

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA OCEÂNICA**

**ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE COBRE EM AMBIENTES AQUÁTICOS
PRÓXIMOS AO MUNICÍPIO DO RIO GRANDE – RS**

LEONARDO CONTREIRA PEREIRA

Dissertação apresentada à Comissão de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Oceânica da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Oceânica.

Orientador: Dr Luis Felipe H. Niencheski

Co-orientador: Dr Marcio R. Milani

Rio Grande, julho de 2009.

ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE COBRE EM AMBIENTES AQUÁTICOS PRÓXIMOS AO MUNICÍPIO DO RIO GRANDE – RS

LEONARDO CONTREIRA PEREIRA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA OCEÂNICA

tendo sido aprovada em sua forma final pela Comissão de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Oceânica.

Prof. Dr. José A. S. Fontoura
Coordenador da Comissão de Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luis Felipe H. Niencheski
Orientador – FURG

Prof. Dr. Marcio Milani
Co-orientador - FURG

Prof. Dr. Claudio Dias
EE - FURG

Profa. Dra. Idel Milani
UFPEL

Ao planeta, nosso mundo, nossa vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador e amigo Felipe Niencheski pela confiança depositada na minha busca por ampliar os horizontes do meu conhecimento, visando o contato mais direto com o meio ambiente. Pelos ensinamentos que carregarei para o resto da vida.

Ao co-orientador e amigo Marcio Milani, pela paciência em me transmitir inestimável conhecimento de química, pelas discussões científicas esclarecedoras, o apoio e incentivo sempre depositados.

A amiga e colega Idel Milani, por compor a banca de defesa e mais do que isso pelas constantes palavras alentadoras nas horas difíceis, alegres nas horas boas e sérias quando foram necessárias.

Ao professor e colega Claudio Dias por compor a banca de defesa e pela compreensão dispensada.

À Karina pela eterna visão otimista, palavras de incentivo e conversas científicas.

À Lucia, pela paciência, suporte e carinho dispensados durante minha passagem pelo laboratório.

Ao Vanderlen, pelo exemplo de determinação e amizade.

À Nilza, pelo carinho e prestatividade.

Ao Guilherme pelo apoio e participação.

Ao Carlos, Liara, Janice, Meibel, Sergio, Bruno, Oda, Vitor, Celia, Josiane, Fabíula e tantos outros colegas que participaram na construção deste trabalho através do convívio no Laboratório de Hidroquímica, sempre um ótimo ambiente de trabalho.

As professoras Graça e Mônica pelas importantes sugestões.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Especial agradecimento a minha amada Amanda pelo carinho e amor compartilhado.

À minha mãe, responsável pela educação e segurança em todo trajeto que tracei até aqui.

A toda minha família, pelo simples fato de existirem e ter a sorte de ter nascido para compartilhar a sua presença.

Aos meus amigos Rômulo e Paulo Roberto, pela sincera amizade e alegria compartilhadas.

À Deus por ter me dado a oportunidade de tecer estes agradecimentos.

RESUMO

O comportamento biogeoquímico dos metais é definido principalmente pelas espécies químicas presentes, ou seja, por sua especiação química. Esse estudo apresenta resultados da especiação química de cobre no estuário da Lagoa dos Patos e na restinga que a separa do Oceano Atlântico. Está previsto que a área do estuário em pouco tempo poderá sofrer impacto por esse metal, em função do estabelecimento de um pólo naval na região. Então, é iminente e estratégica a necessidade de monitorar a situação ambiental atual, além de manter um programa permanente de acompanhamento das possíveis modificações introduzidas pelos novos empreendimentos. Esse contexto histórico-ambiental motivou a realização deste estudo, que avaliou a especiação química do cobre na forma dissolvida, diferenciando a concentração do metal lábil (ou biodisponível) da concentração do metal complexado. Em um primeiro momento foi estudada a região muito próxima do futuro pólo naval, para o estabelecimento de linha de base (background). A seguir, o estuário da Lagoa dos Patos foi estudado, envolvendo três salinidades distintas, nos períodos de inverno e primavera. Os resultados demonstram que mais de 90% do cobre encontra-se complexado por ligantes orgânicos naturais, cujas constantes de estabilidade são da ordem de 10^{13-14} , em água doce. Porém, com o aumento da salinidade a concentração de ligantes sofre um decréscimo significativo e há um aumento da fração lábil favorecendo a biodisponibilidade e trânsito do metal pela cadeia trófica, apesar das concentrações de metal dissolvido diminuir. Na segunda parte do estudo, foram coletadas amostras em um gradiente de salinidade, em condição de alta vazante. Nesta situação, a água doce apresenta altas concentrações do metal (26 a 27 nmol L⁻¹), mas apresenta também uma alta concentração de ligantes naturais (164 a 178 nmol L⁻¹), formadores de complexos estáveis, o que limita a toxicidade do metal. A salinização diminui a concentração de cobre (12 a 14 nmol L⁻¹), porém ocorre um aumento da fração lábil do metal (15 a 28%). Este fato revela a necessidade de uma adequação da legislação atual, para que esta regulamente não apenas o teor de cobre dissolvido, mas do real potencial tóxico do metal em um ambiente. Neste trabalho também foi estudada a água subterrânea da restinga que separa a lagoa dos Patos do Oceano Atlântico. Recentemente, foi demonstrado que o fluxo de macro e micronutrientes através dessa restinga para o oceano é comparável às concentrações lançadas pela água superficial através da Barra do Rio Grande. Essa contribuição dá-se através da descarga de água subterrânea (SGD), que para essa região é um fator importante na ciclagem de nutrientes e produtividade primária. São considerados resultados, preliminares, da especiação química de metais na água subterrânea de um poço desta restinga, oriundos de duas técnicas: a de gradientes difusivos de membranas (DGT) para a avaliação do cobre, vanádio, cobalto, níquel, zinco, cádmio e manganês, e a Voltametria Adsorviva de Redissolução Catódica aliada à técnica de Troca por Ligante de Competição (CLE-AdCSV) para a avaliação das concentrações das espécies químicas de cobre. A água do interior do poço foi classificada em: *superfície*, caracterizada pela presença de oxigênio dissolvido; *intermediária*, com potencial redox positivo e ausência de oxigênio dissolvido e, *fundo*, com potencial redox fortemente negativo. Os dados do DGT revelaram teores de metal lábil em média 5 vezes maiores na superfície do poço, do que nas demais zonas, exceto para manganês cuja concentração diminuiu. O estudo voltamétrico, confirmando os resultados do DGT, demonstrou que 80% do Cu total na superfície estavam na forma lábil, enquanto no fundo esse índice foi de apenas 10%. Ao final deste trabalho fica demonstrada a importância das análises de especiação química nos estudos sobre o comportamento biogeoquímico dos metais, seja pela avaliação da biodisponibilidade dos metais no estuário, como do seu comportamento na água subterrânea.

Palavras-chave: Especiação, cobre, estuário, água subterrânea, voltametria.

ABSTRACT

Metals biogeochemistry behavior is mainly controlled by chemical species presented, ie, by its chemical speciation. This study presents chemical speciation results for copper in Patos Lagoon Estuary in an area that soon shall be impacted by this metal, due to the start of shipyard operations. Results pointed out more than 90% of copper is complexed by natural organic ligands, which conditional stability constants are about 10^{13-14} . The ligands and dissolved metal concentrations diminish with increasing the salinity, but the labile fraction enhances, favoring the bioavailability and the mobility through the trophic levels.

The fast expansion of the Port of Rio Grande, situated on the banks of the estuary, brings the need to monitor the current environmental situation, and maintain a program of ongoing monitoring of possible changes made by new activities being implemented. This context motivated this study, which evaluated the chemical speciation of copper in the dissolved phase, differentiating the concentration of labile metal (or bioavailable) concentration of the metal complexed in three different salinities in the estuary of the Patos Lagoon, in periods of winter and spring. The analysis confirmed the conservative behavior of copper in relation to salinity in this estuary as described by Windom et al., 1999. Although the fresh water showed higher concentrations (26 to 27 nmol L^{-1}), also has a high capacity of metal complexation by organic ligands highly stable (164 to 178 nmol L^{-1}), which discards the toxicity of this metal. However, the meeting of waters, despite the lower concentration (12 to 14 nmol L^{-1}), copper presents significant fraction of labile metal (15 to 28%) and bioavailable to biota. This fact shows the need for adequacy of current legislation so that this set not only the content of dissolved copper, but the real potential of the metal in a toxic environment.

In some regions, the addition of elements in coastal areas by submarine groundwater discharge (SGD) can be as intense as the rivers, being an important factor in the cycling of nutrients and primary productivity. This study presents preliminary results on the chemical speciation of metals in groundwater of the area of the sand barrier. We used two different techniques: the diffusive gradients of thin layers (DGT) to evaluate copper, vanadium, cobalt, nickel, zinc, cadmium and manganese, and of adsorptive cathodic stripping voltammetry combined with the technique of competition of ligand exchange (CLE-AdCSV) for the assessment of copper. The study area comprises the zone of mixing between groundwater and water from the ocean, has been used a well depth of 15 meters located on the beach 100 meters of water line. The well was divided into three areas of study: surface (up to 4 m, where there were concentrations of dissolved oxygen), medium (4 to 10 m, where the redox potential was positive) and bottom (from 10 to 15m, where the redox potential was strongly negative). The DGT data revealed the labile metal content of on average 5 times higher on the surface of the well, than in other areas, except for manganese which concentrations declined. The voltammetric study showed the same trend observed for the copper, that 80% of total Cu in the surface was as labile, and in the bottom, this index was only 10%. The calculations of flows of elements in the SGD of the subterranean estuary of Patos lagoon, should consider carefully the conditions and location of sampling of metal parts to avoid poor estimates of intake underground adjacent to the coast.

