

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

EVERALDO PEDROSA NAHIRNY

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO
MAR DA BAÍA DA BABITONGA, SÃO FRANCISCO DO SUL-SC**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2017

EVERALDO PEDROSA NAHIRNY

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR
DA BAÍA DA BABITONGA, SÃO FRANCISCO DO SUL-SC**

Trabalho de conclusão de curso do Curso Bacharelado em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de Bacharel.

Orientadora: Profa. Dra. Erika Pereira Felix.

CURITIBA

2017

EVERALDO PEDROSA NAHIRNY

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR
DA BAÍA DA BABITONGA, SÃO FRANCISCO DO SUL-SC**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini
Universidade Federal do Paraná

Membro 2 – Dra. Jossy Karla Brasil Bernardelli
Programa de pós-graduação em Química (UTFPR)

Orientadora – Profa. Dra. Erika Pereira Felix
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 20 de fevereiro de 2017.

RESUMO

NAHIRNY, Everaldo P. Determinação de metais em amostras de água do mar da baía da Babitonga (São Francisco do Sul-SC). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental), Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

A Baía da Babitonga é um estuário que possui conexão direta com o oceano. É a maior baía navegável de Santa Catarina e conta com o porto de São Francisco do Sul. A baía apresenta potenciais plumas de emissão de contaminantes, tais como esgotos domésticos e efluentes industriais. Tendo em vista a possível emissão de elementos químicos potencialmente tóxicos, faz-se necessária uma análise quantitativa dessas espécies. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi determinar as concentrações de chumbo, cádmio, cobre e zinco em amostras de água da Baía da Babitonga. As amostras foram obtidas de coletas efetuadas nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, em três diferentes pontos da baía, sendo que em cada ponto de amostragem foram medidos os parâmetros físico-químicos que indicara que a Baía possui características homogêneas dentro de sua extensão. Foi desenvolvido um estudo para otimizar o método para determinação dos metais na água no mar, envolvendo uma etapa de digestão das amostras em um reator fotoquímico, na qual o melhor tempo de digestão foi de 9 min e um estudo para determinar as melhores condições instrumentais para que os metais fossem quantificados por voltametria de redissolução anódica. O método voltamétrico foi otimizado, sendo que o tempo de pré-concentração de 300s foi o suficiente para detectar os analitos na ordem de nmol L^{-1} , apresentando uma faixa linear de trabalho entre 0,1 e $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para o Cu e Pb, enquanto para o Zn e o Cd foi de 0,1 e $11 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto devido a um defeito no equipamento, a quantificação dos analitos nas amostras não foi possível.

Palavras chave: Baía da Babitonga. Voltametria. Metais.

ABSTRACT

NAHIRNY, Everaldo P. Determination of metals in seawater samples from Babitonga Bay (São Francisco do Sul-SC). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental), Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Babitonga Bay is an estuary that has a direct connection to the ocean. It is the largest navigable bay in Santa Catarina and has the port of São Francisco do Sul. The bay has potential plumes for the emission of contaminants, such as domestic sewage and industrial effluents. Considering the possible emission of potentially toxic chemicals, a quantitative analysis of these species is necessary. In this context, the objective of this study was to determine the concentrations of lead, cadmium, copper and zinc in water samples from Babitonga Bay. The samples were collected from January, February and March 2014, at three different points in the bay. At each sampling point, the physical-chemical parameters were measured, indicating that the Bay has homogeneous characteristics within its range extension. It was developed a study to optimize the method for the metal determination involving a step of digestion in a photochemical reactor, in which the best digestion time was 9 min, and a study to determine the best instrumental conditions for metals determination by anodic stripping voltammetry. The voltammetric method was optimized, and the preconcentration time of 300s was sufficient to detect the analytes in the order of nmol L^{-1} , presenting a linear working range between 0.1 and $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for Cu and Pb, while for Zn and Cd it was 0.1 and $11 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. However due to a bug in the equipment, the samples analysis was not possible.

Keywords: Babitonga Bay. Voltammetry. Metals.

LISTA DE ABREVIATURAS, ACRONIMOS E SIGLAS

ANA	Agencia Nacional das águas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DAQBi	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
FATMA	Fundação de Amparo à Tecnologia e Meio Ambiente
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
p.	Página
SC	Estado de Santa Catarina
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
v.	Volume
VRA	Voltametria de redissolução anódica
VRC	Voltametria de redissolução catódica
OMS	Organização Mundial da Saúde

LISTA DE SÍMBOLOS

-SH	Grupo sulfidríla
%	Percentual
% (v/v)	Percentual volumétrico
°C	Graus Celsius
µm	Micrometro
C	Carbono
Ca ²⁺	Cálcio bivalente
CdS	Sulfeto de cádmio
CO	Monóxido de carbono
Cu ²⁺	Cobre bivalente
Cu	Cobre
CuFeS ₂	Sulfato de cobre e ferro
CuS	Sulfeto de cobre
FeO	Óxido de ferro (II)
g	Gramma
g cm ⁻³	Gramma por centímetro cubico
Hg	Mercúrio
HNO ₃	Ácido nítrico
km ²	Kilometro quadrado
m	Metro
m ²	Metro quadrado
mg kg ⁻¹	Miligramma por kilogramma
mg L ⁻¹	Miligramma por litro
mol L ⁻¹	Mol por litro
NE	Nordeste
NW	Noroeste
O ₂	Oxigênio
Pb	Chumbo
Pb ²⁺	Chumbo bivalente
PbO	Oxido de chumbo
PbS	Sulfeto de chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
SO ₂	Dióxido de enxofre
SE	Sudeste
SW	Sudoeste
Zn	Zinco
ZnO	Oxido de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. JUSTIFICATIVA.....	10
3. OBJETIVOS	11
3.1. OBJETIVO GERAL.....	11
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
4.1. METAIS.....	12
4.1.1. Chumbo.....	12
4.1.2. Cádmio.....	14
4.1.3. Cobre.....	15
4.1.4. Zinco.....	16
4.2. ÁGUA DO MAR.....	17
4.2.1. Baía da Babitonga.....	18
4.3. VOLTAMETRIA	19
4.3.1. Voltametrias de redissolução	22
4.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	24
5. MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1. LIMPEZA DOS MATERIAIS	26
5.2. PREPARO DE SOLUÇÕES.....	26
5.3. COLETA DAS AMOSTRAS.....	26
5.4. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	28
5.5. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	28
5.5.1. Digestão Das Amostras.....	28
5.5.2. Medidas de Fluorescência Molecular	29
5.6. ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS	29

5.6.1. Atribuição dos sinais	29
5.6.2. Avaliação do tempo de pré-concentração	30
5.6.3. Avaliação do efeito da concentração	30
5.6.1. Teste de linearidade e curva analítica.....	31
5.6.2. Aplicabilidade do procedimento	31
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	32
6.2. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS	33
6.3. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS.....	35
6.3.1. Atribuição dos sinais	35
6.3.2. Avaliação do tempo de pré-concentração	39
6.3.1. Efeito da concentração.....	41
6.3.2. Teste de linearidade e curva analítica.....	43
6.3.3. Aplicabilidade do procedimento	44
7. CONCLUSÃO	46
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

Os mares e oceanos ocupam 71% da superfície do planeta Terra e contem cerca de 97% da sua água. Devido a sua imensidão e grande biodiversidade, os oceanos recebem especial atenção, tanto do ponto de vista econômico, quanto científico (RUBENS E IEDA, 1998; BAIRD E CANN, 2011; MANAHAN, 2013).

Ecosistemas costeiros apresentam alta capacidade para produção de biomassa e possuem grande importância ecológica, que envolve diversos fatores químicos, físicos e biológicos. Devido a disponibilidade de nutrientes e condições favoráveis a reprodução, essas regiões apresentam uma ampla gama de organismos que são sensíveis as alterações ocasionadas pelas atividades antrópicas (SOUZA, 2013).

Os “metais pesados” são importantes contaminantes de origem antrópica em ambientes marinhos e representam uma ameaça para vários seres vivos, devido a sua capacidade de bioacumulação. Embora usual, o termo “metal pesado” não é recomendado pela IUPAC, pois este se refere apenas ao elemento puro, que possui características próprias, não incluindo os seus compostos. Entretanto, essa nomenclatura ainda é muito utilizada para se referir a metais que apresentam elevada toxicidade, ou a aqueles que possuem densidade maior que 5 g cm^3 , mesmo que os seus efeitos tóxicos não tenham, necessariamente, relação com a sua densidade (DUFFUS, 2002).

A introdução de metais nos oceanos pode ocorrer por processos naturais, como por exemplo a deposição atmosférica e intemperismo de rochas, ou por fontes de origem antrópica, tais como atividades industriais e urbanização em regiões costeiras (JIANG *et al.*, 2014). Os metais são espécies persistentes que vem sendo acumuladas continuamente, contaminando água, solo, sedimento e ar (LOCATELLI E TORSI, 2000; 2001).

A toxicidade e a mobilidade de metais no ambiente dependem da sua forma química, de modo que alterações nas condições ambientais, tais como acidificação, mudanças nos potenciais redox ou nas concentrações de ligantes orgânicos ou inorgânicos, podem causar a mobilização dos metais da fase sólida para a fase líquida, favorecendo assim uma possível contaminação aos organismos vivos presentes no meio (DEFOREST, BRIX E ADAMS, 2007; SPIRO E STIGLIANI, 2009; NASER, 2013). A Baía da Babitonga é um estuário que possui conexão direta com o oceano; é composta pelos rios Cachoeira, Cubatão, Parati Mirim e Palmital; é formada por um canal na direção nordeste/sudoeste (NE/SW), com aproximadamente 3,8 km de largura; e dois eixos no sentido de sudeste/noroeste (SE/NW), com

largura aproximada de 1,5 km (VIEIRA *et al.*, 2008). É a maior baía navegável do estado de SC e em sua volta encontram-se os municípios de: Joinville, que possui o maior polo industrial da região; São Francisco do Sul, que dispõe do porto de São Francisco, que conta com cargueiros de grãos, produtos químicos, celulose, produtos siderúrgicos, fertilizantes, entre outros; Itapoá, Garuva e Araquari, que são regiões turísticas e onde se desenvolvem atividades pesqueiras. As margens da baía são compostas por praias arenosas, mangues e áreas rochosas e também possuem um grande aporte fluvial. O porto de São Francisco do Sul é o quinto maior do Brasil, e é essencialmente de exportação, onde são movimentadas aproximadamente 5,4 milhões de toneladas de produtos ao ano (PREFEITURA DE SÃO FRANCISCO DO SUL, 2015; CREMER E SIMOES-LOPES, 2008).

As fontes de emissão de contaminantes na Baía da Babitonga são esgotos domésticos, efluentes industriais, agrotóxicos e fertilizantes agrícolas, além da disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos (FATMA, 2003). Tendo em vista a possível emissão de elementos químicos potencialmente tóxicos, faz-se necessária uma análise quantitativa dessas espécies. Neste sentido, o estudo de metais traço requer métodos analíticos com elevada sensibilidade, como por exemplo a espectrometria de emissão atômica, espectrometria de massas e a voltametria (MARTÍN-ESTEBAN *et al.*, 1999; SANTOS-ECHEANDÍA, 2011; BILLER E BRULAND, 2012).

Dentre as técnicas mais utilizadas para a determinação de metais está a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS); porém, é comum que a amostra necessite de etapas de pré-tratamento, que podem inviabilizar a análise dependendo da complexidade e dos custos envolvidos, como por exemplo o uso de resinas de troca iônica para eliminar o efeito de interferentes e pré-concentrar as amostras (WANG *et al.*, 1999; RAHMI *et al.*, 2007; BILLER E BRULAND, 2012). Neste contexto, a voltametria vem ganhando destaque, uma vez que as etapas de tratamento das amostras são mais simples, além de ser muito utilizada devido a sua sensibilidade, seletividade, capacidade de determinar mais de uma espécie simultaneamente e baixo custo, quando comparada as técnicas espectroscópicas. Além disso, é possível fazer análises em matrizes complexas, como por exemplo a água do mar, sem grandes interferências, quando comparado aos métodos espectroscópicos (LOCATELLI E TORSI, 2000).

2. JUSTIFICATIVA

Os oceanos são fontes importantes de biodiversidade, produção de biomassa, oxigênio e outros fatores que influenciam na saúde humana. Manter sua qualidade é imprescindível para manutenção do ecossistema terrestre (MOURA *et al.*, 2011).

Anualmente, vários compostos são emitidos para o ambiente e quando despejados em rios, eles acabam atingindo os oceanos. Conseqüentemente, a qualidade da água e a biodiversidade vêm sendo comprometidas, o que é preocupante considerando que em cidades costeiras, os oceanos são importantes fontes de alimentos para a população, fornecendo proteínas, vitaminas, minerais e ácidos graxos. Alguns elementos tóxicos, como por exemplo os metais, podem ser bioacumulados nos organismos que servirão de alimento para os demais, podendo oferecer riscos à saúde de seus consumidores. Assim, as populações costeiras são as mais vulneráveis às condições dos oceanos (FRANCO E DRUCK, 1998; DEWAILLY E KNAP, 2006; MOURA *et al.*, 2011).

Na Baía da Babitonga a atividade pesqueira consiste na principal fonte de renda de várias famílias locais, sendo que os peixes geralmente são vendidos para restaurantes, turistas e demais habitantes da região (PINHEIRO E CREMER, 2003). Entretanto, próximo a Baía encontram-se cidades cujas atividades passaram a oferecer riscos ambientais, tornando-se motivo de preocupação para os órgãos ambientais (DEMORI, 2008). Sendo assim, são necessários estudos nessa região, a fim de entender melhor as relações entre as concentrações de poluentes em diferentes matrizes, tais como a água, o sedimento e os organismos que povoam esse habitat, como por exemplo as ostras.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Determinar as concentrações de zinco, cobre, chumbo e cádmio em amostras de água do mar da Baía da Babitonga, utilizando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Otimizar os parâmetros operacionais da técnica voltamétrica para determinação dos metais.

