escolhido, pode-se determinar os metais cobre, chumbo, zinco, níquel, cobalto e ferro;

3- Os resultados encontrados na determinação do zinco na amostra “in natura” nos pontos determinados estão dentro do valor permitido pela RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/05;

4- Na amostra digerida observou-se os seguintes resultados:

√ os valores de cobre estão todos acima do valor máximo permitido pela legislação, demonstrando que existe a biodisponibilidade deste contaminante neste ambiente;

√ os valores de chumbo encontram-se abaixo do valor máximo permitido pela legislação; com relação ao níquel somente o ponto 2, com concentração $0,0877 \text{ mg.L}^{-1}$, encontra-se um pouco acima do valor máximo permitido;

√ os valores das concentrações de cobalto nos pontos estabelecidos encontram-se na faixa de 0,0061 a 0,016 mg.L⁻¹, sendo que no ponto 4 não foi detectado, sugerindo que ele esteja abaixo do limite de detecção da técnica. Não pode ser feita nenhuma comparação quanto ao limite máximo permitido, pois a RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/05, não faz referência sobre este metal;

√ as concentrações do ferro (II), determinados nos pontos estabelecidos em água do mar digerida, estão no intervalo de 3,3 a 7,2 mg.L⁻¹. Não foi possível fazer nenhuma correlação, pois a RESOLUÇÃO CONAMA N° 357/05, não faz referência sobre este metal;

5- Os procedimentos otimizados foram avaliados, estatisticamente, quanto a precisão (reprodutibilidade) e teste de recuperação em amostra certificada. A variação dos resultados obtidos, indicam que o procedimento é muito bom: (a) Precisão: Zn: 3,2 a 9,1% ; Cu: 1,7 a 7,8% ; Pb: 1,3 a 6,0% ; Ni: 3,0 a 5,5% ; Co: 0 a 5,3% e Fe: 1,7 a 6,0%; (b) Teste de recuperação: Zn: 90% ; Cu: 93,3%; Pb: 103,3% ; Ni: 97% ; Co: 87,0% e Fe: 92,5%;

6- Os limites de detecção encontrados para os metais zinco e o ferro foram na ordem de 10⁻⁶ mol.L⁻¹, para o cobre na ordem de 10⁻⁷ mol.L⁻¹, enquanto para o chumbo, o níquel, e o cobalto foi na ordem de 10⁻⁹ mol.L⁻¹. Estes valores foram concordantes com os encontrados nas amostras de água do mar para cada metal analisado;

7- A Baía de São Marcos, na condição de ecossistema de extrema importância econômica e ecológica, no que tange a parâmetros físico-químicos, encontra-se em condições de normalidade;

8- Levando-se em conta que no estudo atual foi realizada apenas uma amostragem pontual, e analisado apenas um tipo de matriz que compõe o cenário ambiental, recomenda-se que os estudos futuros levem em conta a sazonalidade, periodicidade e amostragem mais representativa, para que sejam obtidos resultados mais complementares;

REFERÊNCIAS

- ADELOJU, S.B e BOND, A. M. **Assesment of Diferential Pulse Adsorption Voltammetry for the simultaneous determination of nickel and cobalt in Biological Materials.** *Anal. Chim. Acta*, 164, 181-194, 1984.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment.** New York: Springer-Verlag, 533p, 1986.
- ALCÂNTARA, E. H. e SANTOS, M. C. **Mapeamento de áreas de sensibilidade ambiental ao derrame de óleo na região portuária do Itaqui, São Luís – MA – Brasil.** Anais XII Simpósio Brasileiro de sensoriamento remoto, Goiânia, Brasil, INPE, p. 3605-3617, 16-21 de abril de 2005.
- ALEIXO, L. M.; **Voltametria: conceitos e técnicas.** Disponível em: <www.chemkeys.com>. Acesso em: 09 de novembro de 2006.
- ALEIXO, L. M.; SITTON, M.; RIBEIRO, F. A. L. **Estudo Polarográfico sobre a determinação de Fe (III) utilizando-se a técnica da polarografia se pulso diferencial.** *Química Nova*, vol. 24, nº 6, 790-794, 2001.
- ALVES, A.N.L., **"Monitoração biológica na exposição ocupacional ao cobalto, aspectos toxicológicos e analíticos associado a um sistema de qualidade"**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Área de Toxicologia e Análises Toxicológicas, São Paulo, 1999.