Keywords: Speciation, copper, estuary, groundwater, voltammetry.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	11
1- INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Apresentação.....	13
1.2 Especação Química do Cobre em Ambientes Aquáticos.....	13
1.3 Área de Estudo.....	15
1.4 Justificativa.....	17
1.5 Objetivos.....	17
1.5.1 Objetivo Geral.....	17
1.5.2 Objetivos Específicos.....	18
2 - MATERIAL E MÉTODOS.....	19
2.1 Especação Química Do Cobre em Águas Naturais por Voltametria.....	20
2.1.1 Preparo de Reagentes.....	26
2.1.2 Exatidão.....	26
2.1.3 Limite de Detecção.....	27
2.2 Análise por DGT (Diffusive Gradient in Thin Film).....	28
2.3 Limpeza do Material.....	30
3 - ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	31
3.1 Cais do Dique Seco.....	32
3.1.1 Considerações Iniciais.....	32
3.1.2 Local e Procedimento de Coleta.....	33
3.1.3 Resultados e Discussão.....	34
3.1.4 Conclusões Parciais.....	37

3.2 Salinidades Distintas.....	38
3.2.1 Considerações Iniciais.....	38
3.2.2 Local e Procedimento de Coleta.....	40
3.2.3 Resultados e Discussão.....	41
3.2.4 Conclusões Parciais.....	45
4 - ÀGUAS SUBTERRÂNEAS.....	46
4.1 Considerações Iniciais.....	47
4.2 Local e Procedimento de Coleta.....	49
4.3 Resultados e Discussão.....	52
4.3.1 Perfil REDOX.....	52
4.3.2 Metal Dissolvido Total.....	53
4.3.3 Especificação Química por DGT.....	54
4.3.4 Especificação Química de Cobre por Voltametria.....	56
4.4 Conclusões Parciais.....	57
5 – CONCLUSÕES GERAIS.....	58
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE SÍMBOLOS

α' : coeficiente global do Cu^{2+}

α_{Cu} : coeficiente α para os complexos inorgânicos de Cu^{2+}

α_{CuSA} : coeficiente α para o complexo CuSA

β'_{CuXi} : constante de estabilidade para complexos de cobre com ânions maiores (X) em água do mar

$\beta'_{\text{Cu(OH)i}}$: constante ácida para o cobre

$\beta'_{\text{Cu(SA)}_2} [\text{SA}]^2$: constante de estabilidade condicional para a formação de CuSA_2

Δg : soma da espessura do gel com a espessura do filtro

A : área da janela de exposição do sistema

C_{DGT} : Concentração do elemento fornecida pela técnica DGT

[CuL] : concentração de cobre complexado pelos ligantes naturais

[CuLábil] : concentração de cobre lábil que forma o complexo com a SA

D : coeficiente de difusão (valor dado em tabela)

f_e : fator de eluição

K_{est} : constante de estabilidade condicional

$K_{\text{CuSA}} [\text{SA}']$: constante de estabilidade condicional para a formação de CuSA

L : concentração de ligantes naturais

M : massa do metal acumulada na resina

S : salinidade

t : tempo de exposição

UV : Ultra Violeta

V_{HNO_3} : volume de ácido adicionado

V_{gel} : volume do gel de resina

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Localização da Lagoa dos Patos e da cidade do Rio Grande.....	15
Figura 1.2: Estuário da Lagoa dos Patos.....	16
Figura 2.1: Polarógrafo.....	20
Figura 2.2: Voltamograma.....	21
Figura 2.3: Diagrama de separação das amostras.....	22
Figura 2.4: Exemplo de curva de titulação.....	23
Figura 2.5: Exemplo de curva obtida a partir da equação de linearização.....	25
Figura 2.6: Esquema dos constituintes do sistema DGT.....	28
Figura 3.1: Localização geográfica do ponto de coleta.....	33
Figura 3.2: Variação da concentração do cobre dissolvido em função da salinidade.....	35
Figura 3.3: Localização dos pontos de coleta, com suas respectivas salinidades.....	40
Figura 3.4: Concentrações de cobre lábil em relação ao cobre dissolvido total (dCu) para os dois períodos.....	43
Figura 4.1: Localização do ponto de coleta.....	50
Figura 4.2: Coloração do fio usado para suspender o sensor de pressão dentro do poço....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Parâmetros voltamétricos.....	22
Tabela 2.2: Exatidão, conc. nominal e conc. determinada do MRC associado aos desvios padrões (n=7).....	27
Tabela 3.1: Resultados obtidos nas campanhas amostrais.....	34
Tabela 3.2: Parâmetros característicos da especiação para diferentes estuários.....	36
Tabela 3.3: Parâmetros físico-químicos e valores do cobre dissolvido (dCu), capacidade de complexação (L) e constante de estabilidade condicional ($\log K_{est}$).....	42
Tabela 4.1: Valores de oxigênio dissolvido e Eh no perfil vertical do poço.....	53
Tabela 4.2: Valores das concentrações (nmol L^{-1}) de metais por absorção atômica.....	54
Tabela 4.3: Valores das concentrações (nmol L^{-1}) obtidas pelo método DGT.....	56
Tabela 4.4: Valores da especiação química.....	57

CAP. 1 – INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Este estudo de especiação química do cobre foi realizado em dois ambientes aquáticos distintos, mas que pertencem ao mesmo sistema lagunar. O primeiro refere-se às águas superficiais do estuário da Lagoa dos Patos; o segundo, à água subterrânea da restinga que separa a Lagoa dos Patos do Oceano Atlântico. Portanto, essa dissertação divide-se em duas partes, nos capítulos 3 e 4, referindo-se respectivamente aos dois ambientes aquáticos supracitados, em torno do município de Rio Grande, às margens do estuário da Lagoa dos Patos.

Primeiramente, é feita uma síntese da especiação química de metais e sua importância para o entendimento dos processos naturais. Logo após, faz-se uma descrição da área de estudo onde encontram-se os dois ambientes estudados. Em seguida, a justificativa e os objetivos geral e específicos.

No segundo capítulo, os materiais utilizados, os métodos aplicados e a limpeza do material são descritos.

O terceiro e quarto capítulos são divididos em considerações iniciais, local e procedimento de coleta, resultados e discussão, e conclusões de cada ambiente. Além do mais, dentro do terceiro capítulo há uma divisão no que diz respeito às coletas realizadas em frente ao cais do dique seco, e às realizadas em três salinidades distintas.

Por fim, as conclusões gerais do trabalho.

1.2 ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO COBRE EM AMBIENTES AQUÁTICOS

As atividades industriais têm aumentado consideravelmente o fluxo de diversos metais traço para águas naturais, na forma coloidal, particulada ou dissolvida, com diferentes propriedades biogeoquímicas. O transporte físico de material por rios e as descargas de áreas urbanas e industriais, juntamente com o ciclo biogeoquímico natural, pode contribuir para a variabilidade na concentração, distribuição e destino desses metais nos estuários. Embora muitos metais pesados sejam elementos essenciais, todos têm potencial tóxico para os organismos quando suas concentrações estiverem acima de certos limites e para a proteção da biota aquática é importante que esses limites não sejam ultrapassados. Porém, a toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade de metais traço em águas naturais são mais afetadas pela

forma como esses elementos ocorrem, ou seja, por sua especiação química, do que pela sua concentração total (Donat et al, 1994).

O termo ‘especiação química’ é definido pela IUPAC como “a forma específica de um elemento: composição isotópica, estado de oxidação ou eletrônico, estrutura molecular ou complexo”. Ou seja, especiação química de um elemento implica conhecer sua distribuição entre as espécies químicas presentes em um sistema.

Usualmente em ambientes aquáticos, o metal dissolvido pode estar presente na forma de íon metálico hidratado livre, de complexos inorgânicos e de complexos orgânicos. Das três formas, o íon metálico hidratado livre é visto como sendo o mais biodisponível e podendo ser muito tóxico para o fitoplâncton, enquanto a maioria dos complexos inorgânicos e orgânicos é considerada não prontamente biodisponível para os organismos (Velasquez et al. , 2002). Os íons metálicos hidratados livres usualmente estão presentes em quantidades diminutas nas águas naturais, uma vez que tendem a formar complexos estáveis com uma grande variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos. Segundo Hirose (2006), tem sido amplamente comprovado através de uma variedade de técnicas analíticas, que a complexação pela matéria orgânica domina a especiação química de alguns metais biogênicos como cobre, zinco, cobalto e ferro em água do mar, podendo também controlar a geoquímica de metais pela redução da taxa de fixação (van den Berg et al, 1990; Waeles et al, 2004).

O cobre é considerado um micronutriente essencial para várias funções biológicas e para assegurar a integridade estrutural de tecidos para diversos organismos, principalmente para o organismo humano. Porém, quando presente em concentrações elevadas, o cobre pode apresentar efeitos tóxicos. Muitos organismos marinhos, incluindo bactérias, fitoplâncton, larvas de caranguejo e copépodes demonstram respostas tóxicas a baixas concentrações desse elemento.

A compreensão da especiação química e das reações envolvidas na transformação das espécies químicas é fator importante, que pode elucidar o mecanismo através do qual um ambiente aquático pode se tornar problemático para a manutenção de sua cadeia trófica. Então, uma justificativa plausível para realizar estudos de especiação é que uma espécie de um elemento pode ter um impacto maior sobre os seres vivos, mesmo estando presente em concentração bastante baixa. Somente pelo conhecimento da especiação e pela compreensão da fonte e do destino dos elementos químicos se torna possível entender integralmente um ambiente aquático (Niencheski et al.,2008). Assim, o entendimento dos processos e dos fatores envolvidos na mobilidade de metais traço nos ambientes aquáticos é necessário para

melhor gerenciar o ambiente costeiro, definindo, por exemplo, o nível aceitável para despejos urbanos, industriais ou de dragagem.

1.3 ÁREA DE ESTUDO

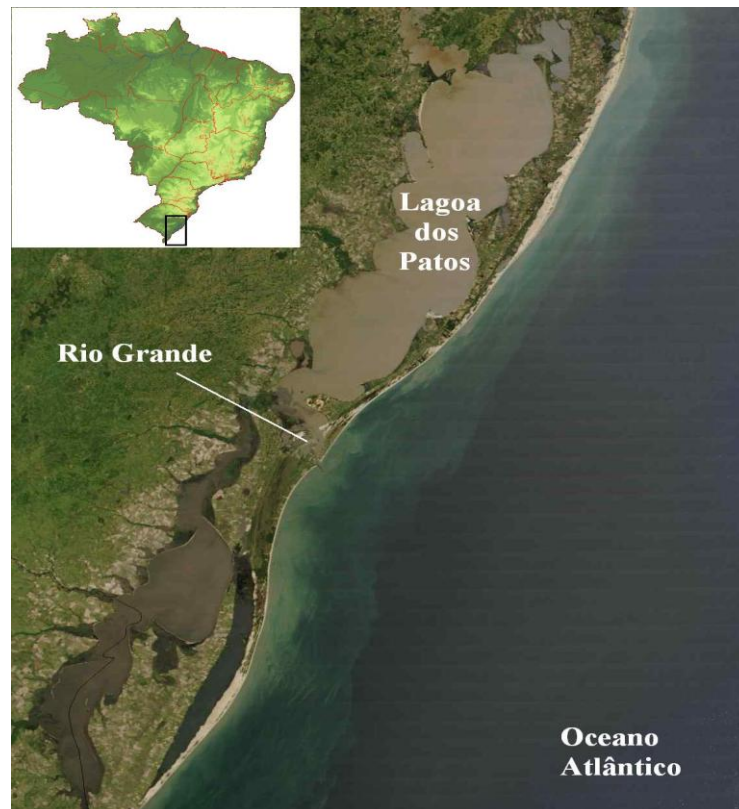


Figura 1.1 - Localização da Lagoa dos Patos e da cidade do Rio Grande

A Lagoa dos Patos situa-se na zona costeira ao sul do Rio Grande do Sul, ocupando uma área de cerca de 10360 km^2 (figura 1.1). O trecho sul da Lagoa, incluindo-se o canal de trocas com o Oceano Atlântico, constitui uma preciosa área estuarial que ocupa cerca de 10% da área lagunar, responsável pelo extraordinário sistema ambiental lacustre-marinho, definidor de um ecossistema flori-faunístico de inigualável importância no litoral brasileiro. A alimentação desse sistema é processada por diversificada rede hidrográfica que carrega para o sistema lacustre o produto da lavagem continental (run-off). A grande massa de material orgânico e inorgânico que chega às lagoas é movimentada até a zona de contato com o oceano, onde, por força de trocas via canal de acesso mistura-se às águas marinhas, produzindo a gênese do ambiente estuarial. A vazão máxima da barra fica em torno de $23.000 \text{ m}^3/\text{s}$, com velocidade de corrente atingindo valores superiores a $0,5 \text{ m/s}$ quando sopram com grande intensidade os ventos de nordeste. O impulso de saída de água pela barra chega a 20 km dispersando-se até 80 km fora da barra.