Determinar o melhor tempo de digestão fotoquímica das amostras.

Quantificar os metais presentes nas amostras antes e depois da digestão em reator fotoquímico ativado por micro-ondas.

Avaliar o efeito da matéria orgânica na quantificação dos metais.

Correlacionar as concentrações das espécies estudadas com os parâmetros físico-químicos da água do mar (pH, salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos).

Comparar as concentrações dos metais com limites estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. METAIS

Os metais correspondem a uma classe de elementos tipicamente sólidos a temperatura ambiente (com exceção do mercúrio, que é líquido), dúcteis, maleáveis, bons condutores elétricos e podem ser misturados em proporções diferentes para formar ligas com propriedades distintas (SHRIVER *et al.*, 2008). No ambiente, são liberados naturalmente pelas rochas através do intemperismo e atividades vulcânicas ou por ações antrópicas, como por exemplo mineração e fundição, uso de pesticidas e processos de combustão. Em sistemas biológicos, alguns metais apresentam papel fundamental, porém o excesso desses elementos pode acarretar em efeitos adversos aos organismos (OGA, CAMARGO E BATISTUZZO, 2008; BAIRD E CANN, 2011).

A disponibilidade e a toxicidade dos metais dependem de suas formas químicas, que estão relacionadas com parâmetros físico-químicos do meio, tais como: pH, dureza, alcalinidade, força iônica e quantidade de carbono orgânico dissolvido. Em regiões afetadas pela chuva ácida, por exemplo, o pH tende a ser menor, aumentando a solubilidade das espécies metálicas presentes no meio, tornando-as disponíveis (BAIRD E CANN, 2011).

Com exceção do mercúrio, os “metais pesados” não são tóxicos nas suas formas condensadas. Porém eles são tóxicos nas formas iônicas ou quando ligados a cadeias carbônicas curtas. Sua toxicidade deve-se a afinidade dos cátions pelo enxofre dos grupos sulfidríla, -SH, que estão presentes em várias proteínas que controlam a velocidade de reações metabólicas importantes ao organismo (SPIRO E STIGLIANI, 2009; BAIRD E CANN, 2011).

Muitos organismos aquáticos bioconcentram espécies metálicas e, ao longo de sua vida armazenam esses contaminantes em seu organismo, conseqüentemente as concentrações dos metais são superiores às do meio em que ele vive (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008). No caso do mercúrio, pode ocorrer também a biomagnificação do contaminante em vários níveis tróficos (BAIRD E CANN, 2011).

4.1.1. Chumbo

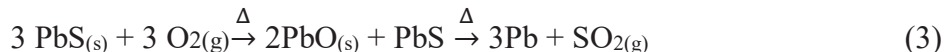
O chumbo é o quinto elemento do grupo 14, sendo encontrado nos estados de oxidação +2 e +4. É um metal resistente a corrosão, com elevada densidade ($11,34 \text{ g cm}^{-3}$), coloração cinza azulada e vem sendo usado a pelo menos 5000 anos. Inicialmente era muito utilizado

como material de construção, em tintas, em tubulações de água e em utensílios domésticos. Porém o seu uso vem sendo limitado, com aplicações industriais, em chapas de isolamento acústico, recipientes para conter materiais radioativos e em algumas ligas metálicas, como a solda por exemplo (SMITH, 1998).

A partir da galena, PbS, um mineral preto, brilhante e denso, o chumbo pode ser extraído. O principal método consiste no aquecimento do minério na presença de ar para promover a formação do óxido de chumbo (PbO), seguida da redução com coque, conforme equações 1 e 2 (ATKINS E JONES, 2012).



No segundo método, o PbS é parcialmente oxidado na presença de ar e, após um determinado tempo, o fornecimento de ar é interrompido, de modo que ocorre a auto-redução da mistura, de acordo com a equação 3.



Entre os metais tóxicos presentes no ambiente, o chumbo é o mais difundido. (SPIRO E STIGLIANI, 2009) A emissão de chumbo pode ocorrer naturalmente, por emissões vulcânicas e intemperismo geoquímico; ou por influência antrópica, sendo que as maiores fontes são decorrentes da mineração, da fundição e do refino do metal (OMS, 1977; 1989).

O chumbo elementar não é um problema grave para vários organismos, entretanto passa a ser nocivo na sua forma iônica. O íon mais comum é o Pb (II), presente em espécies como PbS e PbO. O chumbo foi muito utilizado na fabricação de utensílios domésticos, munição de armas, em tintas, revestimentos, baterias, e tubulações de água doméstica das construções mais antigas. Entretanto vem sendo substituído, principalmente nos utensílios em que há contato direto do chumbo com os materiais para uso humano, pois o metal pode ser dissolvido na água em pequenas quantidades, acarretando na contaminação das pessoas (SMITH, 1998, HITES, 2007; SPIRO E STIGLIANI, 2009; BAIRD E CANN, 2011).

O chumbo é introduzido nos seres humanos principalmente através da alimentação e por via respiratória. Intoxicações de chumbo podem provocar danos ao sistema ósseo, sistema nervoso central e sistema endócrino. Em doses pequenas pode causar anemia e problemas renais

(HITES, 2007; OGA, CAMARGO E BATISTUZZO, 2008). A maior parte do chumbo ingerido pelos seres humanos é encontrado na corrente sanguínea e qualquer excesso do metal é depositado nos órgãos e nos ossos. Quando o Pb^{2+} atinge os ossos, ele substitui o Ca^{2+} , onde passa a ser acumulado por décadas, causando doenças como osteoartrite, periodontites (inflamações dos ligamentos entre os dentes e a gengiva) e, em alguns casos, retorna a corrente sanguínea produzindo efeitos tóxicos adicionais (HITES, 2007).

4.1.2. Cádmio

O cádmio, elemento do grupo 12, é um metal de transição relativamente raro, de densidade $8,65 \text{ g cm}^{-3}$. É obtido do mineral *greenokite* (CdS) e como subproduto da extração de outros metais, como zinco, cobre e chumbo, onde é encontrado na forma de óxido, sulfeto ou cloreto (FERNANDES *ET AL.*, 2009; BAIRD E CANN, 2011).

Industrialmente, o cádmio é utilizado na fabricação de ligas metálicas, na estabilização de plásticos polivinílicos, como pigmento amarelo, na produção de baterias de níquel/cádmio, na fabricação de componentes fluorescentes de televisores, etc (MELO *et al.* 2004). Essas aplicações são importantes fontes antrópicas de contaminação. Como fontes naturais destacam-se, entre outras, as atividades vulcânicas e a erosão de rochas presentes no solo. (BAIRD E CANN, 2011).

Devido a sua semelhança com o Zn^{2+} , o Cd^{2+} pode ser absorvido pelas plantas, que ao servirem de alimento para outros seres vivos, representam uma fonte potencial de contaminação para os seres humanos (BAIRD E CANN, 2011). Essa absorção é favorecida com a diminuição do pH do meio; assim, chuvas ácidas podem aumentar a disponibilidade do cádmio nos solos, na água, promovendo a contaminação dos organismos presentes no meio (OGA, CAMARGO E BATISTUZZO, 2008).

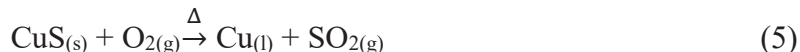
Intoxicações por cádmio podem acarretar em vários efeitos adversos, como danos renais, hepáticos, ósseos, cardiovasculares, hematológicos e genotóxicos. O corpo humano consegue se defender contra exposições crônicas ao cádmio através da metalotioneína, que é uma proteína de massa molar relativamente baixa, porém rica em resíduos de cisteína, que apresentam grupos sulfidrila que possuem grande afinidade pelos íons Cd^{2+} . Entretanto, quando ocorre exposição elevada ao cádmio e a capacidade da metalotioneína é excedida, o metal é estocado no fígado e nos rins, ocasionando disfunções renais e hepáticas, cirrose e em alguns casos pode induzir a formação de câncer (OGA, CAMARGO E BATISTUZZO, 2008; BAIRD E CANN, 2011; IARC, 2012).

4.1.3. Cobre

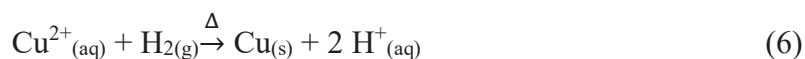
O cobre é um elemento do grupo 11 e é conhecido como metal de cunhagem, junto com a prata e o ouro. É relativamente abundante na crosta terrestre e ocorre em pelo menos 160 minerais diferentes, sendo que os mais abundantes são: calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_5) e a calcocita (Cu_2S). O cobre é pouco reativo e, apesar de raro, pode ser encontrado na forma de pepitas (LEE, 1999; GOONAN, 2009; ATKINS E JONES, 2012).

Industrialmente, devido as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, o cobre é amplamente utilizado na fabricação de ligas metálicas, revestimento de chapas metálicas, na indústria elétrica, de automóveis, na agricultura e etc. (ATKINS E JONES, 2012).

A extração do cobre pode ocorrer pelos métodos pirometalúrgico ou hidrometalúrgico. No pirometalúrgico o mineral é aquecido na presença de ar, formando sulfeto de cobre (Equação 4), o qual é fundido e, pela passagem de ar comprimido, o metal é separado, assim como representado na Equação 5 (ATKINS E JONES, 2012).



No método hidrometalúrgico, é inserido ácido sulfúrico no minério, promovendo a formação de Cu^{2+} , o qual é reduzido posteriormente. O cobre pode ser depositado eletroquimicamente ou utilizando um reagente cujo potencial de redução seja menor que o seu (Equação 6), como por exemplo o hidrogênio (ATKINS E JONES, 2012).



A emissão de cobre no ambiente ocorre naturalmente pela ação de vulcões, incêndios florestais, água do mar e poeira. Porém grande parte da emissão ocorre por meio de ações antrópicas, tais como fundições e incineradores. Quando liberado na atmosfera, o cobre está associado ao material particulado, podendo ser removido da atmosfera pela chuva e quando associado ao material particulado grosso, pode ser removido até mesmo pela ação da gravidade, depositando-se no solo ou na água (OUYANG *et.al.*, 2015; HELALI *et.al.*, 2016).

Nos seres vivos, em pequenas quantidades, o cobre desempenha papel fundamental para o metabolismo, atuando em enzimas, vitaminas e na formação de hemoglobina. Entretanto,

o cobre pode ser bioacumulado e elevadas doses podem gerar efeitos danosos, como por exemplo gosto metálico na boca, vômitos, diarreia, taquicardia, dificuldade para respirar, sangramentos gastrointestinais e, eventualmente, a morte do indivíduo (OMS, 1998; ATKINS E JONES, 2012).

4.1.4. Zinco

O zinco é o primeiro elemento do grupo 12, é um metal branco, brilhante, assim como o cádmio. Seu estado de oxidação é o +2. Possui uma grande variedade de aplicações, sendo utilizado na fabricação de tintas, pesticidas, fertilizantes, equipamentos automotivos, produtos de limpeza pessoal, constituição de ligas metálicas e, por ser um bom agente redutor, é amplamente empregado como metal de sacrifício para proteger outras estruturas contra oxidação (LEE, 1999; OMS, 2011).

Na crosta terrestre, o zinco é encontrado na forma de sulfeto de zinco, em um mineral denominado esfarelita. Na extração do metal, representada pelas Equações 7 e 8, o minério é concentrado por flotação e em seguida o metal é extraído pelo recozimento e fusão com coque (LEE, 1999; ATKINS E JONES, 2012).



O zinco pode ser emitido no ambiente de diversas formas, pela erosão de rochas, mineração e fundição do metal, pelo uso de pesticidas, corrosão de estruturas galvanizadas, entre outros. Na água, no solo e no sedimento, a mobilidade do zinco depende das suas espécies presentes e das características do ambiente, sendo que o pH é um fator determinante na concentração do metal no ambiente. Em meio ácido, o Zn tende a estar na forma iônica aquosa, enquanto em meio básico tende a precipitar na forma de hidróxido de zinco (BAIRD E CANN, 2011; OMS, 2011).

Nos seres humanos, o zinco é um elemento essencial, ocorre em diversas enzimas, na expressão do DNA, metabolismo de lipídeos e carboidratos. Entretanto, uma dosagem elevada pode acarretar em uma série de efeitos nocivos ao organismo, tais como danos renais, vômitos,

diarreia, imunidade reduzida e indução de deficiência de cobre (MAFRA E COZZOLINO, 2004; OMS, 2011).

4.2. ÁGUA DO MAR

Os oceanos apresentam um papel importante nos ciclos biogeoquímicos e influenciam de maneira significativa o ecossistema global, como por exemplo no ciclo do oxigênio, onde os oceanos apresentam uma parcela significativa na renovação do oxigênio; também desempenham um papel fundamental na economia de regiões costeiras, através da pesca, indústria petrolífera, portos e marinas, etc. (RUBENS E IEDA, 1998; LALLY E PARSONS, 2006).

A poluição em zonas costeiras é um problema sério que causa degradação ambiental e ecológica. As concentrações dos poluentes nestas regiões dependem de vários fatores, tais como: clima, densidade populacional, padrões de dispersão dos poluentes, reações que ocorrem no ar, no solo, na água, nos organismos, processos de adsorção, absorção e também transformação dos poluentes em outras substâncias. Em regiões onde a água se encontra em regime turbulento, e de elevados índices pluviométricos, a concentração de poluentes tende a ser menor, devido aos efeitos de diluição e autodepuração. (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008).

Em locais populosos, as taxas de emissão de contaminantes tendem a ser mais elevadas, aumentando os riscos de contaminação da água (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008), o que é preocupante considerando que em meios aquáticos, quando em concentrações elevadas, podem ser acumulados nos organismos, provocando danos e suprimindo seu crescimento (CHAKRABORTY *et al.*, 2013).