- AMBIENTE BRASIL. **Metais pesados**. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/artigos/metais.html>>. Acesso em: 19 de maio de 2007.
- ANASTAS, P. T.; Kirchoff, M. M.; **Origins, current status and future challenges of green chemistry**. *Acc. Chem. Res.*, 35, 686, 2002.
- BARD, A. J.; ZOSKI, C. G., **Voltammetric Retrospective**, *Anal. Chem.*, 72, 364 A, 2002.
- BENTO, F. R. **Utilização de Técnicas Eletroanalíticas para a determinação de Cu, Cr e As em madeira de eucalipto preservada com produtos hidrossolúveis**. Universidade Federal do Paraná, Dissertação de Mestrado, 2004.
- BRAYNER, F. M. M. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana**. São Carlos. 103p. Tese (Doutorado) – Escola de engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 1998.
- CAMPOS, M. L. A. M.; Brendo, Anderson e Viel, Fabíola C.; **Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle de contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais**. *Quim. Nova*, 25, nº 5, 808, 2002.
- CETESB. **Variáveis de qualidade das águas**. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#cobre>>. Acesso em: 14 de setembro de 2006.
- COSTA, R. C. C. e A. N. Araújo. **Determinação de baixas concentrações de cobre em águas naturais por Espectrofotometria de Absorção Atômica em chama usando um sistema SAI com uma coluna Poli(etilenimina)**. *Química Nova*, Vol. 24, Nº. 5, 588-591, 2001.

- EGREJA FILHO, F.B. **Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano.** Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 176p, 1993.
- ENSAFI, A. A. e Zarei, K. **Simultaneous determination of trace amounts of cadmium, nickel and cobalt in water samples by adsorptive voltammetry using ammonium 2-amino-cyclopentene dithiocarboxylate as a chelating agent.** Talanta 52 , nº 3, 435-440, 2000.
- ESPÍRITO SANTO, J. M.(Org.). **São Luís: uma leitura da cidade.** Prefeitura de São Luís/Instituto de Pesquisa e planificação da Cidade. São Luís: Instituto da Cidade, 2006.
- FISCHER, E., Constant M.G. v. d. Berg. **Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate.** Analytica Chimica Acta 385, 273–280, 1999.
- GHONEIM, M. M.; HASSANEIN, A. M.; HAMMAM, E.; BELTAGI, A. M. **Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode.** Fresenius's J. Anal. Chem. v. 367 p. 378-383. 2000.
- GREANPEACE. **Metais tóxicos.** Disponível em:<http://www.greanpeace.org.br/toxicos/?conteudo_id=818&sub_campanha=0img=1>. Acesso em: 08 de novembro de 2006.
- GUNB, J., P. Salaˆun, C. M.G. v. d. Berg. **Advantages of using a mercury coated, micro-wire, electrode in adsorptive cathodic stripping voltammetry.** Analytica Chimica Acta 571, 86–92, 2006.
- GUYTON, A.C., **"Fisiologia Humana"**, Guanabara Koogan, ed. 6, pp. 564, Rio de Janeiro, 1988.

HOUSSAY, B. A. **Fisiologia Humana**. 4ª ed. Buenos Aires, El Ateneo, 1.318 p. il, 1969.

HUDSON, R. J. M. **Which aqueous species control the rates of trace metal uptake by aquatic biota? Observations and predictions of non-equilibrium effects**. *Sci Total Environ.* 219, 95, 1998.

ILIADOU, E. N., S. T. Girousi, U. Dietze, M. Otto, A. N. Voulgaropoulos e C. G. Papadopoulos, **Simultaneous Determination of Nickel, Cobalt, Cadmium, Lead and Copper by Adsorptive Voltammetry Using 1-Phenylpropane-1-Pentylsulfonylhydrazone-2-Oxime as a Chelating Agent** *The Analyst*, vol. 122, 597-600, June 1997.

International Union of Pure and Applied Chemistry, *Spectrochim. Acta* 33B, 241–245, 1978.

KUNZ, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N.; **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Quim. Nova*, Vol.25, 78, 2002.

MAIA C. B., A. C. M. ALMEIDA & F. R. MOREIRA. **Avaliação do Teor de Chumbo em Mexilhões da Espécie *Perna perna* na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro**. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 1, n. 2, 195-198, 2006.

MARQUES, A. L. B.; CHIERICE, G. O. **Trace Nickel Determination with phenyldithiocarbamate in Sea Water, by Adsorptive Stripping Voltammetry**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 04: 1, 17-19, 1993.

MELLO, L. C.; CLAUDINO, A.; RIZZATTI, I.; BORTOLUZZ, 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*. Vol. 16, nº 3a. São Paulo May/June 2005.