O município de Rio Grande, com 180.000 habitantes, situa-se numa planície costeira na forma de uma península, na margem oeste do estuário da Lagoa dos Patos (figura 1.2). Como limites hídricos, ao norte e leste da cidade situam-se zonas de canais, pertencentes ao canal de acesso ao porto, onde a hidrodinâmica e a profundidade geralmente são maiores. Ao sul, na desembocadura do estuário foram construídos os molhes da barra, dois braços de pedra com aproximadamente 4 km de extensão. Nos outros limites encontram-se zonas de baixios ou sacos. Situado ao sul do Trópico de Capricórnio, o território riograndino encontra-se sujeito a condições climáticas temperadas brandas, com forte influência oceânica.



Figura 1.2 - Estuário da Lagoa dos Patos

Geologicamente, a região constitui-se de uma estrutura sedimentar marinha e continental, intercalando ambientes lagunares e deltaicos, de idade quaternária. A área riograndina da bacia de Pelotas corresponde a sequências sedimentares com espessuras de até 300m, sendo fortemente marcada por depósitos recentes, de natureza continental, deltaica e lagunar. Os aportes continentais são descarregados na região lagunar pela ampla rede hidrográfica que se dirige para leste. Na verdade, o sistema lagunar costeiro Patos-Mirim constitui, na atualidade, um notável receptáculo de sedimentos continentais, contribuindo às sequências evolutivas recentes (Vieira, 1983).

O município abriga um dos maiores portos nacionais em movimentação de contêineres, e atualmente está sendo construído um dique seco junto ao canal de acesso ao Porto. O calado do dique será de 12 m, ocupando uma área em torno de 42000 m². Além disso, para permitir a entrada de supercargueiros, o canal de acesso ao porto está sendo aprofundado, de aproximadamente 14 para 20 metros.

1.4 JUSTIFICATIVA

O tema do presente trabalho é a especiação química de metais em ambientes aquáticos, sendo dada ênfase especial ao estuário da Lagoa dos Patos. Embora a Universidade Federal do Rio Grande tenha tradição nos estudos de metais em ambientes aquáticos/oceânicos os dados disponíveis referem-se apenas à concentração total do metal ou concentração total de metal dissolvido, não sendo feitos estudos de especiação química das diferentes formas em que esses elementos podem se apresentar no ambiente. Atualmente é sabido que a concentração total de um metal deve ser avaliada cuidadosamente, pois nem sempre reflete o risco potencial de contaminação. As informações aqui descritas poderão auxiliar numa melhor avaliação dos fenômenos físico-químicos ocorridos durante o transporte de material da plataforma continental para o oceano. Assim, o trabalho é fundamental à compreensão do ambiente costeiro riograndino e do impacto de atividades antropogênicas sobre ele.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 Objetivo Geral

Realizar a especiação química do cobre dissolvido nos ambientes aquáticos que margeiam a cidade do Rio Grande, com o intuito da compreensão dos processos nos quais o cobre está envolvido, assim como das conseqüências de aportes antrópicos do metal nesse ambiente.

1.5.2 Objetivos Específicos

- i . Estudar a especiação química do cobre dissolvido no canal de acesso ao porto de Rio Grande, em frente ao futuro dique seco, viabilizando comparações das concentrações e suas espécies químicas, quando da operação do empreendimento.
- ii . Avaliar a especiação química do cobre dissolvido no estuário da Lagoa dos Patos, em três diferentes salinidades, a fim de verificar o seu comportamento frente à variação dos parâmetros causados pelo encontro das águas nesse ambiente.
- iii . Avaliar a especiação química do cobre, vanádio, cobalto, níquel, zinco, cádmio e manganês na água subterrânea da restinga entre a Lagoa dos Patos e o Oceano Atlântico, em um poço localizado próximo à praia, junto a um sangradouro, através das técnicas voltamétrica e DGT. Desse modo, objetiva-se uma previsão preliminar do comportamento geoquímico dos metais na descarga submarina de água subterrânea próximo à costa.

CAP. 2 – MATERIAL E MÉTODOS

2.1 ESPECIAÇÃO QUÍMICA DO COBRE EM ÁGUAS NATURAIS POR VOLTAMETRIA

A especiação química de metais tem sido bastante estudada através de técnicas baseadas na voltametria devido à simplicidade, baixo custo e principalmente pela possibilidade de obtenção de informações relacionadas à fração lábil do metal. A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente vs. potencial obtida é chamada de voltamograma. Quando para o eletrodo de trabalho utiliza-se uma gota de mercúrio, a técnica é denominada polarografia, sendo realizada no equipamento chamado polarógrafo, como o mostrado na figura 2.1.



Figura 2.3 - Polarógrafo

Na análise da especiação do cobre em águas naturais, podem ser utilizados métodos voltamétricos de redissolução altamente sensíveis como a voltametria adsortiva de redissolução catódica aliada à técnica de troca por ligante de competição, do inglês, Competing Ligand Exchange-Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry (CLE-AdCSV). Na voltametria de redissolução catódica, o primeiro passo a ser realizado é uma deposição dos

íons metálicos em um eletrodo de gota pendente de mercúrio. Em seguida, o potencial é varrido em direção negativa e a corrente do elemento ou ligante depositado é medida, gerando o voltamograma, mostrado na figura 1. Como regra geral, no caso da voltametria catódica, a etapa de deposição difere daquela da voltametria anódica visto que o metal é primeiramente complexado com um agente complexante (neste estudo a Salicilaldoxima). Para promover a adsorção do complexo no eletrodo de mercúrio, aplica-se um potencial de cerca de 300 a 600 mV mais positivo do que o potencial de redução do metal do complexo formado. Assim, a técnica passa a se chamar voltametria adsortiva de redissolução catódica.

Existe um grande número de ligantes que podem ser usados por essa técnica, porém quando a salicilaldoxima (SA) é utilizada como ligante de competição, obtém-se uma maior sensibilidade analítica (Campos e van den Berg, 1994).

Através dessa técnica pode-se conhecer a característica do cobre em ambientes aquáticos, mais especificamente a concentração na forma lábil (Cu lábil), a concentração de sítios ligantes ou capacidade de complexação (L), e a constante de estabilidade condicional do cobre com os ligantes presentes na amostra (K_{est}) através de uma titulação da amostra utilizando como titulante uma solução de Cu^{2+} e determinação voltamétrica na presença de ligante de complexação (Campos e van den Berg, 1994).

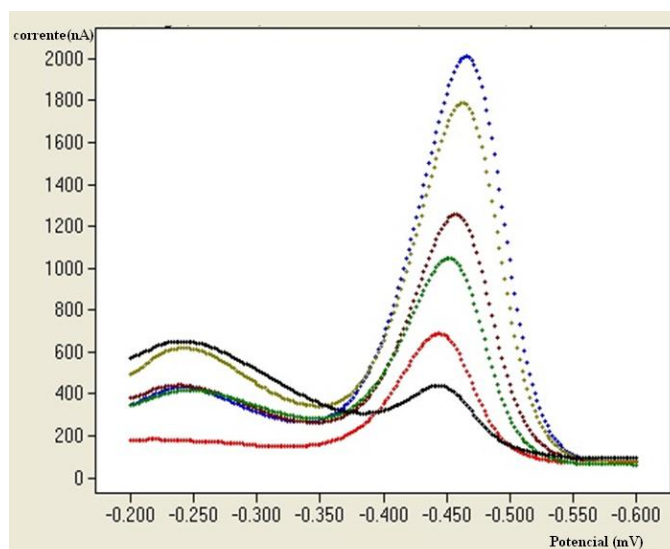


Figura 2.2: Voltamograma

Os parâmetros voltamétricos utilizados são mostrados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros voltamétricos

Potencial Inicial, V	-0,2
Potencial Final, V	-0,6
Potencial de Condicionamento, V	-1,2
Tempo de Condicionamento, s	120
Tempo de Equilíbrio, s	5
Tempo de Deposição, s	10
Tempo de Purga, s	30
Frequência, Hz	50
Altura de Pulso, mV	25

A figura 2.3 mostra a sequência de separação das amostras para análises de cobre dissolvido total e cobre lábil.