Nas últimas décadas, as alterações dos ambientes marinhos causadas por ações antrópicas vêm impactando os processos ecológicos. A poluição desses ecossistemas ocorre principalmente devido a emissão de esgoto através de emissários submarinos, extração de petróleo, atividades portuárias, acidentes náuticos e a também a poluição carregada pelos rios em estuários. Estas alterações provocam impactos que são refletidos nas atividades socioeconômicas e na saúde pública. Assim, verifica-se a necessidade de controle e monitoramento destes ambientes (ZAGATTO E BERTOLETTI, 2008; JAILSON FULGENCIO *et al.*, 2011).

Na legislação brasileira, a resolução do CONAMA 357 de 2005 estipula parâmetros para classificação de corpos de água, considerando níveis de qualidade aceitáveis de acordo

com a sua aplicabilidade. Sendo que os corpos de água classe I são aquelas destinadas a recreação, a proteção de comunidades aquáticas, ao abastecimento para o consumo humano após o tratamento e às atividades de pesca. Em um corpo de água classe I, as concentrações de uma série de espécies químicas não devem ultrapassar os padrões estes, padrões que estão descritos na Tabela 1 (CONAMA, 2005).

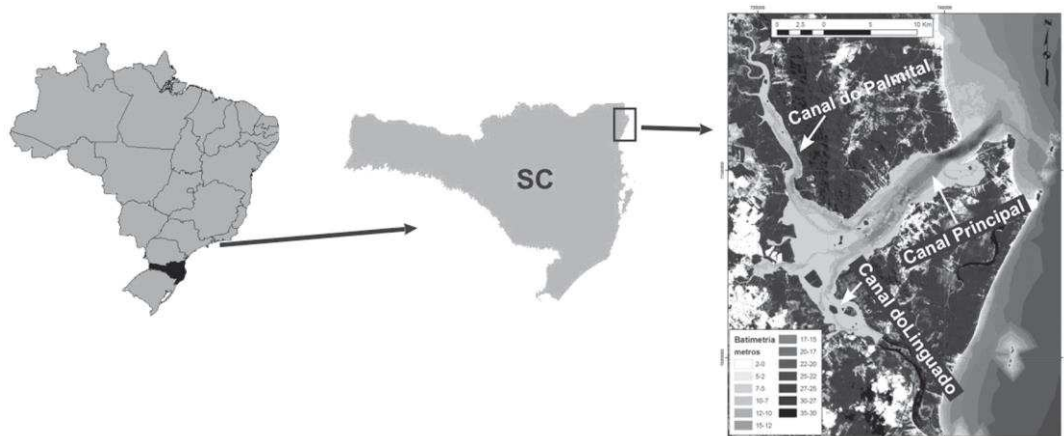
Tabela 1. Concentrações das espécies químicas, em mg L⁻¹, definidos pela resolução CONAMA 357 para um corpo de água salina classe I e para um corpo de água salobra classe I.

Metal	Valor máximo em águas	
	salinas	salobras
Oxigênio dissolvido	>6,0	> 5,0
Cádmio total	0,005	0,005
Chumbo total	0,01	0,01
Cobre dissolvido	0,005	0,005
Cromo total	0,05	0,05
Ferro dissolvido	0,3	0,3
Manganês total	0,1	0,1
Mercúrio total	0,0002	0,0002
Níquel total	0,025	0,025
Prata total	0,005	0,005
Zinco total	0,09	0,09

4.2.1. Baía da Babitonga

A Baía da Babitonga, localizada ao norte do litoral de Santa Catarina, é a maior baía navegável do estado; é um estuário com cerca de 160 km², sua profundidade média é de 6 m possuindo uma conexão direta com o oceano com 1.850 m de largura entre as praias Figueira do Pontal e Capri. Na Baía da Babitonga, Figura 1, estão contidos os estuários dos rios: Cubatão, Cachoeira, Parati Mirim (MAZZER E GONÇALVES, 2012).

Figura 1. Localização da Baía da Babitonga.



Fonte: Mazzer e Gonçalves, 2012.

A bacia hidrográfica do Rio Cubatão do Norte, com cerca de 472 m², é responsável pela maior parte do fornecimento de água doce para a Baía da Babitonga, seguida pelo rio Palmital, que desagua em seu interior. Além destes, existe também a influência de alguns outros rios menores, como o Pirabeiraba e o Araquari (SILVA, 2012).

No seu entorno, estão localizadas as cidades de Araquari, Guaruva, Itapoá, São Francisco do Sul e Joinville. Considerando desde seu período inicial, quando os colonizadores ocuparam a região, em 1851, várias atividades produtivas foram instaladas. Inicialmente sua economia era predominantemente agrícola, porém foi incorporando gradativamente práticas industriais que acarretou em um crescimento desordenado da população (IBAMA, 1998).

A partir do século XX, o desenvolvimento industrial das cidades no entorno da Baía da Babitonga, com grande destaque para Joinville, foi marcado pela criação de diversas empresas no setor metalúrgico, têxtil, galvanoplástico e na produção de PVC, que oferecem grandes riscos ao ambiente caso os seus efluentes não estejam devidamente tratados. Além destas atividades, a região sofre também com a pressão das atividades portuárias, do setor turístico, da pesca, da agricultura e da agropecuária (DEMORI, 2008).

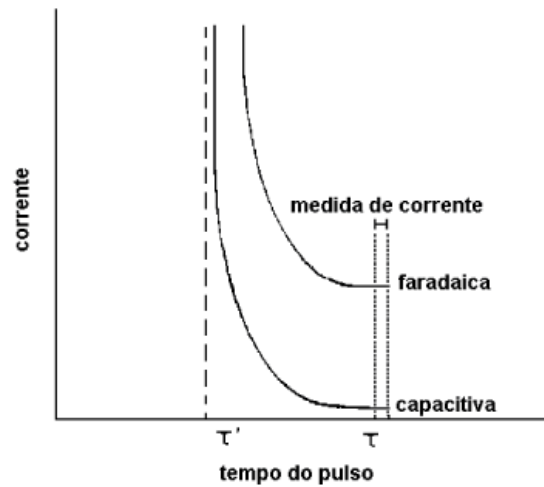
4.3. VOLTAMETRIA

Os métodos voltamétricos são métodos eletroanalíticos que consistem na medida de uma corrente elétrica que é obtida em resposta a um potencial aplicado a um eletrodo de trabalho. (WANG, 2006) Informações qualitativas e quantitativas podem ser obtidas a partir das curvas de corrente elétrica em função do tempo ou do potencial. As formas de aplicação de potencial (perturbação) e de coleta da corrente elétrica (resposta) definem as diferentes

modalidades de voltametrias que existem. A voltametria foi descoberta por Jaroslav Heyrovsky em 1922, o qual foi agraciado com prêmio Nobel em Química de 1959 pelo desenvolvimento da polarografia (SKOOG *et al.*, 2006; WANG, 2006). A polarografia é uma classe de voltametria na qual utiliza-se um eletrodo de mercúrio. Devido as propriedades desse eletrodo, em especial a sua área superficial renovável, que evita o acúmulo de espécies eletrodepositadas ou adsorvidas em sua superfície, e a ampla faixa de potenciais que podem ser aplicados, a polarografia é utilizada para determinação de várias espécies eletroativas, em especial os íons metálicos, tais como chumbo, cádmio, cobre e zinco (WANG, 2006).

A forma de perturbação do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (variação linear) e a amostragem da corrente elétrica (contínua) foi a grande limitação da polarografia clássica, pois apresentam muitos ruídos nas análises. Mais tarde, com o avanço das pesquisas, foram desenvolvidas as polarografias de pulsos, que reduziram substancialmente os limites de detecção das medidas voltamétricas. O princípio das técnicas de pulso é baseado no desenvolvimento das correntes durante o processo eletródico. Em linhas gerais, existem duas principais componentes na corrente total que circulam o sistema: a corrente capacitiva e a corrente faradaica. A corrente capacitiva está relacionada a fenômenos superficiais de rearranjo de cargas, sem transferência eletrônica (eletrólise), enquanto a faradaica está relacionada a eletrólise da espécie eletroativa e é de utilidade analítica. As técnicas voltamétricas de pulso consistem em aplicar uma sequência de pulsos de potencial regulares sobre o eletrodo de trabalho. Depois do pulso, a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto a corrente faradaica decresce lentamente, assim como ilustrado na Figura 2. Assim, ao final do pulso, é registrada a corrente faradaica com pouca interferência da corrente capacitiva (WANG, 2006).

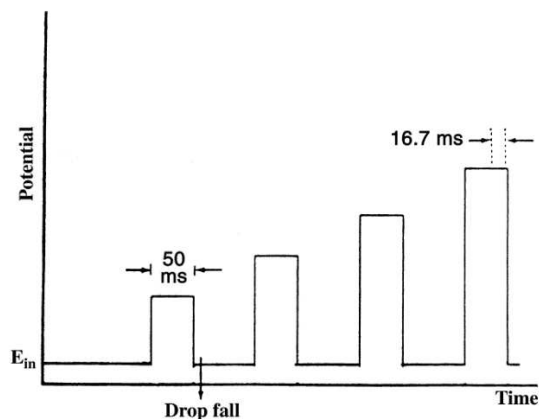
Figura 2. Diferença entre a corrente faradaica e a corrente capacitiva em função do tempo nas técnicas de pulso.



Fonte: Souza, Machado e Avaca, 2003

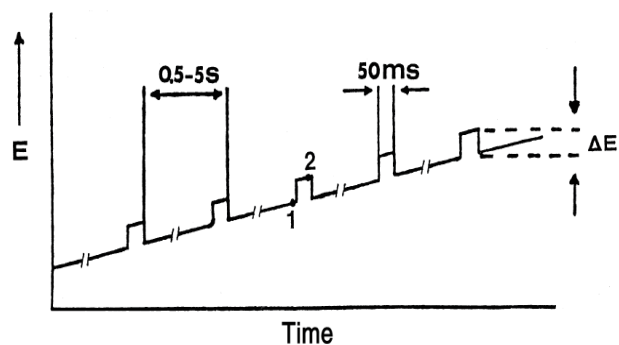
Em suma, a diferença entre as técnicas voltamétricas está nos sinais de excitação (maneira pela qual o potencial do eletrodo de trabalho varia em função do tempo), onde são encontradas a voltametria de pulso normal e a voltametria de pulso diferencial. Em ambos os casos, são aplicados pulsos de potenciais com tempo e amplitude controlados sobre o eletrodo de trabalho (WANG, 2006). Porém na voltametria de pulso normal, é aplicada uma sequência de pulsos com amplitude crescente sobre um potencial constante, assim como ilustrado na Figura 3. Enquanto na voltametria de pulso diferencial, o sinal de excitação consiste em pulsos da mesma magnitude e com tempos constantes em uma rampa linear de potencial, sendo a corrente medida antes e após a aplicação do pulso (Figura 4). O sinal analítico considerado é obtido pela subtração dessas duas correntes (SOUZA, MACHADO E AVACA, 2003).

Figura 3. Sinal de excitação para voltametria de pulso normal.



Fonte: Wang, 2006

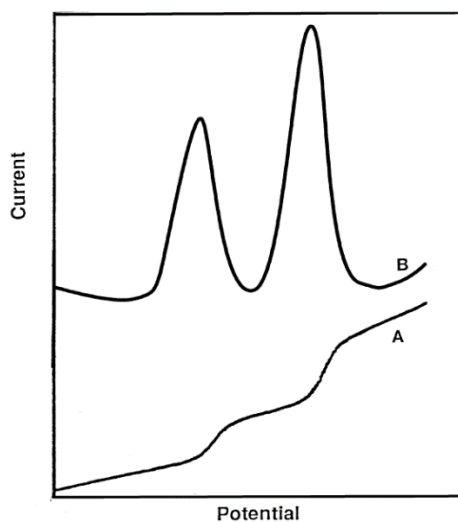
Figura 4. Sinal de excitação para voltametria de pulso diferencial.



Fonte: Wang, 2006

A voltametria de pulso diferencial foi um avanço no que diz respeito à sensibilidade do método, além de permitir menores limites de detecção e aumentar drasticamente a resolução do voltamograma. A Figura 5 é um voltamograma que faz uma comparação entre os sinais observados na voltametria de pulso normal e na voltametria de pulso diferencial.

Figura 5. Voltamogramas de pulso normal (curva A) e de pulso diferencial (curva B) para uma mistura 1 mg L^{-1} de íons cádmio e chumbo. Eletrólito HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: Wang, 2006.

4.3.1. Voltametrias de redissolução

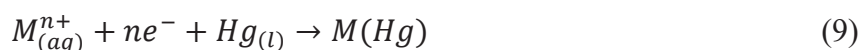
Técnicas de redissolução são procedimentos amplamente usados para determinação de diversos analitos, orgânicos e inorgânicos, em concentrações em nível de traço. Apresenta

grande sensibilidade, com limite de detecção normalmente na ordem de nmol L^{-1} ou menos, e possibilita a análise simultânea de vários elementos em diferentes matrizes (WANG, 2006). O método é composto por duas etapas, uma de pré-concentração do analito sobre a superfície do eletrodo de trabalho, e em seguida ocorre a etapa de redissolução (SKOOG *et al.*, 2006). A etapa de pré-concentração deve ser reproduzível, controlando aspectos como potencial, tempo e agitação (PACHECO *et al.*, 2013).

A etapa de redissolução é conduzida em condições voltamétricas, onde é realizada a aplicação do potencial e a corrente elétrica é registrada para fins analíticos. Os processos eletródicos que ocorrem nessa etapa servem de base para classificar os procedimentos, isto é, se é promovida uma reação de redução é chamada de voltametria de redissolução catódica. Em geral, o eletrodo de trabalho funciona como ânodo durante a deposição eletroquímica do analito (pré-concentração). No caso contrário, a voltametria é chamada de redissolução anódica, e o eletrodo de trabalho funciona como cátodo durante a etapa de deposição (SKOOG *et al.*, 2006). Diversas outras atribuições podem ser empregadas baseando-se no processo de pré-concentração ou na modalidade voltamétrica empregada na etapa de redissolução.