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

MILLER, J.C., MILLER, J.N., **Statistics for Analytical Chemistry**, Ellis Horwood Limited Publ., Chichester, pp. 96–100, chapter 4, 1984.

MOCHEL, Flávia Rebelo, *et al.* **Zoneamento Costeiro do Estado do Maranhão**. Relatório Final. 252 fl. São Luís, 2003.

PANELI, M. G.; Voulgaropoulos, A. N.; **Determinação Simultânea de Cobalto e Níquel**. Fresenius'-J.Anal.Chem., 348, 837, 1994.

POLUIÇÃO À MESA. **Deficiência dos Minerais**: Disponível em: <<http://www.beijaflor.online.pt/19/metais>> , Acesso em 03 de abril de 2007.

POVINELLI, J. **Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias**. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1987.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 357 de 25 de março de 2005.

RODRIGUES, E. M. S; FRAGA, I. C. S. **Implementação de métodos para a determinação e metais por voltametria e sua aplicação em efluentes líquidos**, Série Anais IX JIC, 2001.

RODRIGUES, L. N. C. **Análise de Cefaclor em formulações farmacêuticas e urina humana através de polarografia de pulso diferencial e voltametria de redissolução catódica**. Dissertação – Instituto de Química de Araraquara – Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 1998.

ROEKENS, Z. K.; GRIELI, V. R. **Analysis of Rain Water by Differential Pulse Stripping Voltammetry in Nitric Acid Medium.** Acta, 204,179-187, 1988.

SKURIHIN, I. M. **Methods of Analysis for Toxic Elements in Food Products. 1.Mineralization Methods to determine heavy metal and arsenic According to the URSS Standart.** Journal Association of Analytical Chemistry, v. 72, p294, 1989.

SOUZA, D. de, MACHADO, S. A. S. e AVACA, L. A., **Voltametria de onda quadrada.Primeira parte: aspectos teóricos.** Quim. Nova, Vol. 26, nº. 1, 81-89, 2003.

SPANO, N. A.; PANZANELLI, P. C.; PIU, M. I.; PILO, G.; SANNA, R. ;SEEBER, A. ;TAPPARO, **Anodic stripping voltammetric determination of traces and ultratraces of thallium at a graphite microelectrode: Method development and application to environmental waters.** Analytica Chimica Acta 553, 201–207, 2005.

Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Edition, 1998.

STAHL, R. G. J.; **The Genetic Toxicology of Organic Compounds in Natural Water and Wastewater, Ecotoxicology and Environmental Safety:** New York, 1991.

STUMM, W.; Morgan, J. J. **Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural waters.** Nova Iorque. John Wiley & Sons, 3ed., 1996.

TONIETTO, A. E. **Especiação química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Irai, efeitos da Matéria Orgânica e interação com Microalgas.** Tese de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2006.

UNDERWOOD, E. J.: **Trace Elements in Human and Animal Nutrition,** 4th ed. Academic Press. Inc., New York, 1977.

-
- VAN LEEUWEN, H. P. V.; Town, R. M.; Buffle, J.; Cleven, R. F. M. J.; Davison, W.; Puy, J.; Riemsdijk, W. H. V.; Sigg, L. **Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems.** Environ. Sci. Technol., 39, 8545, 2005.
- VEGA, M.; Pardo, R.; Barrado, E.; Debán, L. **Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis.** Water Res., 32, 3581, 1998.
- VELASQUEZ, I. B.; Jacinto, G. S.; Valera, F. S. **The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila bay, Philippines.** Marine pollution Bulletin., 45, 210, 2002.
- VITABRASILNET. **Zinc quelado.** Disponível em: <<http://www.vitabrasilnet.com.br/zinco.htm>>. Acesso em : 14 de abril de 2007.
- VUKOMANOVIC, D. V.; Page, J. A.; vanLoon, G. W.; **Simultaneous determinations of nickel and cobalt: a review.** Anal.Chem., 68, 829, 1996.
- ZHOU, L. J.; YU, J. M.; LI, H. M.; BI, S. W.; ZHOU, Q. Z.;ZHANG, S. F.; **Determinação Simultânea de Cobalto e Níquel.** Fenxi Huaxue, 23, 685; apud Anal. Abstracts, 1995.
- WIDDOWS, J.; Donkin, P. **Em The Mussel Mytilus: Ecology, Physiology, Genetics and Culture;** Gosling E., ed.; Elsevier: Amsterdam, cap. 8, 1992,.
- WITTERS, H. E. **Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems.** Ecotoxicol. Environ. Safety., 41, 90, 1998.
- WIKIPEDIA, **Chumbo.** Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/chumbo>>. Acesso em 12 de maio de 2007.

ANEXO