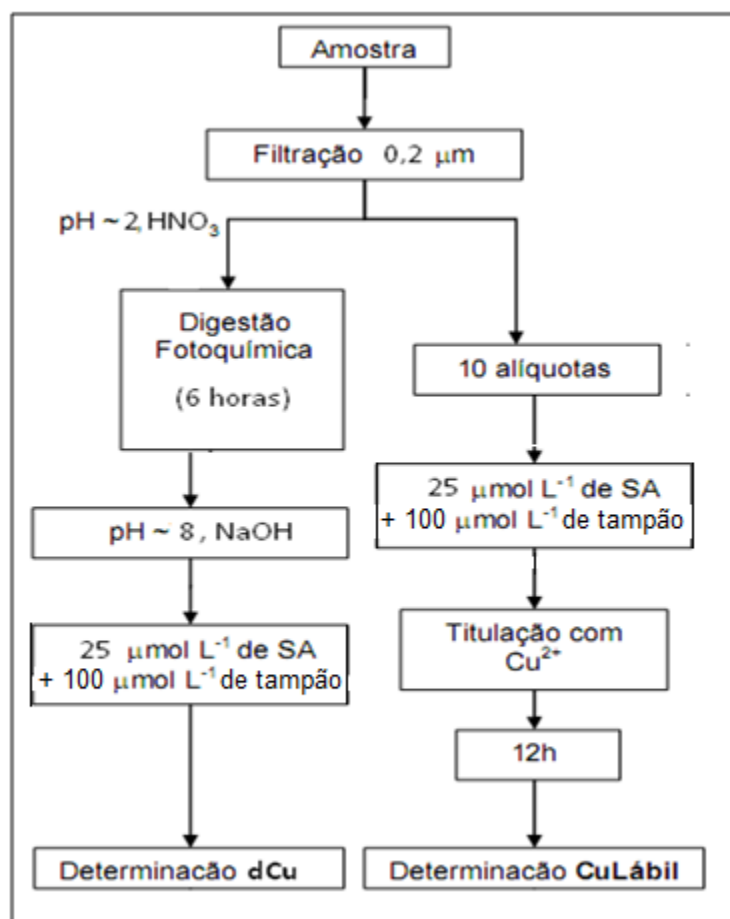


Figura 2.3 - Diagrama de separação das amostras

Para determinação do cobre dissolvido total na amostra, uma alíquota da amostra filtrada teve seu pH corrigido para cerca de 2, pela adição de ácido nítrico Suprapur[®], na proporção de 100µL de ácido por 100mL de amostra.

Uma alíquota de 50mL da amostra assim tratada, foi submetida à radiação ultravioleta durante 6 horas em um foto-digestor com lâmpada de mercúrio de 100W .

A titulação é realizada transferindo 10 mL da amostra filtrada, contendo $25\mu\text{mol L}^{-1}$ de salicilaldoxima, para cada uma das 10 células voltamétricas de teflon. Em cada célula foram adicionadas quantidades crescentes de cobre, além de manter uma célula sem adição. A amplitude das concentrações depende da concentração de cobre naturalmente na amostra. As células então são mantidas em repouso por 12 horas antes da análise voltamétrica, para permitir o equilíbrio químico. Os valores de intensidade de corrente de pico obtidos por voltametria referem-se à redução do complexo Cu-SA, em cada célula como mostrado na figura 2.4.

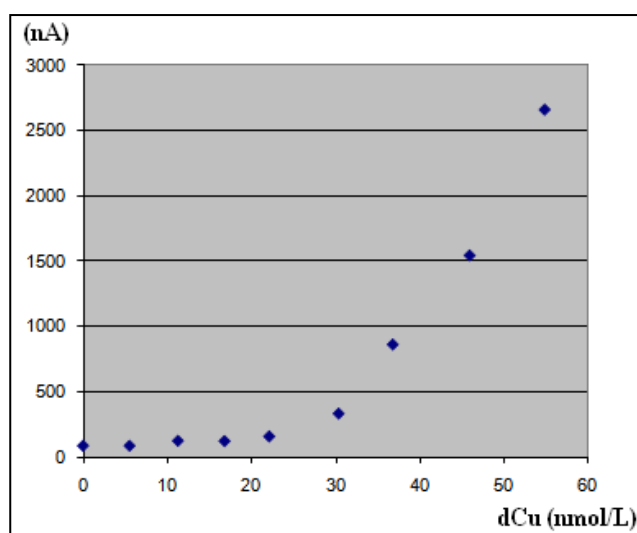


Figura 2.4 - Exemplo de curva de titulação

A partir dos dados obtidos em cada titulação foram realizados cálculos baseados na equação de linearização descrita em van den Berg, 1984 e Ruzic, 1982, para determinar a constante de estabilidade condicional (K_{est}) e concentração de ligantes (L). As concentrações de cobre complexado e cobre lábil (inorgânico e livre) são calculadas pela combinação das medidas de voltametria com dados termodinâmicos e balanços de massa das espécies envolvidas. Nota-se no comportamento da curva de titulação que não há variação significativa da intensidade de corrente de pico do complexo formado entre o cobre e o ligante, em função da concentração de cobre adicionado somado à concentração do metal dissolvido naturalmente presente na amostra. Isto significa que o metal adicionado está sendo complexado pelos ligantes naturais. A partir de uma certa concentração de cobre adicionado, a corrente de pico varia proporcionalmente à concentração de cobre. Isso evidencia que ocorreu

uma saturação dos sítios disponíveis para complexação, e a partir deste ponto todo cobre adicionado encontra-se na forma eletroativa ou lábil, o que resulta na complexação pelo ligante adicionado. ³

Em seguida, é possível determinar a concentração de cobre lábil para cada ponto da curva, através da razão entre a intensidade de corrente e o coeficiente angular da equação de reta dos três ou quatro últimos pontos da curva de titulação, dependendo das características de cada curva. Com esses dados, a concentração de cobre complexado pelos ligantes naturais (CuL) é determinada subtraindo-se o teor de cobre lábil do teor de cobre dissolvido. Os parâmetros K_{est} e L , constante de estabilidade e capacidade de complexação respectivamente, são obtidos através da equação de linearização derivada de relações de balanço de massa e constante de estabilidade condicional (Ruzic, 1982; van den Berg, 1984):

$$\frac{[CuLábil]}{[CuL]} = \frac{[CuLábil]}{L} + \frac{\alpha'}{[K_{est} \cdot L]} \quad (2.1)$$

onde $[CuL]$ é a concentração de cobre complexado pelos ligantes naturais, $[CuLábil]$ é a concentração de cobre lábil que forma o complexo com a SA, L é a concentração de ligantes naturais, K_{est} a constante de estabilidade condicional e α' o coeficiente global do Cu^{2+} :

$$\alpha' = (\alpha_{Cu'} + \alpha_{CuSA}) \quad (2.2)$$

onde $\alpha_{Cu'}$ é o coeficiente α para os complexos inorgânicos de Cu^{2+} e α_{CuSA} o coeficiente α para o complexo CuSA.

$$\alpha_{Cu'} = 1 + \Sigma(\beta'_{CuXi} [X]^i) + \Sigma(\beta'_{Cu(OH)i} / [H^+]^i) \quad (2.3)$$

onde, β'_{CuXi} é a constante de estabilidade para complexos de cobre com ânions maiores (X) em água do mar e $\beta'_{Cu(OH)i}$ é a constante ácida para o cobre.

$$\alpha_{CuSA} = K_{CuSA} [SA'] + \beta'_{Cu(SA)_2} [SA]^2 \quad (2.4)$$

onde, $K_{CuSA} [SA']$ é a constante de estabilidade condicional para a formação de CuSA, $\beta'_{Cu(SA)_2} [SA]^2$ é a constante de estabilidade condicional para a formação de CuSA₂, as quais são calculadas dependendo da salinidade, segundo Campos e van den Berg por:

$$\log K_{\text{CuSA}} = (10,12 \pm 0,03) - (0,37 \pm 0,02) \log S \quad (2.5)$$

e

$$\log \beta'_{\text{Cu(SA)}_2} = (15,78 \pm 0,08) - (0,53 \pm 0,07) \log S \quad (2.6)$$

onde S representa a salinidade.

Com posse desses dados, é construído um gráfico relacionando a razão entre o cobre lábil e cobre complexado, em função da concentração do cobre lábil, como mostra a figura.

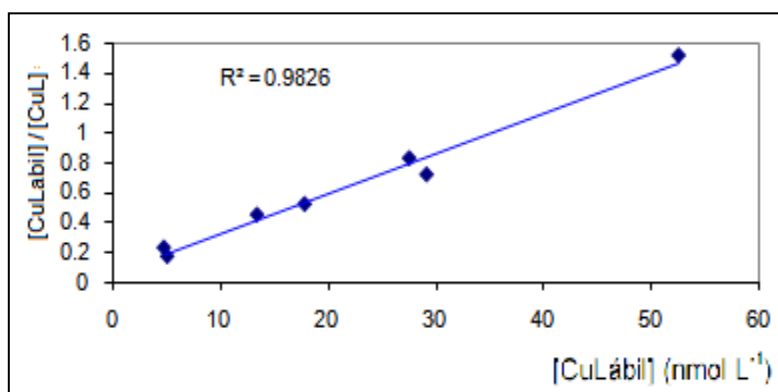


Figura 2.5: Exemplo de curva obtida a partir da equação de linearização

A concentração dos ligantes naturais [L] é obtida pelo inverso da inclinação do gráfico de $[\text{Cu}_{\text{lábil}}]/[\text{CuL}]$ em função de $[\text{Cu}_{\text{lábil}}]$ e a constante de estabilidade condicional é calculada pela equação.

$$K_{\text{est}} = \alpha' \text{ Inclinação} / \text{intersecção com o eixo y} \quad (2.7)$$

Finalmente, a concentração de Cu^{2+} é calculada pela equação (2.8).

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}_{\text{lábil}}] / \alpha' \quad (2.8)$$

2.1.1 Preparo de Reagentes

I. Salicilaldoxima 0,01M

Pesar 0,0686 g de salicilaldoxima;

Transferir para béquer de 100 mL;

Preparar 50 mL de HCl 0,1M:

Transferir 0,608 mL de HCl Suprapur para balão volumétrico de 50 mL;

Completar o volume com água ultrapura;

Completar a massa do béquer a 50g com a solução de HCl 0,1M.

II. Tampão borato pH 8,35

a. Em um béquer de 25 mL:

Pesar 1,546g de ácido bórico (a solução equivale a H_3BO_3 1M);

Adicionar 0,656 mL de hidróxido de amônio Suprapur (a solução equivale a NH_4OH 0,35M);

Completar a massa a 25g com água ultrapura;

b. Irradiar a solução com UV por 4 horas;

c. Conservar sob refrigeração.

2.1.2 Exatidão

Exatidão de um método analítico avalia o grau de concordância entre o resultado de uma medição e o respectivo valor de referência aceito como verdadeiro (INMETRO,2003). Neste trabalho a exatidão será avaliada pela utilização de material de referência certificado (MRC) NASS – 4, para água do mar, em 7 amostras com determinação em triplicata, num total de 21. Material certificado para águas doce e estuarina deveriam ser usados, porém a falta deste material impossibilitou seu uso.

Expressa em porcentagem, a exatidão pode ser calculada por:

$$\text{Exatidão \%} = \{ 1 - [(\text{valor obtido} - \text{valor real}) / \text{valor real}] \} \times 100 \quad (2.9)$$

A tabela 2.2 apresenta os resultados encontrados nos ensaios de exatidão realizado no Material de Referência Certificado NASS-4.

Tabela 2.2-Exatidão, conc. nominal e conc. determinada do MRC associado aos desvios padrões (n=21)

MRC_{nominal}	MRC_{determ.}	Exatidão
(nmol L⁻¹)	(nmol L⁻¹)	
3,59 ± 0,17	3,23 ± 0,45	90,03%

A relativamente baixa exatidão do método avaliada pelos resultados acima está associado ao baixo valor do metal no material de referência certificado. Entretanto, o intervalo da concentração determinada está dentro do intervalo aceitável pelo fabricante. É útil mencionar que a maioria das amostras utilizadas neste estudo tem concentrações acima da concentração do material de referência, reduzindo assim o erro associado à exatidão do método.