A voltametria de redissolução catódica (VRC) é muito utilizada para determinação de compostos orgânicos e inorgânicos. Nesta técnica ocorre a deposição anódica do analito, ou seja, é aplicado um potencial positivo no eletrodo de trabalho e, conseqüentemente, esse potencial irá promover a oxidação do analito, formando um filme sobre o eletrodo. Após a pré-concentração, é aplicado um potencial no sentido negativo até que o analito seja redissolvido na solução (WANG, 2006; PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria de redissolução anódica (VRA) é amplamente usada para eletrodeposição dos metais, geralmente empregada com eletrodos de mercúrio com volume pequeno (gota pendente ou filme de mercúrio). Nesta técnica é aplicado um potencial menor do que o potencial de redução da espécie que será reduzida mais facilmente, assim será promovida a deposição catódica do analito no eletrodo, formando uma amálgama de mercúrio, de acordo com a Equação (9), onde M representa um metal e n sua carga.



Após a etapa de deposição, é feita a varredura de potencial no sentido positivo (anódica), até que os metais nos amálgamas sejam oxidados novamente e redissolvidos na solução, conforme a Equação 10; assim é observado um sinal na forma de pico no voltamograma, como esquematizado na Figura 6. (WANG, 2006; PACHECO *et al.*, 2013).

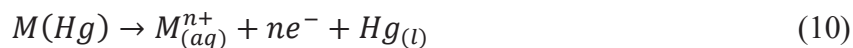
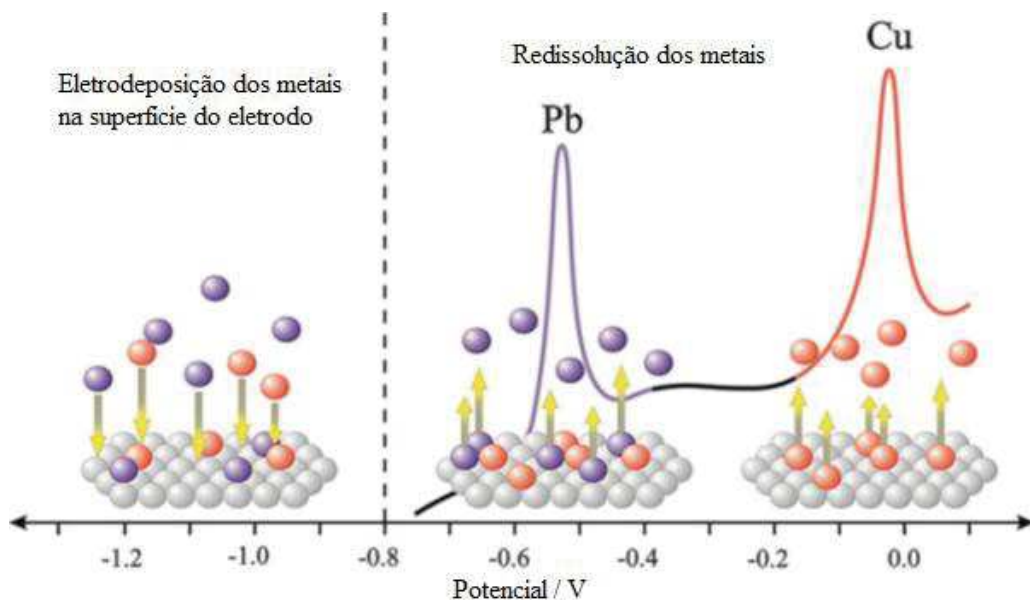


Figura 6. Esquema de um processo de redissolução anódica.



Fonte: Brownson E Banks, 2014.

Na literatura já foram relatados vários trabalhos empregando VRA. Prego e Cobelo-Garcia, por exemplo, conseguiram determinar Cd, Pb e Cu na água do mar de um ponto na região nordeste do Oceano Atlântico e obtiveram boas respostas na escala de nmol L^{-1} (PREGO e COBELO-GARCÍA, 2004). Ghoneim, Hassanein e Hammam desenvolveram um método analítico para determinar Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co e Fe simultaneamente em amostras de água. Em seus estudos, os elementos foram detectados a partir de $1,11 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ (GHONEIM *et. al.*, 2000). Gillain, Duyckaerts e Disteche estudaram a determinação de Zn, Cd, Pb, Cu, Sb e Bi dissolvidos em água do mar utilizando VRA e foram obtidos limites de detecção na ordem de $8,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (GILLAIN, 1979).

4.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

A presença de matéria orgânica dissolvida em amostras de águas naturais atua como interferente em análises que visam determinar a concentração total de metais, devido a sua capacidade de formar complexos com eles. Assim, para determinar a concentração total dos

metais nas amostras, seria necessário um método para amenizar o efeito de complexação, como por exemplo, a degradação dessa matéria orgânica através de digestão e uma forma de avaliar a eficiência da digestão é através da espectroscopia de fluorescência molecular (SODRÉ, et. al., 2004, SKOOG, 2006; JAMERSON, 2014).

A espectroscopia de fluorescência molecular consiste em uma técnica onde um feixe de ondas eletromagnéticas de um determinado comprimento incide sobre uma amostra, levando as suas moléculas para um estado excitado. Quando a molécula retorna para seu estado fundamental, ocorre a emissão dessa energia em um comprimento de onda maior, gerando um espectro de fluorescência, que é então registrado pelo detector (SKOOG, 2006; JAMERSON, 2014).

Uma das modalidades de espectroscopia de fluorescência empregada para caracterização da matéria orgânica é a emissão, onde a amostra é excitada em um determinado comprimento de onda, enquanto é registrado o espectro de emissão de fluorescência (FRIMMEL, 1998; JAMERSON, 2014). A presença de compostos húmicos em amostras de águas naturais é muito frequente e costuma apresentar um espectro de emissão de fluorescência característico, com uma banda extensa cuja intensidade máxima ocorre próximo de 425 nm (SODRÉ, et. al. , 2004; ANJOS, 2006)

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. LIMPEZA DOS MATERIAIS

Todos os materiais utilizados no desenvolvimento desse trabalho foram descontaminados em banho de detergente 10% (v/v) por 24 horas; depois lavados com água destilada pelo menos 5 vezes e colocados em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas. Em sequência, foram lavados com água ultrapura, secos à temperatura ambiente e armazenados em sacos plásticos limpos e devidamente fechados (ANA, 2011).

5.2. PREPARO DE SOLUÇÕES

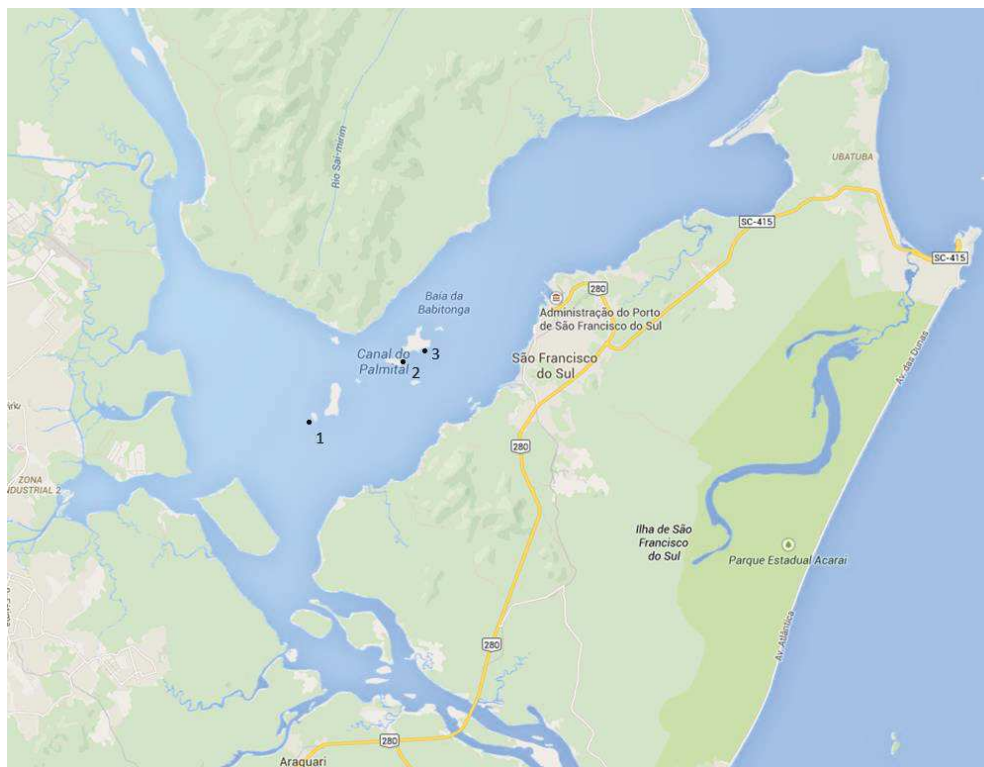
Solução de HNO_3 1,00 mol L^{-1} : Foram transferidos 6,89 mL de HNO_3 65%, da marca Synth, (densidade=1,41 kg L^{-1}) para um balão volumétrico de 1000 mL com água ultrapura, e então seu volume foi completado com água.

As soluções padrão de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} 100,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram preparadas pela diluição de uma solução padrão de 1000 mg L^{-1} , transferindo-se respectivamente 326,8, 562,05, 1036 e 317,7 μL da solução padrão de cada metal para um balão volumétrico de 50 mL e completando seu volume com água ultrapura.

5.3. COLETA DAS AMOSTRAS

Os pontos de coleta foram escolhidos de modo que as amostras fossem representativas do ambiente. Neste sentido, as amostras de água foram coletadas em 3 pontos distintos, sendo eles a Ilha Mandigituba, próxima ao porto de São Francisco; a Ilha Redonda, região mais próxima às desembocaduras dos rios que constituem a Baía da Babitonga; e na Ilha das Flores, uma região intermediária aos outros dois pontos (Figura 7).

Figura 7. Locais de coleta das amostras; (1) Ilha redonda; (2) Ilha das Flores e (3) Ilha Mandigituba.



Fonte: Google Maps

Em cada ponto de amostragem foram coletadas amostras de água do mar, ostras e sedimento, pois esse projeto está inserido em outro mais abrangente, cujo objetivo é determinar e correlacionar a concentração de metais nas ostras, no sedimento e na água do mar.

As campanhas de coleta foram realizadas no período de janeiro a março de 2014 e as amostras de água do mar foram coletadas manualmente utilizando frascos de polietileno com volume de 1L. Antes das amostragens, os frascos foram ambientados com a própria água do mar e as coletas seguiram o método mãos limpas/mãos sujas (USEPA, 1996; ANA, 2011; KASPER *et al.*, 2015). Para isso, uma pessoa (mãos sujas) coletou manualmente as amostras e outra pessoa (mãos limpas) acidificou até pH2 com ácido nítrico 65% e embalou os frascos em sacos plásticos que foram armazenados em caixa de isopor com gelo e transportados ao laboratório, onde foram colocados em geladeira a aproximadamente 5°C, para posterior tratamento e quantificação dos metais (ANA, 2011; KASPER *et al.*, 2015). Junto a ponto de coleta, durante a amostragem, foi colocado um frasco de polietileno com água ultrapura aberto, para que seja avaliado o efeito da deposição atmosférica dos metais (ANA, 2011).

5.4. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Para determinar os parâmetros físico-químicos (pH, oxigênio dissolvido, salinidade e sólidos totais dissolvidos) foi utilizada uma sonda multiparâmetros (Hanna; HI 9829), previamente calibrada com soluções padrão, conforme as instruções do fabricante. As medidas foram realizadas *in situ*, mergulhando-se os sensores da sonda a aproximadamente 1 m de profundidade, registrando-se os dados referentes a cada parâmetro físico-químico analisado.

5.5. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Para determinação das concentrações de metais dissolvidos, as amostras foram filtradas em membranas de nitrato de celulose de 0,45 μm , em um sistema de filtração de polycarbonato MILLIPORE[®], com auxílio de uma bomba de vácuo (GAST, modelo: MOA-V112-AE) e posteriormente foram armazenadas em frascos de polietileno.

5.5.1. Digestão Das Amostras

Para avaliar o tempo necessário para degradar a matéria orgânica presente nas amostras foi utilizado um reator UV ativado por micro-ondas (EV LAB EL 10), conforme método proposto por Sodr e et. al. (SODR E, et. al., 2004). Esse reator foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, respons avel pelo Grupo de Química Ambiental da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Consiste em dois tubos concêntricos de diâmetros diferentes, sendo que o tubo interno   constituído de quartzo, permeável ao ultravioleta, enquanto o corpo externo   construído de vidro de borossilicato, impermeável ao ultravioleta. Entre os dois tubos há vapor de mercúrio em baixa pressão, que passa a emitir radia o na região do ultravioleta (254 nm) quando   incidido energia suficiente para excitar os elétrons dos átomos de mercúrio, como por exemplo a de um micro-ondas doméstico. (SODR E, et. al. , 2004)

Nos testes, uma alíquota de 10 mL de amostra e 8 μL de H_2O_2 30% da marca Biotec foram transferidos para o reator e este foi colocado dentro de um forno micro-ondas doméstico (Eletrolux ME 900, potência nominal de 900W), juntamente a um b quer com gelo para dissipar o calor gerado durante o processo, e ligado em ciclos de 1 minuto na potência máxima. Após cada três ciclos, houve a troca da água do b quer enquanto o reator permaneceu em banho de gelo por 5 min. O processo foi repetido até que o tempo de digestão fosse de 1, 2, 3, 6, 9, 12 e 15 min em uma amostra de cada ponto de coleta (SODR E, et. al. , 2004).

A degradação da matéria orgânica foi verificada pelos espectros de fluorescência das amostras, onde definiu-se como melhor tempo de digestão aquele em que a emissão de fluorescência fosse totalmente reduzida, indicando que a matéria orgânica foi deteriorada. Depois que o tempo de degradação foi determinado, todas as amostras passaram por essa etapa de digestão.

5.5.2. Medidas de Fluorescência Molecular

A presença de compostos húmicos na amostra gera emissão de fluorescência e a eficiência da digestão pode ser verificada pela redução dessa emissão (SODRÉ, et. al. , 2004). A fim de obter-se o melhor tempo de digestão, os espectros de fluorescência foram obtidos através dos modos de emissão em um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse. No modo de emissão, a amostra foi excitada no comprimento de onda de 330 nm, que corresponde ao comprimento de onda que provoca emissões de maior intensidade, no intervalo de varredura entre 345 e 600 nm.

5.6. ANÁLISES VOLTAMÉTRICAS

As análises das amostras ocorreram por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, utilizando um eletrodo de gota pendente de mercúrio. Para isso, foi utilizado um analisador voltamétrico 797 VA Computrace Metrohm, com célula eletroquímica composta por 3 eletrodos, um auxiliar de platina, um de prata/cloreto de prata e outro de gota pendente de mercúrio. Esse equipamento é de caráter multiusuário da UFPR e o desenvolvimento do trabalho se deu em colaboração com o Laboratório de Sensores Eletroquímicos, coordenado pelos Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini e Luiz Humberto Marcolino Junior.

5.6.1. Atribuição dos sinais

Para determinar os potenciais em que ocorrem as reações de oxidação e redução das espécies avaliadas, foram adicionados a cubeta do polarógrafo 5,0 mL do eletrólito suporte (HNO_3 0,1 mol L^{-1}) com 5,0 mL de água ultrapura e então, foi feita a varredura. Depois foram adicionados 10 μL dos padrões de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} na concentração de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, formando soluções de concentração igual a 1,0 de $\mu\text{mol L}^{-1}$ de cada um dos analitos.

As varreduras foram realizadas sob potencial controlado de -1,2 V (vs. Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹); tempo de equilíbrio de 5 s; E_{inicial} = -1,2 V; E_{final} = +0,15 V; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo. Esses parâmetros testados inicialmente foram usados como caráter exploratório e foram baseados em trabalhos que utilizaram a mesma técnica para determinação da concentração de Cu e Zn (TONIETTO, EMANUELE E GRASSI, 2012). Após a análise de cada solução individualmente, foi feita uma varredura de uma solução padrão na mesma concentração contendo todos os quatro analitos, com o objetivo de verificar se ocorreram interferências nos picos de corrente anódica, considerando a mistura dos íons em solução.

5.6.2. Avaliação do tempo de pré-concentração

Para avaliar o efeito do tempo de pré-concentração foram construídos voltamogramas de uma solução de concentração igual a 1,0 de μmol L⁻¹ de Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺, mantendo-se os parâmetros operacionais e variando apenas o tempo de eletrodeposição. Para isso, foram adicionados a célula do polarógrafo 5,0 mL do eletrólito suporte (HNO₃ 0,1 mol L⁻¹) com 5,0 mL de água ultrapura e em seguida foram adicionados 10 μL dos padrões de Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ na concentração de 10 μmol L⁻¹. Como branco, foi utilizado uma solução contendo 5 mL do eletrólito suporte e 5 mL de água ultrapura.

As varreduras foram realizadas sob potencial controlado de -1,2 V (vs. Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹); tempo de equilíbrio de 5 s; E_{inicial} = -1,2 V; E_{final} = +0,15 V; amplitude do pulso = 50 mV, varredura de potencial no sentido positivo e o tempo de pré-concentração de 90, 120 e 300 s.

5.6.3. Avaliação do efeito da concentração

Para avaliar o efeito da concentração nas análises, bem como a concentração mínima que pode ser detectada nesse método, foram feitas varreduras de soluções padrão de Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ com concentrações de 0, 1,0, 10,0 e 100,0 nmol L⁻¹. Para isto, foram transferidos para a célula do potenciostato 5,0 mL do eletrólito suporte (HNO₃ 0,1 mol L⁻¹) com 5,0 mL de água ultrapura e, a cada varredura, foram adicionados respectivamente 1,0; 9,0 e 90,0 μL de uma solução padrão na concentração de 10,0 μmol L⁻¹. As análises ocorreram utilizando-se potencial controlado de -1,2 V (vs. Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹); tempo de equilíbrio de 5 s; E_{inicial} = -1,2 V; E_{final} = +0,15 V; amplitude do pulso = 50 mV, varredura de potencial no sentido positivo e o tempo de pré-concentração de 300 s.

5.6.1. Teste de linearidade e curva analítica

Para avaliar a linearidade do método e para quantificar os íons metálicos nas amostras, foi preparada uma curva analítica com soluções padrão de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Para isto, foram feitas varreduras de uma solução contendo 6 mL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} e 6 mL de água ultrapura onde, para cada ponto da curva, foram feitas adições de 1,2, 24, 60, 96, 132, 168, 204, 240, 276, 312 e 432 μL de uma solução padrão com os cátions na concentração de 0,1 mmol L^{-1} , formando soluções de concentrações iguais a 0,1, 2, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26 e $36 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} respectivamente. As varreduras foram realizadas em de uma torre EG&G parc (modelo 303A SMDE), acoplada a um potenciostato/galvanostato $\mu\text{AUTOLAB}$ tipo III, controlado pelo Software NOVA versão 1.11, utilizando varredura com pré-concentração em potencial controlado de -1,2 V (vs. Ag/AgCl/KCl); tempo de equilíbrio de 30 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2$ V; $E_{\text{final}} = +0,15$ V; amplitude do pulso = 50 mV, varredura de potencial no sentido positivo e tempo de pré-concentração de 300 s.

5.6.2. Aplicabilidade do procedimento

Para testar a aplicabilidade do método foi feito um voltamograma de uma amostra previamente digerida adicionando-se 5,0 mL do eletrólito suporte (HNO_3 0,1 mol L^{-1}) com 5,0 mL de uma amostra da Ilha Redonda. O voltamograma foi obtido fazendo-se uma varredura com pré-concentração em potencial controlado de -1,2 V (vs. Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L^{-1}); tempo de equilíbrio de 5 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2$ V; $E_{\text{final}} = +0,15$ V; amplitude do pulso = 50 mV, varredura de potencial no sentido positivo e o tempo de pré-concentração de 300 s. Como branco foi utilizado uma solução contendo 5 mL do eletrólito suporte e 5 mL de água ultrapura.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos dos ambientes aquáticos apresentam grande importância em estudos dos corpos de água, uma vez que eles influenciam diretamente tanto na concentração das espécies químicas do meio quanto na atividade biológica destes ecossistemas (ESTEVEZ, 2011). Neste sentido os parâmetros físico-químicos foram determinados in situ, onde o pH, oxigênio dissolvido, salinidade, temperatura, partículas totais dissolvidas (TDS) e a turbidez estão representadas nas Tabelas 2, 3 e 4.

Tabela 2 – Parâmetros físico-químicos da água do mar determinados dia 10/01/2014.

	Ilha Redonda	Ilha das Flores	Ilha Mandigituba
Temperatura	27,3°C	29 °C	27°C
Profundidade	0,9 m	1,2 m	1,0 m
pH	7,9	8,0	8,0
[O₂]/mg L⁻¹	6,16	6,46	6,56

Tabela 3 – Parâmetros físico-químicos da água do mar determinados dia 23/02/2014.

	Ilha Redonda	Ilha das Flores	Ilha Mandigituba
Temperatura	26,87 °C	26,79°C	26,79°C
Profundidade	1,0m	1,0m	1,0 m
pH	7,9	8,0	8,1
[NaCl]/psu	24,27	23,93	29,09
[O₂]/mg L⁻¹	4,71	5,32	6,25
TDS/ppt	19,10	18,90	25,45
Turbidez/ FNU	12,0	10,8	19,4

Tabela 4 – Parâmetros físico-químicos da água do mar determinados dia 29/03/2014

	Ilha Redonda	Ilha das Flores	Ilha Mandigituba
Temperatura	26,87 °C	26,80°C	26,79°C
Profundidade	1,2m	1,0m	1,0m
pH	7,9	8,0	8,0
[NaCl]/psu	25,23	24,91	28,02
[O₂]/ mg L⁻¹	5,43	5,68	6,23
TDS/ppt	20,30	17,56	30,38
Turbidez/ FNU	12,5	9,9	19,8

Em um mesmo dia, apesar de se tratar de um estuário com grande aporte fluvial, os parâmetros físico-químicos não variam drasticamente, podendo ser caracterizado como sendo um estuário mixohalino com características homogêneas em grande parte de sua extensão. (SOUZA, 2013)

Segundo a classificação da água estipulada pela resolução Conama 357, a água da Baía da Babitonga pode ser classificada como salobra (com salinidade entre 0,5‰ e 30‰) nos dias 23 de fevereiro e 29 de março; e classificada como salina (salinidade acima de 30‰) no dia 10 de janeiro. As concentrações, apesar de variarem significativamente entre os dias das amostragens, estão dentro do esperado, pois se trata de uma região estuarina. (CONAMA, 2005)

Durante as coletas, a água foi mais turva ao leste da ilha Mandigituba, sendo que isto pode ter ocorrido devido a concentração de partículas dissolvidas, que também apresentaram valores mais elevados em comparação aos demais.

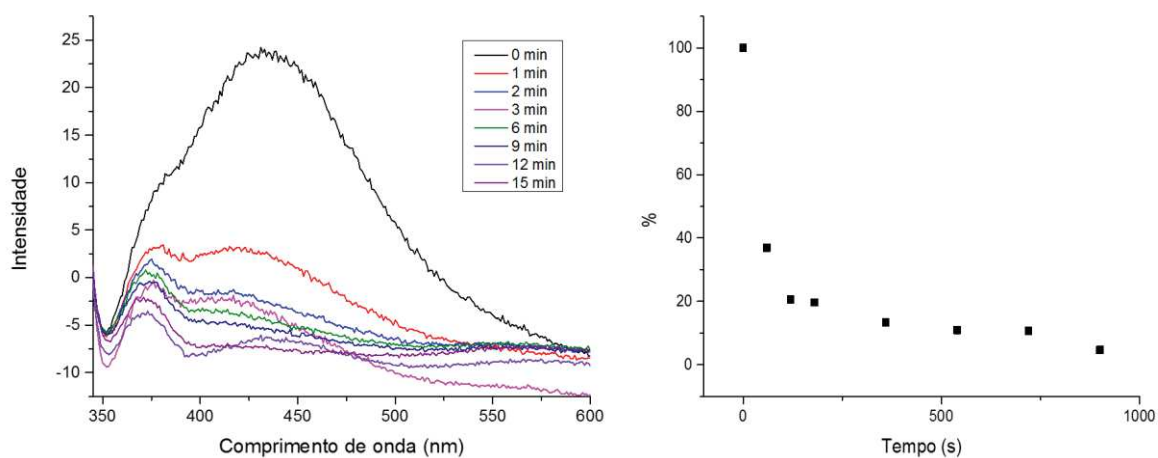
O pH variou muito pouco durante as campanhas de amostragem, isso deve-se a elevada alcalinidade dos ambientes marinhos. Nestes ambientes, o pH é controlado pelos íons carbonato e bicarbonato que estão em quantidades suficientes para manter o pH constante, mesmo quando ocorrem deslocamentos nos equilíbrios químicos das reações de formação do H_2CO_3 e das reações de hidrólise dos CO_3^{2-} e do HCO_3^- (ESTEVES, 2011).

O oxigênio dissolvido variou entre 4,71 e 6,56 mg L^{-1} , sendo que a menor concentração ocorreu na Ilha Redonda no dia 23/02/2014. Nesse dia, a concentração foi menor do que o limite estipulado pela resolução Conama 357, não podendo ser classificado como um corpo de água de classe I. A Ilha Redonda foi o ponto de coleta escolhido que ficou mais próximo das desembocaduras dos rios do estuário, assim, essa concentração deve-se, possivelmente, a oxidação da matéria orgânica proveniente desses rios.

6.2. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Os resultados referentes as análises visando a otimização do tempo de digestão estão representados nas Figuras 8 a 10, que correspondem aos espectros de fluorescência obtidos antes e após a digestão das amostras.

Figura 10. Espectros de fluorescência de uma amostra da Ilha Mandigituba coletada em 10/01/2014, após tempos de digestão entre 0 e 15 min no modo de excitação, no comprimento de onda de 330nm.



Após as digestões, não ocorreu nenhuma alteração visível nas amostras, entretanto foi observado nos espectros de fluorescência que a sua intensidade diminui drasticamente nos primeiros ciclos de irradiação. Depois de 6 min, a redução na emissão de fluorescência já não é mais expressiva.

Durante a digestão, ocorre a formação *in situ* de radicais hidroxila, cujo potencial padrão de redução é elevado ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), e consegue mineralizar uma grande quantidade de compostos orgânicos (SODRÉ, et. al. , 2004). Neste sentido, observando-se os gráficos de fluorescência em função do tempo de digestão, é possível inferir seguramente que a partir de 9 min de digestão, mais de 90% matéria orgânica presente na amostra foi degradada.

O tempo de digestão definido em 9 min está de acordo com trabalhos encontrados na literatura. Anjos, em sua tese de doutorado, obteve nesse método de digestão para amostras de água do mar onde foram necessários 9 min para destruir praticamente toda matéria orgânica (ANJOS, 2006). Tonietto utilizou 12 min para digerir amostras de água do Reservatório do Iraí (TONIETTO E GRASSI, 2012).