2.1.3 Limite de Detecção

O limite de detecção é definido pela menor quantidade de uma substância presente em uma amostra que possa ser detectado por um procedimento analítico ao qual se associa um nível de confiança especificado, mas não necessariamente quantificado (INMETRO, 2003). Para validação de um método analítico, é normalmente suficiente fornecer uma indicação do nível em que a detecção do analito começa a ficar problemática, ou seja, “Branco + 3s” e “0 + 3s”, considerando análise de sete ou mais amostras de branco e de brancos com adição, respectivamente. Neste trabalho, o limite de detecção foi estimado utilizando uma análise de sete amostras de branco, resultando em um valor de 0,42 nmol L⁻¹ e o desvio padrão (s) teve valor de 0,37 nmol L⁻¹. Sendo assim, o limite de detecção foi estimado em 1,53 nmol L⁻¹. Devido aos valores das concentrações analisadas neste trabalho, o valor do limite de detecção é considerado adequado.

2.2 ANÁLISE POR DGT (DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM)

O sistema consiste em 3 pequenas camadas finas sobrepostas: um filtro de 0,45 μm , uma camada de gel difusivo e uma camada de resina Chelex (Figura). As camadas ficam dispostas nesta ordem, sendo a camada filtrante exposta diretamente ao meio ambiente por uma abertura da placa frontal. A camada difusiva é composta por hidrogel íon-permeável e a última camada composta por um gel quelante onde o metal biodisponível fica acumulado. Nesta técnica, a quantidade do metal acumulado é proporcional à concentração externa da espécie lábil, do tempo de exposição, da área superficial exposta e do coeficiente de difusão do metal no sistema. A técnica DGT é aplicada diretamente *in situ*, exposta as reais alterações do ambiente, sendo de baixo custo e tem sido recentemente aplicada em corpos hídricos variados, inclusive no estuário da Lagoa dos Patos (Andrade, 2004; Wallner-Kersanach et al, 2009)

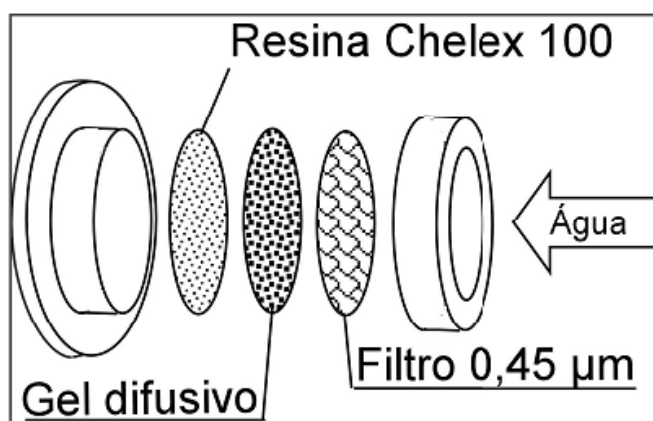


Figura 2.6: Esquema dos constituintes do sistema DGT (Fonte: Andrade, C.F., 2004)

O sistema DGT utiliza um agente ligante, que acumula quantitativamente espécies solúveis, após a passagem através de uma membrana difusiva. Um filtro de 0,45 μm de nitrato de celulose fraciona os elementos dissolvidos do particulado. Um hidrogel de poliacrilamida é comumente utilizado como camada difusiva e outra camada de gel como agente ligante, que constitui a resina Chelex 100. As duas camadas de gel e o filtro são fechados em um pequeno compartimento plástico, constituindo a unidade de DGT.

Após a amostragem, os sistemas são transportados refrigerados até o laboratório, onde as unidades são abertas em capela de fluxo laminar. De cada unidade, retira-se o gel de resina colocando-os individualmente em tubos de reação de capacidade de 2 ml imersos em 1 ml de

solução HNO₃ 1M. A leitura da concentração de metais acumulada na resina só pode ser realizada após 24 horas deste procedimento a fim de garantir a total eluição dos elementos na solução ácida. Desta solução retira-se uma alíquota para leitura por espectrometria de absorção atômica. Todas as leituras desta técnica foram feitas no Skidaway Institute of Oceanography (EUA). Os resultados foram expressos em termos de massa e concentração do metal acumulada no gel de resina segundo Zhang, H. (1995).

A concentração encontrada na solução, Ce, é utilizada para o cálculo de acúmulo de massa (M).

$$M=Ce(V_{\text{HNO}_3}+V_{\text{gel}})/fe \quad (2.10)$$

onde:

V_{HNO_3} = volume de ácido adicionado;

V_{gel} = volume do gel de resina;

fe = fator de eluição.

A concentração do elemento fornecida pela técnica DGT (C_{DGT}) e dada pela seguinte fórmula:

$$C_{\text{DGT}}= M.\Delta g/ Dt.A \quad (2.11)$$

Onde:

M= massa do metal acumulada na resina;

Δg = é a soma da espessura do gel com a espessura do filtro;

D = coeficiente de difusão (valor dado em tabela)

t = tempo de exposição;

A = área da janela de exposição do sistema.

2.3 LIMPEZA DO MATERIAL

Todo material utilizado foi lavado segundo a técnica recomendada para limpeza de material a ser usado na determinação de constituintes traço (Milani et al, 2005). Os frascos de polietileno para coleta e armazenamento de amostras e reagentes, as células polarográficas de Teflon[®] e as mangueiras Masterflex[®] foram lavadas durante uma semana em ácido nítrico 1M, e logo após em água ultrapura (Miilli-Q) por três dias. A fim de garantir que as amostras não fossem contaminadas, todas as operações envolvendo a sua manipulação foram realizadas em bancada de fluxo laminar (LABCONCO).

CAP. 3 – ÁGUAS SUPERFICIAIS

3.1 CAIS DO DIQUE SECO

3.1.1 Considerações Iniciais

Especiação de um elemento implica conhecer sua distribuição entre as espécies químicas presentes em um sistema. Segundo Hirose (2006), tem sido amplamente comprovado através de uma variedade de técnicas analíticas, que a especiação química de metais em um ambiente aquático, como por exemplo, o cobre, é dominada pelos ligantes orgânicos presentes.

Conforme Gerringa et al (1998), o comportamento do cobre em estuários é controlado por inúmeros processos biogeoquímicos tais como complexação, adsorção, dessorção, precipitação e redissolução, que ocorrem tanto na coluna de água quanto no sedimento. Segundo Windom et al (1999), o cobre apresenta um comportamento diferenciado dos demais metais presentes em ambientes mixualinos. Em geral, para baixas salinidades ocorre uma alta adsorção dos metais no material em suspensão, porém com o aumento da salinidade ocorre a dessorção dos metais e, paralelamente, a sua mobilização do ambiente redutor pela ressuspensão dos sedimentos. No entanto, o cobre dissolvido apresenta comportamento conservativo no estuário, sendo sua concentração inversamente proporcional à salinidade. Os estuários caracterizam-se por ser um ambiente de mistura e assim alguns parâmetros, tais como sólidos suspensos, salinidade, pH, sofrem constantes alterações. Essas alterações podem mudar a especiação dos metais traço, e conseqüentemente, podem alterar a reatividade e a assimilação dessas espécies pelos organismos.

O município de Rio Grande está cercado por diversos ambientes aquáticos, destacando-se a Lagoa dos Patos, que possui contato direto com o Oceano Atlântico. As atividades industrial, portuária e rural, além do esgoto doméstico, contribuem diretamente para o aporte de metais ao ambiente aquático. A recente instalação de um novo pólo naval no município surge como uma fonte potencial de aporte de cobre, sobretudo porque as tintas anticrustrantes utilizadas nas estruturas navais são compostas principalmente por sais de cobre (Jones e Bolam, 2007; Paradas e Amado Filho, 2007).

O objetivo desta seção é avaliar o comportamento do cobre dissolvido em amostras coletadas no canal de acesso ao porto de Rio Grande, junto à futura instalação de um estaleiro, assim como em uma amostra coletada próxima a uma marina, onde há uso freqüente de tintas anticrustrantes. Foram determinadas a fração lábil do cobre, sua capacidade de complexação no ambiente e a estabilidade dos principais complexos formados com moléculas naturais. Os

resultados servirão para futuras comparações do ambiente após a entrada em operação do referido estaleiro.

3.1.2 Local e Procedimento de Coleta

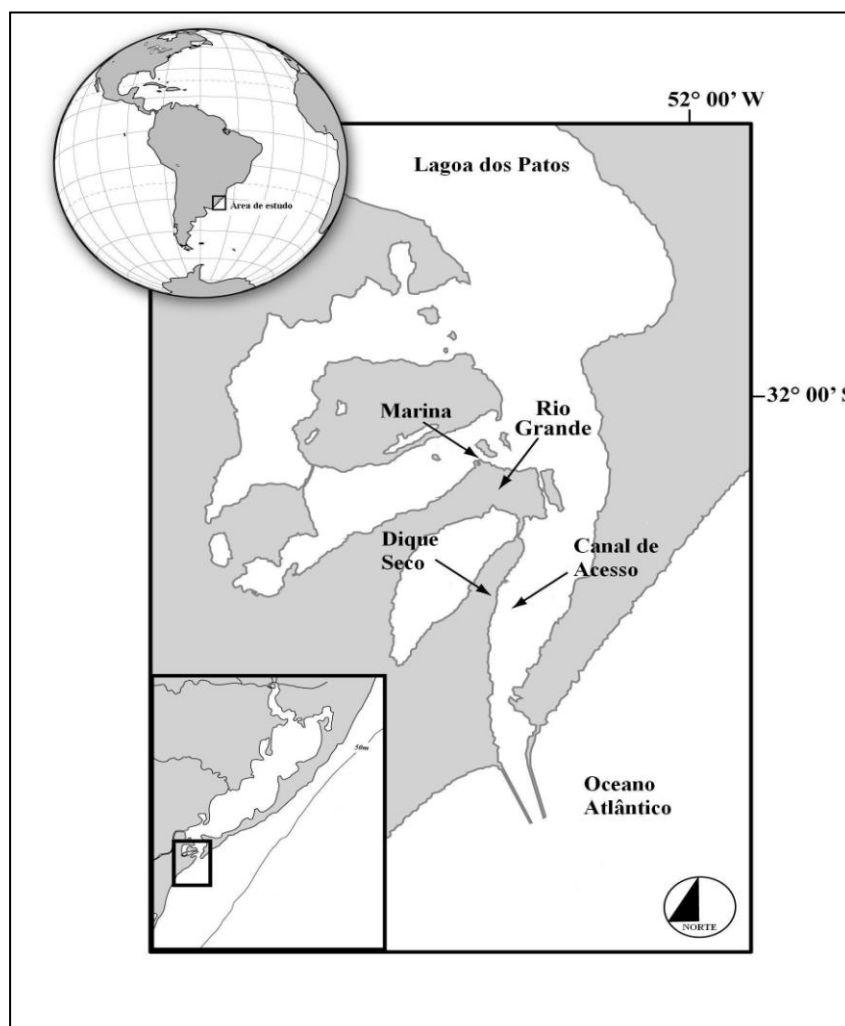


Figura 3.1 – Localização geográfica do ponto de coleta.