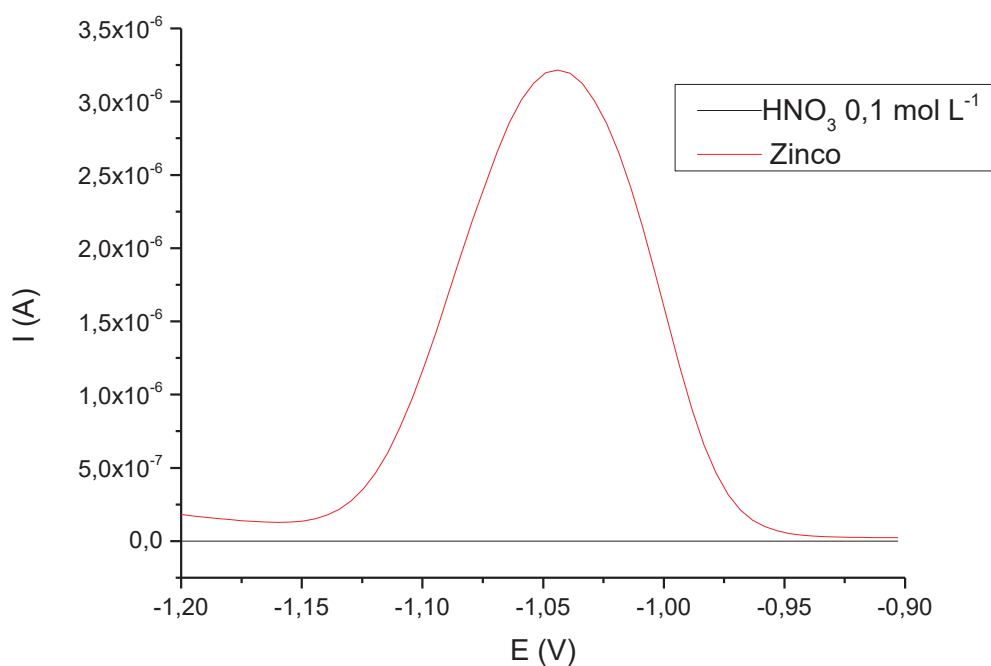
6.3. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS

6.3.1. Atribuição dos sinais

Os voltamogramas construídos com o objetivo de verificar os potenciais onde são observadas as reações de oxidação do Zn, Cd, Pb e Cu estão ilustrados nas Figuras 11, 12, 13 e

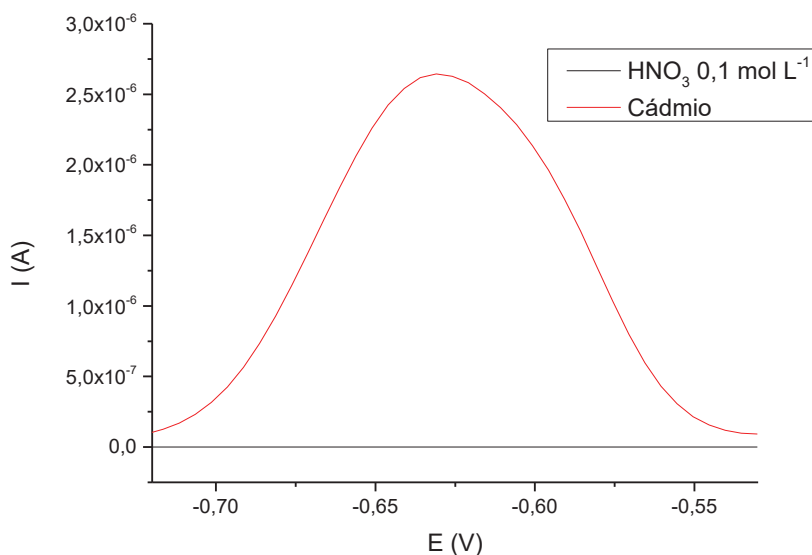
14. A partir destas figuras foi possível verificar o potencial onde ocorreu a corrente de pico anódica e compará-lo com o seu potencial padrão de redução.

Figura 11. Voltamograma do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem adição do padrão de zinco) e de uma solução padrão $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} em 300 s de eletrodeposição. Redução eletroquímica sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$); tempo de equilíbrio de 5 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = +0,15 \text{ V}$; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo.



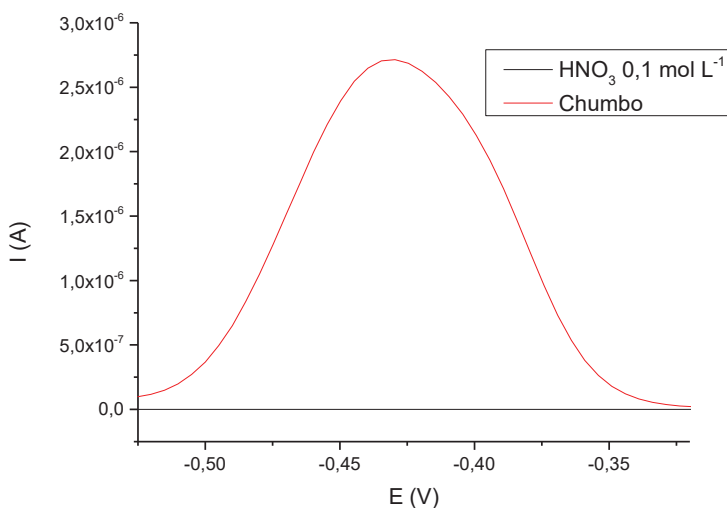
O Zn^{2+} possui um potencial padrão de redução de $-0,97 \text{ V}$ (vs $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), o seu voltamograma, na Figura 11, apresentou um pico entre $-1,12$ e $-0,95 \text{ V}$, sua corrente de pico anódica está em $-1,04 \text{ V}$, o que era esperado, uma vez que ficou próximo ao seu potencial padrão de redução.

Figura 12. Voltamograma do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem adição do padrão de Cádmi) e de uma solução padrão $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , em 300 s de eletrodeposição. Redução eletroquímica sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$); tempo de equilíbrio de 5 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = +0,15 \text{ V}$; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo.



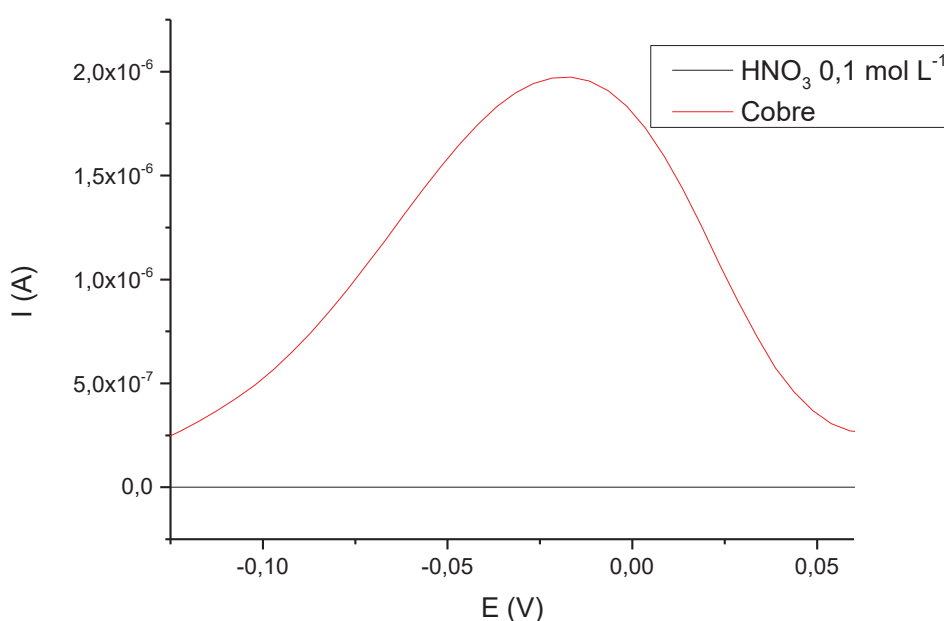
O Cd^{2+} , por sua vez, possui $E^0 = -0,608 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$). O seu voltamograma, na Figura 12, apresentou um pico entre $-0,70$ e $-0,55 \text{ V}$, sua corrente de pico anódica está em $-0,63 \text{ V}$ e também se manteve próximo ao seu potencial de redução.

Figura 13. Voltamograma do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem adição do padrão de Chumbo) e de uma solução padrão $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} , em 300 s de eletrodeposição. Redução eletroquímica sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$); tempo de equilíbrio de 5 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = +0,15 \text{ V}$; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo.



O Pb^{2+} possui $E^0 = -0,333 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$). O seu voltamograma, na Figura 13, apresentou um pico entre $-0,50$ e $-0,35 \text{ V}$, sua corrente de pico anódica está em $-0,43 \text{ V}$ e ficou próximo ao seu potencial padrão de redução.

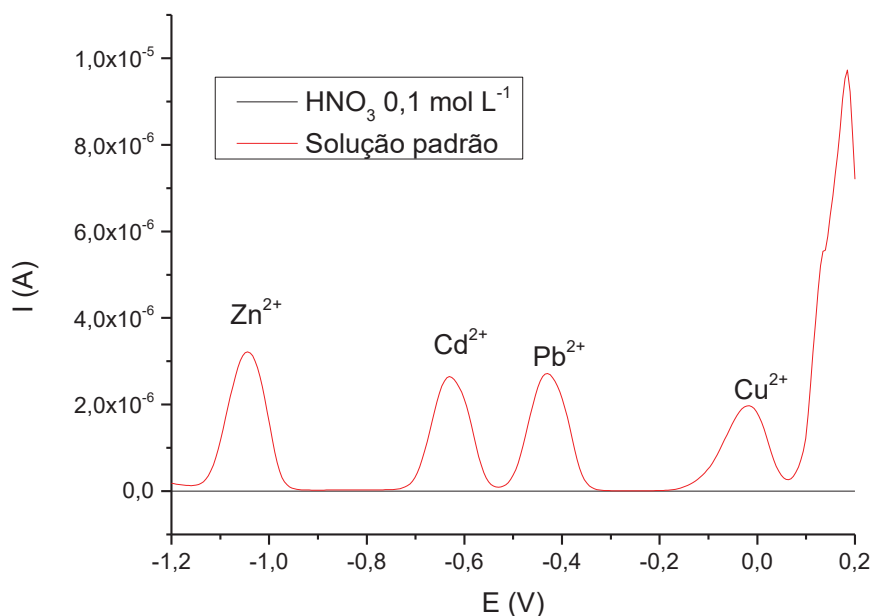
Figura 14. Voltamograma do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem adição do padrão de Cobre) e de uma solução padrão $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , em 300 s de eletrodeposição. Redução eletroquímica sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$); tempo de equilíbrio de 5 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = +0,15 \text{ V}$; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo.



O Cu^{2+} possui $E^0 = 0,13 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$). O seu voltamograma, na Figura 15, apresentou um pico entre $-0,10$ e $0,05 \text{ V}$ e sua corrente de pico anódica ficou próxima ao seu potencial padrão de redução, em $-0,02 \text{ V}$.

O voltamograma da solução contendo Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} está ilustrado na Figura 15.

Figura 15. Voltamograma de uma solução padrão $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sem a adição dos metais), em 5 min de eletrodeposição. Redução eletroquímica sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$); tempo de equilíbrio de 5 s; $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = +0,15 \text{ V}$; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo.

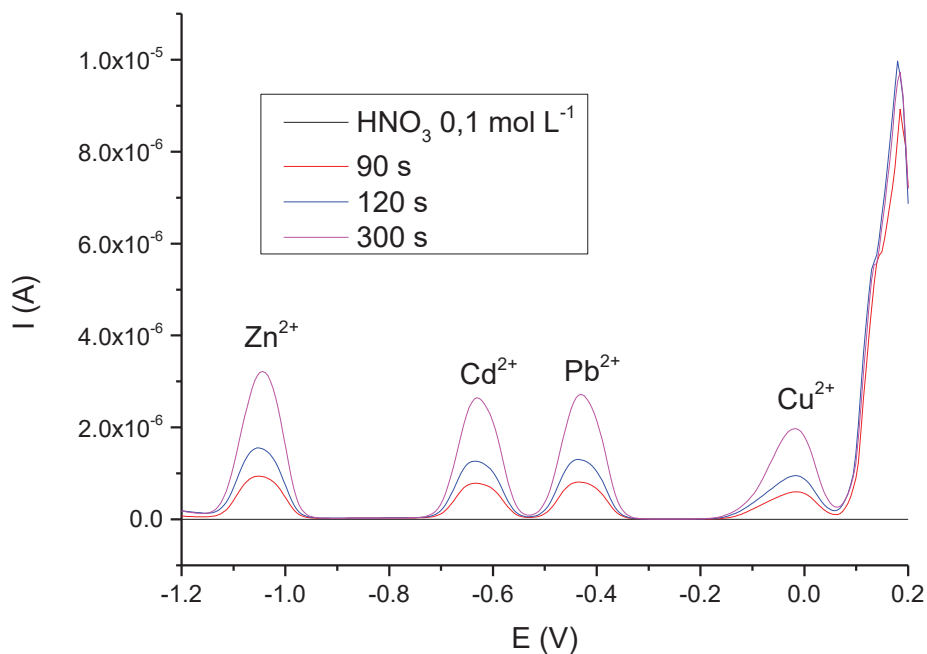


É possível observar no voltamograma da Figura 15 que os picos foram separados com boa resolução e estão dentro do perfil esperado. Os picos mantiveram-se sempre próximos aos seus respectivos potenciais padrão de redução e, quando comparado ao voltamograma com cada metal separadamente, não foram observadas diferenças significativas devido ao fato da solução conter Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Também não houve interferência devido a formação de H_2 quando é aplicado um potencial muito negativo e o pico de corrente observado em $0,1 \text{ V}$ corresponde a corrente gerada pela oxidação do mercúrio do eletrodo.