O município de Rio Grande com 180.000 habitantes, tem a forma de uma península na margem oeste do estuário da Lagoa dos Patos. Como limites hídricos, ao norte e leste da cidade situam-se zonas de canais, pertencentes ao canal de acesso ao porto, onde a hidrodinâmica e a profundidade geralmente são maiores, o que confere maior diluição dos efluentes lançados e maior capacidade auto-depurativa do ambiente hídrico. Nos outros limites encontram-se zonas de baixios ou sacos com menor renovação de água. O município abriga um dos maiores portos nacionais, em movimentação de container, e atualmente está sendo construído um dique seco junto ao canal de acesso ao Porto para futura instalação de

um estaleiro. O calado do dique é de 12 m e ocupa uma área de 46000 m². Na Figura 1 está mostrada a área descrita. As amostras foram coletadas no canal de acesso ao Porto de Rio Grande a 30m do cais do dique seco (S 32°05'552" W 52°06'010"), e no píer do museu oceanográfico, a 4 metros de profundidade, conforme assinalado na Figura 3.1.

As amostras foram coletadas nos meses de março, maio, julho e novembro de 2008, usando uma bomba peristáltica e um tubo de silicone. A amostragem no mês de novembro foi feita junto ao píer do museu oceanográfico, próximo a uma marina. As amostras foram mantidas sob refrigeração durante o transporte para o laboratório, sendo preparadas para análise no máximo após 1 hora da coleta. As amostras foram filtradas através de membrana Nucleopore[®] 0,2 µm em sistemas de filtração Sartorius, sob ação de vácuo.

3.1.3 Resultados e Discussão

Os valores de pH, Eh, temperatura e salinidade coletados concomitantemente à amostragem são expressos na Tabela 3.1. Há de se notar a relação da salinidade com a época do ano que a amostragem foi realizada. Salinidade baixa é observada nos meses de julho e novembro, nos quais comumente há uma maior ocorrência de chuvas na região de abrangência da bacia de drenagem da Lagoa dos Patos. No mês de março, geralmente mais seco, uma maior e mais longa inclusão salina acontece no estuário.

Tabela 3.1: Resultados obtidos nas campanhas amostrais.

	Março	Maio	Julho	Nov
Salinidade, psu	33	21	12	2
pH	7,9	8,0	7,6	7,3
eH, mV	+205	+153	+135	---
T, °C	22,5	15,0	14,5	25
DCu, nmol L ⁻¹	11,1	17,8	20,5	22,7
Cu _{labil} , nmol L ⁻¹	1,3	0,8	1,3	1,8
Cu _{labil} /dCu, %	11,7	4,3	6,2	7,9
L, nmol L ⁻¹	15,7	27,2	118,9	104

De acordo com Windom et al (1999), a concentração de cobre dissolvido tem comportamento conservativo no estuário da Lagoa dos Patos, sendo a concentração do metal

inversamente proporcional à salinidade, como mostra a Figura 2. Com relação ao cobre lábil, uma tendência oposta é observada, visto que a fração em relação ao cobre dissolvido tende a aumentar com o aumento da salinidade. Deve-se notar que o valor elevado da fração de cobre lábil na amostra do mês de novembro, deve-se provavelmente à localização do ponto de coleta, próximo a uma marina, e portanto, mais susceptível ao aporte de cobre.

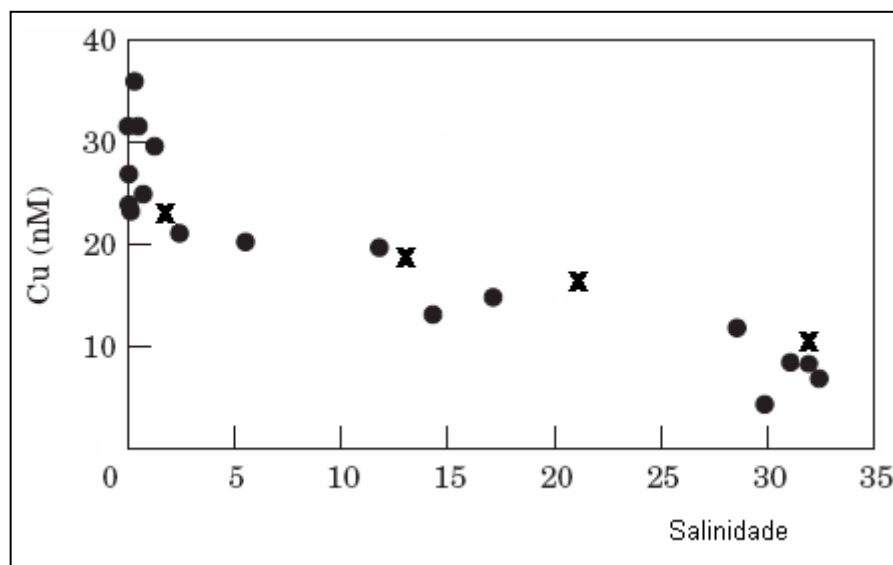


Figura 3.2 – Variação da concentração do cobre dissolvido em função da salinidade. (●: Dados extraídos de Windom et al (1999); x: Resultados desse estudo).

Conforme observado na Figura 3.2 os teores de cobre dissolvido concordam razoavelmente com as concentrações para o estuário da Lagoa dos Patos apresentados por Windom et al (1999). Embora o número de amostras analisadas neste estudo seja reduzido, a concordância com os valores apresentados naquele trabalho atestam a qualidade dos dados obtidos, confirmando o comportamento conservativo do cobre com relação à salinidade.

É importante ressaltar que as concentrações apresentadas no trabalho desenvolvido por Windom et al (1999), foram obtidas por uma técnica analítica (espectrometria de absorção atômica) totalmente independente da usada neste trabalho (voltametria).

Na Tabela 3.2 estão mostrados valores de alguns parâmetros de especiação para diferentes ambientes, além dos obtidos nesse trabalho. Os valores das constantes de estabilidade obtidos no presente estudo encontram-se muito próximos aos da Tabela 3.2. O perfil da concentração de ligante e da constante de estabilidade, em função da salinidade, para Rio Grande é muito semelhante ao observado por Gerringa et al (1998) para o estuário de

Westerhelde, Holanda. A concentração de ligantes naturais é reduzida com o aumento da salinidade, principalmente porque as macromoléculas orgânicas, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, tendem a flocular e precipitar com o aumento da força iônica da água. Outro fator importante que explica esse comportamento é que essa técnica usa a concentração do cobre para calcular a concentração de ligantes, ou seja, a medida da concentração de ligantes naturais é uma medida indireta. Assim, se os sítios dessas moléculas, aptos a coordenar o cobre, forem ocupados pelos íons maiores presentes na água do mar, o íon cobre ficará lábil e a concentração das moléculas capazes de coordenar esse metal será considerada menor do que o realmente presente na amostra.

Tabela 3.2 – Parâmetros característicos da especiação para diferentes estuários.

Local	Salinidade	L, nmol L ⁻¹	dCu, (nmol L ⁻¹)	log K _{CuL}
Westerhelde	11	163	14	13,1
	22	79	16	14,0
	30	33	8	14,2
Vigo	0	33	4	13,7
	15	31	6	13,1
	35	15	15	13,4
Rio Grande	2	104	22	14,4
	12	118	20	13,8
	21	27	18	14,5
	33	15	11	14,2
Paranaguá	17-24	83	22-44	14,4
	25	38	28	14,3
Narrangasett	29	16	16	
	30	16	13	
Mar Mediterrâneo	35	4	1,6	14,5

O estudo realizado no Mar Mediterrâneo, segundo Campos e van den Berg (1994), é um exemplo clássico do anteriormente exposto, pois as altas salinidades daquele local, geralmente próximas a 35, justificam valores tão baixos encontrados para a concentração de ligante. Considerando que para salinidades mais elevadas os sítios sejam ocupados por cátions diferentes do cobre, então é esperado que a constante de estabilidade do complexo formado pelo cobre e pelo ligante natural seja maior do que a constante do complexo formado em um

ambiente cuja salinidade seja menor. Cabe salientar que o termo *ligante natural*, refere-se a um grupo de moléculas com propriedades semelhantes, que tem capacidade de complexar o cobre.

Os valores das concentrações de cobre dissolvido estão dentro da faixa esperada para estuários não impactados, conforme a resolução CONAMA (2003), observando-se uma semelhança entre os valores locais e os de Westerhelde na Holanda, e Vigo na Espanha. Concentrações mais altas são encontradas, dependendo da salinidade, nos estuários de Narrangasset nos Estados Unidos e Paranaguá no Brasil, como exemplo de estuários impactados.

Com relação à fração de cobre lábil, há concordância com os valores apresentados por diversos pesquisadores Gerringa et al (1998), Santos-Echeandia et al (2008) e Bruland et al (2000), os quais afirmam ser esperado que no mínimo 90% da concentração do cobre dissolvido esteja complexado por ligantes naturais. Porém, os dados da Tabela 3.2 permitem afirmar que a concentração do cobre lábil não é marcadamente afetada pela salinidade e que, embora a concentração do cobre dissolvido diminua com o aumento da salinidade, a concentração dos ligantes naturais sofre uma redução mais intensa do que a observada para a concentração de cobre dissolvido. Em consequência disso, para salinidades mais elevadas a fração de cobre lábil se torna maior. Este é um fato relevante à medida que o aporte de cobre para o estuário, ou mesmo para a plataforma continental, pode causar um impacto mais expressivo para a biota do que se o mesmo evento ocorresse em um ambiente de água doce, porque a menor concentração de ligantes naturais permitiria que o cobre dissolvido tivesse uma expressiva fração dessa concentração sob forma de metal lábil e, assim, mais facilmente assimilável pela biota.

3.1.4 Conclusões Parciais

A influência da salinidade do meio sobre a especiação química do cobre foi verificada, evidenciando que o aumento da salinidade causa diminuição da concentração de cobre dissolvido, mas reduz intensamente a concentração de ligantes. Como resultado desses fenômenos, há um aumento da fração de cobre lábil com o aumento da salinidade e o conseqüente aumento da disponibilidade desse elemento para a biota. Entretanto, uma conclusão definitiva só poderá ser firmada após a realização de um estudo em que maior número de amostras sejam analisadas.

A forte evidência de que o aporte de cobre para um ambiente com alta salinidade pode aumentar a toxidez para a biota, em função do aumento da fração lábil, serve de alerta para que os estudos de especiação no canal de acesso ao Porto de Rio Grande tenham continuidade. Há o risco de que as crescentes atividades portuárias, como por exemplo, o manuseio de tintas antincrustantes venham a desencadear problemas ambientais relacionados ao aumento da concentração de cobre nas águas.

3.2 SALINIDADES DISTINTAS

3.2.1 Considerações Iniciais

Metais traço são transportados para o ambiente marinho principalmente pelos rios através dos estuários. A magnitude destes aportes naturais de metais depende das suas concentrações nas águas dos rios e dos processos que ocorrem nestes sistemas. Estuários são ambientes dinâmicos no que diz respeito à especiação de metais, devido aos parâmetros físico-químicos estarem sujeitos às mudanças provocadas pelo encontro das águas doce e salgada, principalmente em termos de variações da força iônica da água, do pH e das concentrações de matéria orgânica dissolvida, entre outros fatores que afetam diretamente a distribuição do cobre entre suas fases e espécies (Eriksen et al., 2001). Muitos estudos sobre metais traço nesses sistemas focam o teor de metais dissolvidos (Windom et al., 1983; Elbaz-Poulichet e Martin, 1987; Apte et al., 1990; Windom et al., 1999; Cobelo-Garcia et al., 2005) e também a sua fase particulada (Niencheski e Baumgarten, 2000; Turner e Millward, 2000; Che et al., 2003). Entretanto, metais traço coexistem em águas naturais sob diferentes espécies químicas como cátions livres, complexos orgânicos e inorgânicos (Donat et al., 1994; Muller, 1996; Kozelka e Bruland, 1998; Achterberg e Braungardt, 1999). Alguns trabalhos abordam a especiação de metais dissolvidos em estuários (van den Berg et al., 1990; Donat et al., 1994; Waeles et al., 2004; Santos-Echeandia et al., 2008), mas o comportamento das espécies químicas na zona de mistura da água doce com a salgada no ambiente costeiro ainda não é completamente entendido.

A compreensão da especiação química e das reações envolvidas na transformação das espécies químicas é fator importante, que pode elucidar o mecanismo através do qual um ambiente aquático pode se tornar problemático para a manutenção de sua cadeia trófica.

Então, uma justificativa plausível para realizar estudos de especiação é que uma espécie de um elemento pode ter um impacto maior sobre os seres vivos, mesmo estando presente em concentração bastante baixa. Além disso, somente pelo conhecimento da especiação e pela compreensão da fonte e do destino dos elementos químicos se torna possível entender integralmente um ambiente aquático (Niencheski et al., 2008).

Vários trabalhos sobre metais na coluna d'água (Niencheski et al., 1994; Windom et al., 1999; Niencheski e Baumgarten, 2000; Wallner-Kersanach et al., 2009), nos sedimentos (Niencheski et al., 2002) e organismos aquáticos (Baraj et al., 2003) têm sido desenvolvidos no estuário da Lagoa dos Patos. Nestes estudos, a quantidade de informações sobre o cobre, fornece um vasto banco de dados sobre as concentrações deste elemento no ambiente.

Entretanto, a rápida expansão do Porto de Rio Grande, traz a necessidade manter um programa permanente de acompanhamento das possíveis modificações introduzidas pelas novas atividades que estão sendo implantadas. O início dessas atividades torna premente a realização de estudo detalhado do comportamento do cobre, devido ao seu crescente uso em tintas anti-incrustantes por embarcações de grande porte.

Esse contexto motivou a realização deste estudo, que visa avaliar a especiação química do cobre na sua fase dissolvida, diferenciando a concentração do metal lábil (ou biodisponível) da concentração do metal complexado, em três salinidades distintas no estuário da Lagoa dos Patos. Ao mesmo tempo são apresentados os níveis de concentração atuais de cobre dissolvido e lábil para esse estuário, nos períodos de inverno e primavera, antes do início das operações do que será um dos maiores pólos navais do mundo.

3.2.2 Local e Procedimento de Coleta

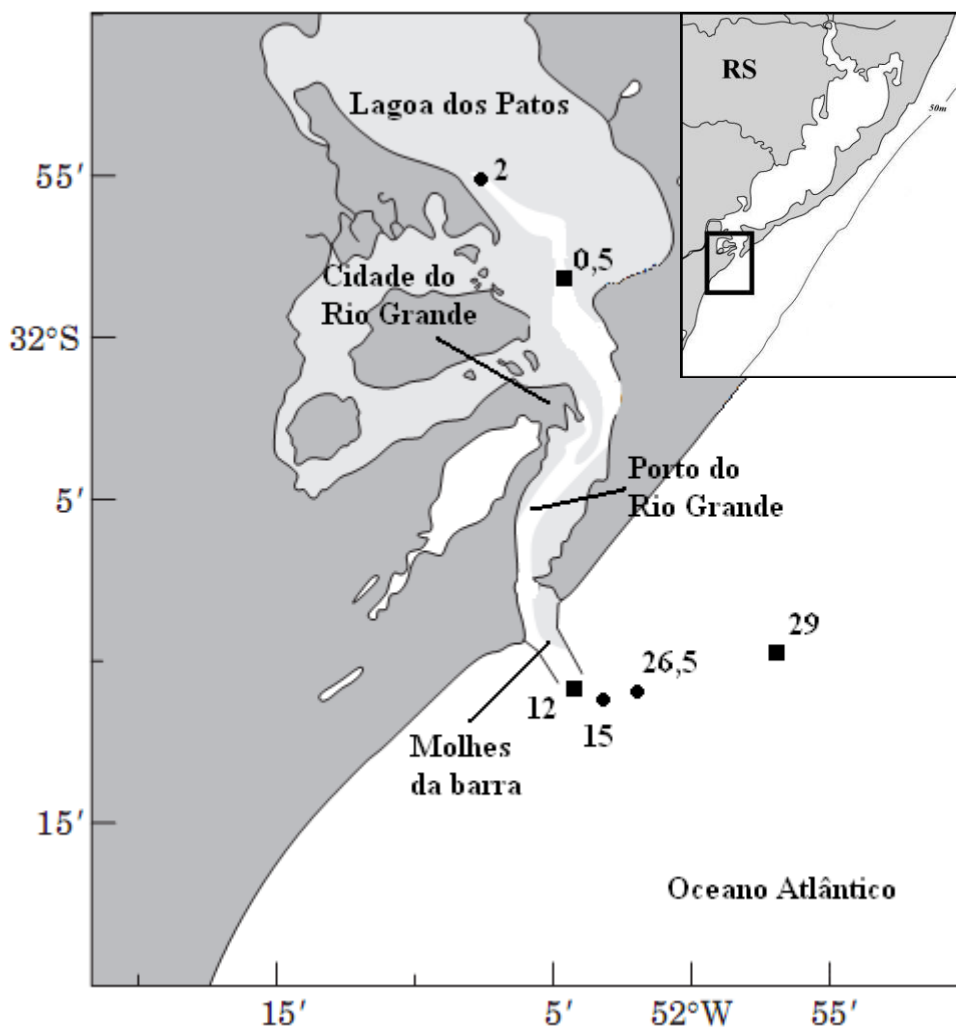


Figura 3.3- Localização dos pontos de coleta, com suas respectivas salinidades. Os círculos (●) representam as coletas realizadas no mês de julho, enquanto os quadrados (■), as coletas no mês de outubro de 2008.

As amostras foram coletadas em duas expedições a bordo da lancha Larus, nos meses de julho e outubro de 2008. As alíquotas foram obtidas na superfície da coluna d'água a uma profundidade média de 1 m. As estações de coleta foram definidas no momento da coleta de acordo com a salinidade da água no trajeto ao longo do estuário e sua desembocadura no oceano, de maneira que fossem amostrados três níveis de salinidade: baixa (0 a 5 psu), média (10 a 20 psu) e alta (25 a 35 psu) causadas pelo encontro ou penetração da água marinha com a água continental. As amostras foram filtradas através de membrana Nucleopore® 0,2 µm em sistemas de filtração Sartorius em bancada de fluxo laminar, sob ação de vácuo, e mantidas

congeladas até o momento da análise. Os métodos analíticos utilizados para os parâmetros físico-químicos são aqueles descritos em Baumgarten et al. (1996)

3.2.3 Resultados e Discussão

Os dois cruzeiros foram realizados em regime de forte vazante da Lagoa dos Patos devido ao acúmulo de chuvas na bacia de drenagem em ambos os períodos amostrados. Este fato contribuiu para que as coletas representativas da salinidade média (15 e 12) fossem obtidas na região da desembocadura dos Molhes da Barra do Rio Grande, e salinidade alta (26,5 e 29) fossem obtidas fora dos Molhes da Barra (em torno de 2 milhas da costa), como mostra a Figura 1.

Os resultados demonstram um comportamento conservativo das concentrações de cobre dissolvido em relação à salinidade nos dois períodos amostrados (Tabela 3.3). Estas concentrações estão de acordo com os valores encontrados por Windom et al, 1999, no qual há um comportamento conservativo das concentrações de cobre dissolvido variando de 4 a 37 nmol L⁻¹, inversamente proporcional à salinidade. A maior concentração do metal nas águas do estuário da Lagoa deve-se à lixiviação do solo de sua bacia de drenagem pelas águas da chuva, que em seguida carregam os elementos transportando-os para a região costeira oceânica. A concentração na área do deságüe do estuário do cobre no oceano é extremamente baixa, sendo este metal considerado um dos constituintes menores da água salgada, com concentrações da ordem de 1 nmol L⁻¹. Devido a este fato, a mistura das águas doce e salgada torna a concentração decrescente com o aumento da salinidade, devido à diluição provocada pela água marinha.