6.3.2. Avaliação do tempo de pré-concentração

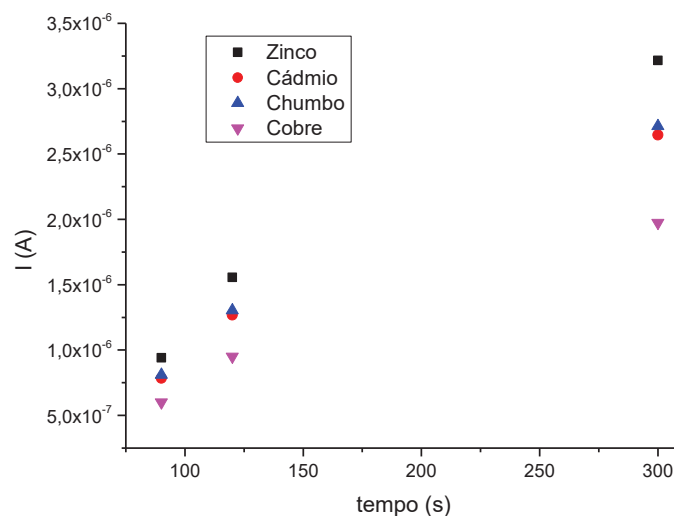
O tempo de deposição foi um dos parâmetros avaliados. Nos voltamogramas representados na Figura 16, é possível comparar as correntes de pico anódicas geradas em uma solução de concentração $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , onde foi variado apenas o tempo de eletrodeposição.

Figura 16. Voltamograma de uma solução padrão $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$), em diferentes tempos de eletrodeposição. Redução eletroquímica dos íons sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$); tempo de equilíbrio de 5 s e varredura de potencial no sentido positivo.



A partir do voltamograma na Figura 16 foi possível verificar que a corrente de pico anódica aumentou consideravelmente com o aumento do tempo de eletrodeposição; além disso, longos períodos de pré-concentração não afetaram a resolução dos picos.

A Figura 17 apresenta um gráfico de corrente em função do tempo de pré-concentração, onde é possível observar detalhadamente esse efeito para cada um dos metais analisados.

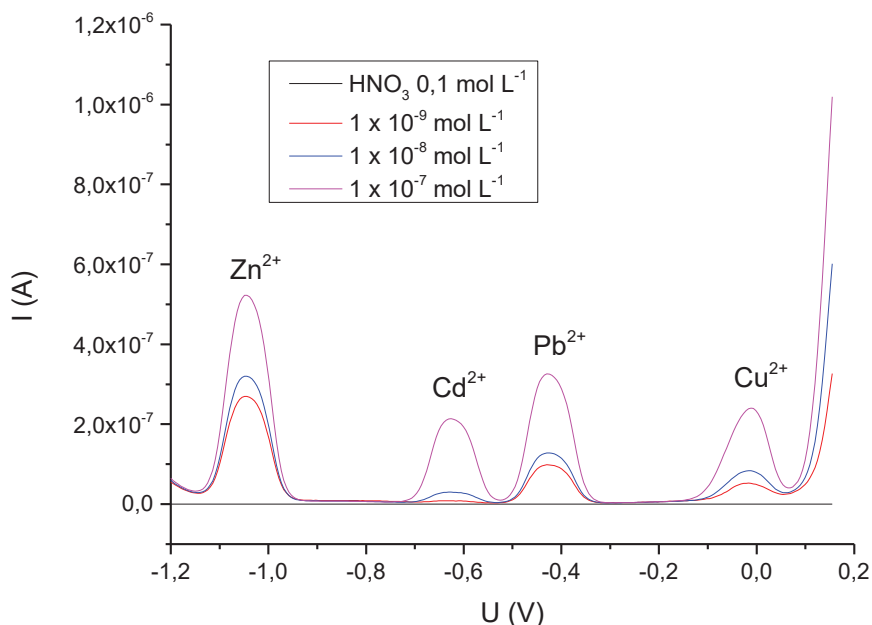
Figura17. Pico de corrente anódica em função do tempo de eletrodeposição.

De acordo com a Figura 17, a corrente de pico anódica em função do tempo de pré-concentração não segue tendência linear; provavelmente isso ocorreu devido a concentração relativamente elevada, na ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$, que promoveu a saturação do eletrodo em um tempo menor do que se estivesse em soluções mais diluídas e começou a aumentar a espessura do material depositado na sua superfície. Além disso, o estudo não foi possível em tempos superiores devido a um problema instrumental onde a estabilidade da gota foi comprometida e, conseqüentemente, o sinal obtido correspondia apenas a ruídos. Assim, o maior tempo de pré-concentração foi de 300 s.

6.3.1. Efeito da concentração

Outro fator avaliado foi a concentração. Para isso foi construída uma curva analítica exploratória com o objetivo de obter-se dados semi-quantitativos referentes as concentrações dos analitos. Na Figura 18 estão os voltamogramas obtidos a partir das soluções com concentrações diferentes. Porém, agora, com o tempo definido em 300 s e as concentrações variaram de 1, 10 e 100 nm L^{-1} .

Figura 18. Voltamograma de soluções padrão de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} em diferentes concentrações e do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Redução eletroquímica dos íons sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ tempo de equilíbrio de 5 s ; $E_{\text{inicial}} = -1,2 \text{ V}$; $E_{\text{final}} = +0,15 \text{ V}$; amplitude do pulso = 50 mV e varredura de potencial no sentido positivo.



Conforme a solução se torna mais concentrada, a corrente de pico anódica apresenta um valor maior e mais significativo, sendo que em 300 s de eletrodeposição, a menor concentração que apresentou um sinal analítico foi de $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$ para o Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} e de 10 nmol L^{-1} para o Cd^{2+} , no caso da amostra estar abaixo dessas concentrações, é recomendado utilizar tempos de pré-concentração maiores. Além disso, a largura dos picos não apresentou diferença devido a mudança de concentração, tal fato já era esperado, uma vez que o comprimento do pico depende, principalmente, da amplitude dos pulsos, que se mantiveram constantes em 50 mV durante os experimentos.

Na Figura 18 observa-se que as concentrações dos analito também não interferiram na resolução dos picos. Entretanto existe um comportamento diferente para cada metal. O zinco e o chumbo obtiveram as maiores correntes pico, enquanto o cádmio e o cobre apresentaram as menores. Isso ocorre principalmente devido as diferenças no coeficiente de difusão de cada um dos íons. Comparando-se os coeficientes, na Tabela 5, com o voltamograma na Figura 18, observa-se que o cádmio e o cobre possuem os menores coeficientes assim como as menores correntes de pico enquanto o oposto ocorre para o zinco e para o chumbo.

Tabela 5. Coeficiente de difusão dos íons em meio aquoso a T=298,15 K e a diluição infinita

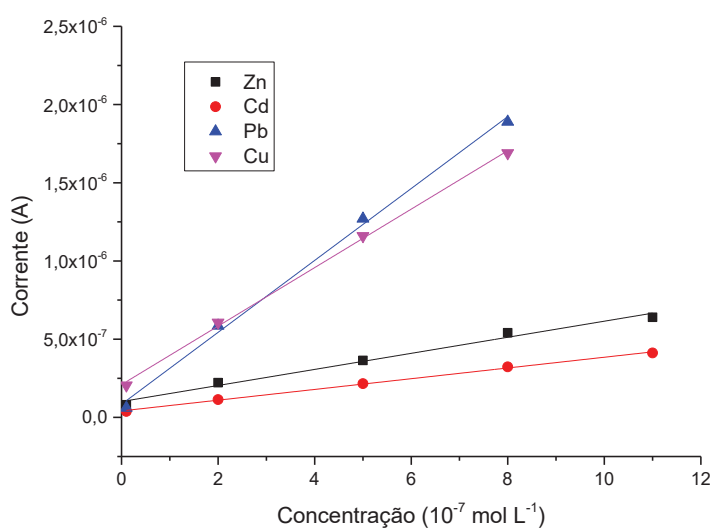
	D / 10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹
Cu ²⁺	0,714
Cd ²⁺	0,719
Pb ²⁺	0,945
Zn ²⁺	1,703

Fonte: Lide, D. R., 2004.

6.3.2. Teste de linearidade e curva analítica

As curvas analíticas construídas para teste de linearidade estão representados na Figura 19. Elas foram construídas com o objetivo de verificar o intervalo em que a corrente de pico anódica, no método proposto, varia linearmente com a concentração dos analitos. Entretanto, devido a um problema que ocorreu com o analisador voltamétrico, os testes foram realizados em uma torre com eletrodo de gota pendente de mercúrio acoplado a um potenciostato/galvanostato μ AUTOLAB tipo III. As curvas analíticas correspondem as curvas obtidas dentro do intervalo de concentração onde é observada uma tendência linear da corrente de pico anódica em função da concentração dos metais. Sendo as Equações 11, 12, 13 e 14 as equações das retas obtidas para o Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ respectivamente. Onde i_n corresponde a corrente de pico corresponde a corrente de pico anódica do seu respectivo íon metálico e R² o coeficiente de correlação da regressão linear da curva.

Figura 19. Curvas analíticas construídas com padrões de Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺.



$$i_{Zn} = 5,67 \cdot 10^{-8}[Zn^{2+}] + 8,79 \cdot 10^{-8} \quad R^2 = 0,9916 \quad (11)$$

$$i_{Cd} = 3,57 \cdot 10^{-8}[Cd^{2+}] + 3,08 \cdot 10^{-8} \quad R^2 = 0,9989 \quad (12)$$

$$i_{Pb} = 2,30 \cdot 10^{-7}[Pb^{2+}] + 8,42 \cdot 10^{-8} \quad R^2 = 0,9950 \quad (13)$$

$$i_{Cu} = 1,87 \cdot 10^{-7}[Cu^{2+}] + 2,09 \cdot 10^{-7} \quad R^2 = 0,9981 \quad (14)$$

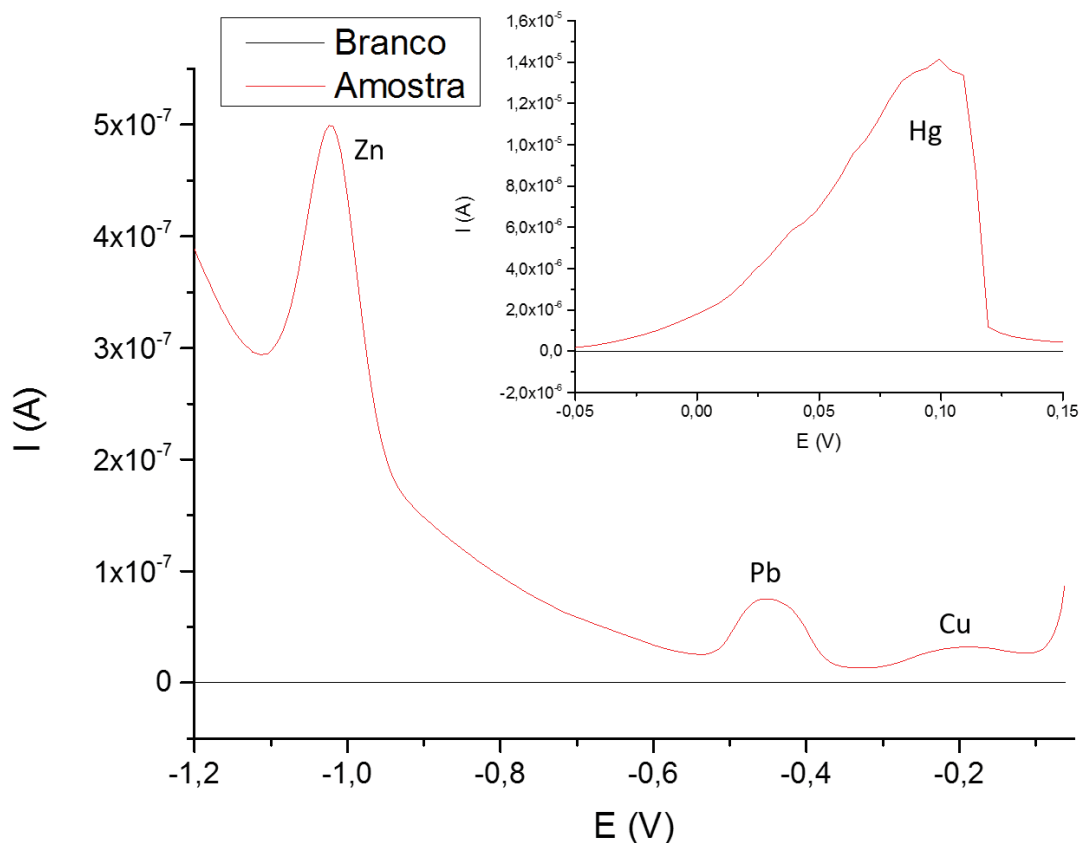
A partir da Figura 19, verifica-se que o método para determinação de Pb e Cu apresentaram uma faixa linear entre 0,1 e $8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, enquanto para o Zn e o Cd foi de 0,1 e $11 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, todas elas apresentaram boa linearidade, com coeficiente de correlação acima de 0,99. Porém a faixa linear foi relativamente baixa possivelmente devido ao tempo de pré-concentração elevado, que promoveu a saturação da superfície da gota de mercúrio.

A partir da inclinação das curvas analíticas, observa-se que ao utilizar a torre acoplada ao potenciostato, o método para determinação dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} são mais sensíveis a variação de concentração quando comparados aos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} . As quatro curvas apresentaram coeficiente de correlação superior a 0,99.

6.3.3. Aplicabilidade do procedimento

Os resultados referentes a aplicabilidade do método estão mostrados no voltamograma ilustrado na Figura 20. É possível observar que ocorreu o estreitamento do pico do Pb e houve um leve deslocamento dos picos do Pb e do Cu em relação aqueles que foram obtidos com as soluções padrão. Isso deve-se principalmente à matriz da amostra, que é rica em cloreto que estabiliza algumas espécies; o efeito dos íons cloretos já foi estudado em 1979, sendo relatado que o Cl^- tornam alguns picos como o do Pb e do Cd se tornam mais estreitos, sendo até mesmo recomendado o uso dele para análise de íons metálicos, entretanto quando em concentrações elevadas pode promover a supressão no pico de corrente do cobre (SCHONBERCZR E EPICKERING, 1980). Houve também um intenso alargamento do pico em 0,1 V, que na amostra corresponde ao mercúrio, que na presença de cloreto formou $HgCl_2$ (NOLAN E KOUNAVES, 2000).

Figura 20. Voltamograma de uma amostra da Ilha Redonda e do branco (HNO_3 $0,1 \text{ mol l}^{-1}$). Redução eletroquímica dos íons sob potencial controlado de $-1,2 \text{ V}$ (vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) por 5 minutos; tempo de equilíbrio de 300 s e varredura de potencial no sentido positivo.



É possível notar que há um deslocamento na linha base do voltamograma em relação aos voltamogramas construídos com soluções padrão. Nesse caso, para medir a intensidade da corrente de pico anódica, faz-se uma projeção que conecta as duas extremidades do pico e então mede-se a altura dele a partir desta linha que foi projetada. Assim, as correntes de pico anódica dos foram de 270 nA para o zinco, de $30,8 \text{ nA}$ para o chumbo e $10,6 \text{ nA}$ para o cobre enquanto não foi observado a corrente do cádmio na amostra. Assumindo que a matriz não está interferindo no sinal analítico, a concentração seria aproximadamente de $10, 3,14$ e $1,94 \text{ nmol L}^{-1}$. Porém para quantificar os metais com precisão seria necessária uma curva analítica que compreendesse esse intervalo de concentração e um teste de recuperação através do enriquecimento da amostra com uma quantidade conhecida de analito. Porém devido a um problema instrumental as análises foram inviabilizadas.

7. CONCLUSÃO

A Baía da Babitonga apresenta características que variam muito pouco dentro de sua extensão, podendo ser classificada como um estuário homogêneo, classificado pela Resolução Conama 357 como sendo um corpo de água salina nos dias 23 de fevereiro e 29 de março de 2014; e classificada como salina no dia 10 de janeiro de 2014.

O processo de digestão fotoquímica utilizando o reator UV ativado por micro-ondas mostrou-se um método eficiente para digestão da matéria orgânica presente nas amostras de água do mar da Baía da Babitonga, sendo necessário 9 minutos para promover a digestão de mais de 90% da matéria orgânica.

Durante a otimização do método, o Zn, Cd, Pb e o Cu apresentaram correntes de pico anódica em -1,04, -0,608, -0,333 e 0,13V em relação ao eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3,0 mol L⁻¹, indicando que nesses potenciais ocorrem reações de oxidação durante a redissolução do analito contido no eletrodo de mercúrio. O tempo de pré-concentração foi um parâmetro operacional determinado, sendo que 300 s foi o suficiente para gerar um sinal significativo em soluções com concentração na ordem de 1,0 nmol L⁻¹ de zinco, chumbo e cobre, e de 10,0 nmol L⁻¹ de Cd.

O teste de linearidade apresentou uma faixa de trabalho de 0,1 e $8 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ para o Pb e o Cu, enquanto para o Zn e o Cd foi de 0,1 e $11 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹. Em todos os casos o coeficiente de correlação foi superior a 0,99, indicando boa linearidade dentro deste intervalo de concentração.

Utilizando a voltametria de redissolução anódica foi possível observar correntes de pico anódica na ordem de 1,0 nmol L⁻¹ de zinco, chumbo e cobre, e de 10,0 nmol L⁻¹, com períodos de pré-concentração de 300 s, mostrando que o método é sensível o suficiente para detectar esses íons metálicos em baixas concentrações.

Porém, apesar do procedimento ter sido otimizado, surgiu um defeito observado no analisador voltamétrico, as amostras não puderam ser analisadas, e o estudo sobre o que diz respeito as concentrações de metais na água da Baía da Babitonga foi interrompido.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA. **Guia Nacional De Coleta E Preservação De Amostras**. Brasília-DF 2011.

ANJOS, V. E.. **Especiação De Cobre E Arsênio No Complexo Estuarino Da Baía De Paranaguá**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2012, p. 633-639

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª ed. Porto Alegre. Bookman, p. 684 - 734 2011.

BILLER, D. V.; BRULAND, K. W. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias- chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP- MS). **Marine Chemistry**, v. 130-131, p. 12-20, 2012.

BROWNSON, D. A. C.; BANKS, C. E. **The Handbook of Graphene Electrochemistry**. London: Springer London, 2014.

CHAKRABORTY, S. et al. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 100, p. 61-68, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **CONAMA 357/2005**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>, Acessado em novembro de 2016.

CREMER, M. J.; SIMOES-LOPES, P. C.; Distribuição e estimativas de abundância e densidade de franciscanas, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea: Pontoporiidae), na baía da Babitonga, sul do Brasil. **Zoologia (Curitiba)**, v. 25, n. 3, p. 397, 2008.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. 3 ed. Rio de Janeiro, Interciencia, 2011
 DEFOREST, D.; BRIX, K.; ADAMS, W. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. **Aquatic Toxicology**, v. 84, n. 2, p. 236-246, 2007.

DEMORI, J. **Análise Histórica da Contaminação Por Metais Pesados na Baía da Babitonga-SC**. 2008. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia ambiental). Centro de ciências e tecnologia do mar, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí.

DEWAILLY, É.; KNAP, A. Food from the Oceans and Human Health Balancing Risks and Benefits **Oceanography**, v. 19, n. 2, p. 84-93, 2006.

DUFFUS, J. H. **“Heavy Metals”—A Meaningless Term?**, International Union Of Pure And Applied Chemistry (IUPAC), v. 74, n. 5, p.793–807. 2002

FERNANDES, D. et al. Estudo dos riscos ocupacionais na operacao de remediacao ambiental em area contaminada por cadmio. **Revista Brasileira de Medicina do Trabalho**, p. 12, 2009.

FIOR, R. C. **Monitoramento ambiental de zinco em produtos agrícolas**. 2012. 73. Dissertação (Mestrado em Ciências), Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo.

FLEMING, L. E. et al. Oceans and human health: Emerging public health risks in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 53, n. 10, p. 545-560, 2006.

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 35, p. 201-216, 1998.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À TECNOLOGIA E AO MEIO AMBIENTE – FATMA. **Atlas Ambiental da Região de Joinville: Complexo Hídrico da Baía da Babitonga**. Florianópolis – SC: Coordenação de Joaquim L. W. Knie., 2003.

FRANCO, T.; DRUCK, G.; Padrões de industrialização, riscos e meio ambiente. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 3, n. 2, p. 61, 1998.

GHONEIM, M. M.; *et. al.* 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' journal of analytical chemistry**, v. 367(4), p. 378–83, 2000.

GILLAIN, G. et. al. Direct and Simultaneous Determination Of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi Dissolved in Sea Water By Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry With a Hanging Mercury Drop Electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 106, p. 23–37, 1979.

GOONAN, T. G. **Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Copper recycling in the United States in 2004**. Virginia 2009.

HELALI, M. A. et al. Chemical speciation of Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni and Cr in the suspended particulate matter off the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis, Tunisia). **Journal of African Earth Sciences**, v. 118, p. 35-44, 2016

HITES, R. A. **Elements Of Environmental Chemistry**. New Jersey, Wiley, p. 176-179, 2007.

IARC;OMS. **Arsenic, Metals, Fibers and Dusts. A review of human carcinogens. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.**, v. 100C, p. 121-141, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE – IBAMA. **Proteção e controle de ecossistemas costeiros: manguezal da Baía de Babitonga**, v.25, p. 13 - 22 1998.

JAMERSON, D. M.; **Introduction to Fluorescence**. 1 ed. CRC Press, 2014.

JIANG, X. et al. Distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments in the Yellow Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 83, n. 1, p. 366-375, 2014.

KASPER, D. et al. Metodologias De Coleta, Preservação E Armazenamento De Amostras De Água Para Análise De Mercúrio - Uma Revisão. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 410-418, 2015.

LALLY, C. M.; PARSONS, T. R.; **Biological Oceanography, An Introduction**. 2ed. Vancouver, 2006.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5 ed. São Paulo: 1999.

LIDE, D. R.; **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 84th. CRC, 2004.

LOCATELLI, C.; TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. **Microchemical Journal**, v. 65, n. 3, p. 293-303, 2000.

_____. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, n. 1, p. 80-89, 2001.

MAFRA, D.; COZZOLINO, S.M.F.; Importância do zinco na nutrição humana The importance of zinc in human nutrition. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 79-87, 2004.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9 ed. Porto Alegre: Bookman, p.186 – 230, 2013.

MARTA, J. C.; PAULO, C. S.-L. Distribuição e estimativas de abundância e densidade de franciscanas, *Pontoporia blainvillei* (Cetacea: Pontoporiidae), na baía da Babitonga, sul do Brasil. **Zoologia (Curitiba)**, v. 25, n. 3, p. 397, 2008.

MARTÍN-ESTEBAN, A. et al. Determination of trace metals in waters and compost by on-line precipitation coupled to flame atomic absorption spectrophotometry or ion chromatography. **Talanta**, v. 48, n. 4, p. 959, 1999.

MAZZER, A. M.; GONÇALVES, M. L.; ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS DA BAÍA DA BABITONGA, SANTA CATARINA, BRASIL: CARACTERIZAÇÃO MORFOMÉTRICA. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 12, n. 0 (2012), 2012.

MELO, G. M. P. D.; MELO, V. P. D.; MELO, W. J. D. **Metais Pesados No Ambiente Decorrente Da Aplicação De Lodo De Esgoto Em Solo Agrícola**, CONAMA. p. 22, 2004. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf>> . Acessado dia 26 de outubro de 2015.

MOURA, J. F. et al. A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, n. 8, p. 3469, 2011.

NASER, H. A. Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 72, n. 1, p. 6-13, 2013.

NOLAN, M. A.; KOUNAVES, S. P. 2000. The Source of the Anomalous Cathodic Peak during ASV with in Situ Mercury Film Formation in Chloride Solutions. **Electroanalysis**, v.12 n. 2 p. 96–99, 2000.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. D. A.; BATISTUZZO, J. A. D. O. **Fundamentos da toxicologia**. 3º Edição. São Paulo, Atheneu, 579 – 599, 2008.

OUYANG, W. et al. The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing. **Science of The Total Environment**, v. 505, p. 306-314, 2015.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Voltammetry: A brief review about concepts**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PINHEIRO, L.; CREMER, M. Sistema pesqueiro da Baía da Babitonga, litoral norte de Santa Catarina: uma abordagem etnoecológica. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 8, p. 59, 2003.

PREFEITURA DE SÃO FRANCISCO DO SUL, **Baía Da Babitonga**. <<http://www.saofranciscodosul.sc.gov.br/c/baia-babitonga>>, Acesso em: 26 de setembro de 2015.

PREGO, R.; COBELO-GARCÍA, A. Cadmium, Copper and Lead Contamination of the Seawater Column on the Prestige Shipwreck (NE Atlantic Ocean). **Analytica Chimica Acta**, v. 524, p. 23–26, 2004.

RAHMI, D. et al. Multielement determination of trace metals in seawater by ICP- MS with aid of down- sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 600-606, 2007.

RUBENS, C. L. F.; IEDA, I. L. C. A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos The contamination of the oceans by anthropogenic radionuclides. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 73, 1998.

SANTOS-ECHEANDÍA, J. Direct simultaneous determination of Co, Cu, Fe, Ni and V in pore waters by means of adsorptive cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. **Talanta**, v. 85, n. 1, p. 506-512, 2011.

SCHONBERCZR, E. A.; PICKERING, W. F. 1980. The influence of pH and complex formation on the asv peaks of Pb , Cu and Cd. **Talanta**, v. 27, n. 1, p. 11-18, 1980.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4 th. Porto Alegre: Bookman, p. 30, 2008.

SILVA, L. F. D. **Alterações morfodinâmicas no canal do linguado pela remoção do dique que o separa da Baía da Babitonga (SC)**. TOLDO JUNIOR, E. E. 2012.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8th. São Paulo, Thomson, p. 627-660, 2006.

SMITH, G. R. **Flow Studies For Recycling Metal Commodities In The United States: Lead Recycling in the United States in 1998**: U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey 1998.

SODRÉ, F. F. et. al. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 695-700, 2004.

SOUZA, D. P. **Composição e Biomassa de Copépodes na Baía da Babitonga – SC, Brasil**. Mestrado em Sistemas Costeiros e Oceânicos. Setor de Ciências da Terra, UFPR, 2013

SOUZA, D.; MACHADO, SERGIO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81, 2003.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2. São Paulo, Pearson, p. 300 – 310, 2009.

TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T. 2012. Análise De Especiação de Cobre E Zinco Empregando Voltametria de Redissolução Anódica Com Pulso Diferencial. **Química Nova** v. 35 n. 1, p.170–74, 2012

USEPA, **Method 1669**. Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels. Washington DC, 1996.

VIEIRA, C. V. et al. Caracterização morfosedimentar e setorização do complexo estuarino da Baía da Babitonga/SC. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 62-63, p. 85-105, 2008.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3rd ed. WILEY-VCH, p. 67 – 94, 2006.

WANG, J. et al. Stripping analysis into the 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1, p. 429-435, 1999.

OMS. **Environmental Health Criteria 3 - Environmental Health Criteria For Lead**. Geneva: IPCC 1977.

_____. **Environmental Health Criteria 85 – Lead – Environmental Aspects**. Geneva 1989.

_____. **Environmental Health Criteria 135 - Cadmium - Environmental Aspects**. Geneva: IPCC, 1992.

_____. **Environmental Health Criteria 200 - Copper**. Geneva: IPCC, 1998.

_____. **Environmental Health Criteria 221 - Zinc**. Geneva: IPCC, 2011.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**: RiMa, p. 55 – 87, 2008.