O estudo da especiação demonstrou uma alta capacidade de complexação (L) do cobre nas águas com baixa salinidade. A alta concentração de matéria orgânica, como substâncias húmicas e fúlvicas, proveniente dos rios da bacia de drenagem da Lagoa dos Patos, fornece uma grande quantidade de sítios de ligação para o metal, evidenciando esta alta capacidade de complexação. Este fato é comprovado pela alta correlação da capacidade de complexação das águas com as concentrações de material em suspensão encontradas principalmente na primavera. Os ligantes orgânicos têm uma forte atração pelos metais (Apte et al., 1990) como sugerem as altas constantes de estabilidade (K_{est}) dos complexos formados com o cobre, como mostra a Tabela 3.3. Dessa forma, a maior concentração do cobre dissolvido nas águas doces do estuário, além de permanecerem abaixo dos limites estabelecidos pela legislação (CONAMA, 2005), não representam perigo à biota por apresentarem uma porcentagem

mínima de metal lábil e biodisponível, estando estes quase em sua totalidade, fortemente complexados pelos ligantes orgânicos como mostra a Figura 3.4. Em julho, o cobre aparece com 96% do metal complexado, enquanto em outubro com 99%. Esse comportamento coincide com o apresentado por Donat (1994) para Chesapeake Bay, por Muller (1996) para o sistema estuarino de Solent, Waeles (2004) no estuário de Loire e Santos-Echeandia para o estuário de Vigo.

Tabela 3.3: Parâmetros físico-químicos e valores do cobre dissolvido (dCu), capacidade de complexação (L) e constante de estabilidade condicional ($\log K_{est}$)

	Salinidade (psu)	T água (°C)	pH	MS (mg L ⁻¹)	dCu (nmol L ⁻¹)	L (nmol L ⁻¹)	$\log K_{est}$
Julho	2	16,3	7	53,2	26,3	178,3	14,5
	15	15,9	8,3	31,8	20,3	61,5	14,4
	26,5	15,5	8,2	29,8	12,2	14,6	14,0
outubro	0,5	20,7	7	145,7	27,5	164,2	14,5
	12	20,2	8,2	55,9	20,9	56,2	13,4
	29	18,7	8,3	33,1	14,5	16,2	14,1

Para a salinidade média, entre 12 e 15 psu, os resultados apontam altos valores da fração lábil em relação à concentração do metal dissolvido, como mostrado na Figura 3.4. As proporções de cobre lábil no inverno e na primavera ficam em 15 e 30% do cobre dissolvido, com concentrações em torno de 3 e 6 nmol L⁻¹, respectivamente. Este fato deve-se provavelmente às condições do local em que as amostras foram coletadas, ou seja, da hidrodinâmica presente na região adjacente à ponta dos Molhes. A morfologia da Lagoa dos Patos apresenta um estrangulamento na sua parte final, ocasionando em regime de alta vazante, um súbito e turbulento encontro de grande volume de água doce com o oceano. O fluxo de deságüe concentrado em relativamente pouco espaço, resulta em uma mistura das águas doce e salgada, que proporciona rápidos processos físico-químicos capazes de liberar o cobre de seus complexos (Achterberg et al., 2002).

A liberação do metal complexado por ligantes naturais, causada pelo encontro com a água salgada, aumenta a fração do metal na sua forma lábil devido à maior competição dos cátions pelos sítios envolvidos, os quais por sua vez, sofrem um decréscimo de sua concentração provavelmente devido à floculação da matéria orgânica (vide Tabela 3.3). Se os sítios das moléculas aptas a complexar o cobre forem ocupados pelos íons maiores presentes na água do mar, o íon cobre ficará lábil. Além disso, o fenômeno conhecido como cunha

salina, no qual a água salgada penetra no estuário junto ao fundo devido à sua maior densidade, pode remobilizar os sedimentos liberando os metais para a coluna d'água. Apesar de não haver um acréscimo relevante na concentração dissolvida e o metal preservar seu comportamento conservativo em relação à salinidade, a concentração da sua forma lábil é notadamente alterada, confirmando o efeito da salinidade sobre a labilidade do metal. Com a alta proporção de cobre lábil registrada, os valores das concentrações podem superar os limites de toxidez para organismos aquáticos (Moffett, 1997; Stauber et al., 2005). Segundo Shank et al., 2004 o cobre livre pode exercer efeito tóxico no fitoplâncton a partir de 10^{-11} mol L^{-1} . Porém, deve-se salientar que tal estudo foi realizado em laboratório, com água do mar sintética, assim essa informação representa apenas uma idéia das concentrações que podem ser tóxicas, pois muitos outros fatores envolvidos no estuário podem afetar tais níveis.

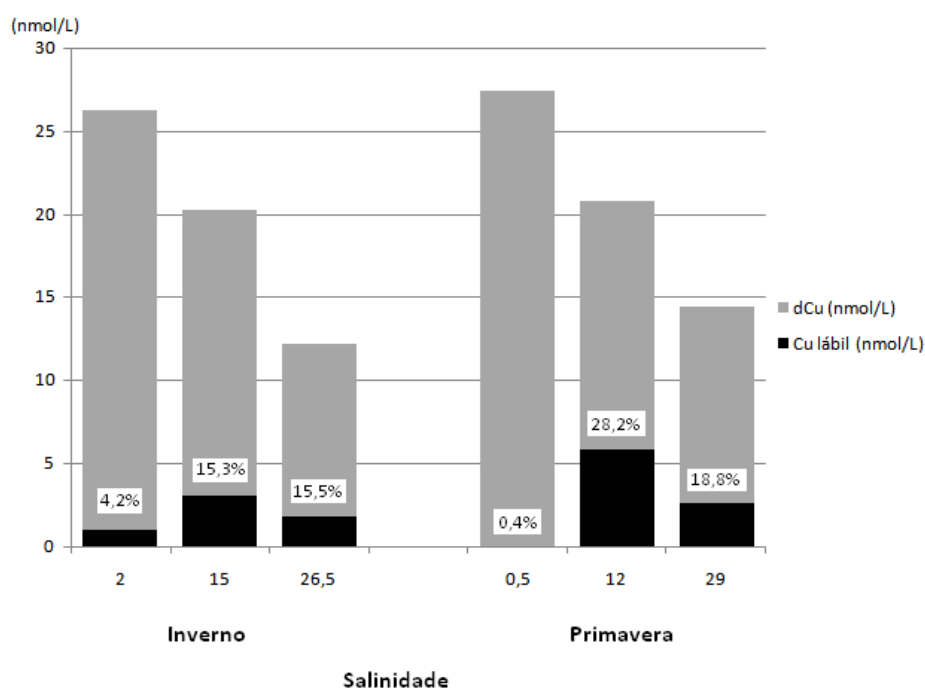


Figura 3.4 – Concentrações de cobre lábil em relação ao cobre dissolvido total (dCu) para os dois períodos.

Entretanto, vários aspectos devem ser levados em consideração na avaliação dos efeitos de uma espécie metálica para a biota, principalmente no que se refere ao comportamento dinâmico do metal entre as frações particulada, complexada e lábil. Mesmo com as altas frações do cobre lábil encontradas, os valores das suas concentrações estão dentro do esperado comparando aos valores de outros estuários brasileiros (Bendo, 2002).

Essa informação é fundamental, pois enfatiza a necessidade de ampliar as interpretações embasadas unicamente em dados de concentração do metal dissolvido. Com base na concentração de metal dissolvido é dito que a presença cada vez maior da água marinha costeira na zona de mistura provoca diluição e por consequência a diminuição das concentrações de metais totais, “limpando” o sistema (Niencheski et al., 1999). Cabe ressaltar que a redução da concentração de cobre dissolvido pode ser acompanhada pelo aumento da concentração de cobre lábil. Esse fato é muito importante para estudos de monitoramento da qualidade das águas de estuários e, também, pressupõe diretrizes para uma evolução da legislação no que tange às concentrações máximas de metais dissolvidos em águas naturais. Por exemplo, uma legislação estadual mais conveniente, congregaria estudos sobre níveis tóxicos de metal lábil em organismos da fauna local, com a quantificação da concentração de metal lábil em diferentes salinidades.

No cenário nacional, um patamar máximo de metal lábil na maior salinidade seria mais eficiente do que a simples avaliação da concentração do metal dissolvido, já que, por exemplo, a resolução CONAMA (2005) estabelece uma concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($\pm 76 \text{ nmol L}^{-1}$) como nível máximo para o cobre dissolvido em águas salobras classe II. Se essa concentração estiver 95% complexada por ligantes orgânicos, oferece menos risco à biota do que uma concentração de 40 nmol L^{-1} com 50% do metal biodisponível, ou seja, em uma condição do ambiente onde a capacidade de complexação é baixa.

Para as salinidades maiores 26,5 e 29 para inverno e primavera respectivamente, junto com as concentrações de metal total dissolvido, a proporção de metal lábil diminui em ambas amostras para patamares da ordem de 15 a 20 %, o que ainda são valores altos comparados à literatura (Gerringa et al., 1998; Bruland et al., 2000; Anjos, 2006; Santos-Echeandia et al., 2008) A concentração de ligantes naturais é reduzida com o aumento da salinidade, principalmente porque as macromoléculas orgânicas, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, tendem a flocular e precipitar com o aumento da força iônica da água.

Apesar da concentração do cobre dissolvido diminuir drasticamente decorrente da diluição causada pela condição de baixíssima concentração desse metal no ambiente oceânico comparativamente à Lagoa, a fração lábil se mantém constante em torno dos 15%, principalmente devido à redução ainda maior dos sítios ligantes.

3.2.4 Conclusões Parciais

Este estudo confirmou o comportamento conservativo do cobre em relação à salinidade neste estuário como descrito em Windom et al., 1999. Apesar de a água doce apresentar maiores concentrações, apresenta também uma alta capacidade de complexação do metal por ligantes orgânicos altamente estáveis, o que descarta a toxicidade do metal nesta condição. No entanto, no encontro das águas, apesar da menor concentração, o cobre apresenta frações significativas de metal lábil e biodisponível para a biota. Este fato revela a necessidade de uma adequação da legislação atual, para que esta regule não apenas o teor de cobre dissolvido, mas do real potencial tóxico do metal em um ambiente.

Com base nestas informações, é extremamente importante o correto planejamento de operações portuárias como dragagens no estuário, evitando ações em regimes de enchente, principalmente logo após regimes de alta vazante, devido ao alto teor de cobre vinculado à matéria orgânica proveniente dos rios. Devido ao desconhecimento do resultado do aprofundamento do canal de acesso, podendo este favorecer a entrada de água salgada e ressuspensão de sedimentos mesmo com alto regime de vazante, torna-se indispensável a complementação deste estudo após a realização do aprofundamento, e também em períodos de verão e outono, quando outros processos podem ocorrer na região estuarina.

CAP.4 ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A influência que as descargas submarinas de água subterrânea – do inglês submarine groundwater discharge (SGD) – exercem sobre o comportamento dos elementos nas águas superficiais, vem sendo demonstrada por diversos autores (Moore e Ullman, 1996; Taniguchi et al, 2002; Burnett et al, 2003; Slomp e Van Cappelen, 2004; Windom et al, 2006; Charette et al, 2006; Niencheski et al, 2007). Esses estudos geralmente consideram a importância da SGD como fonte de solutos, mas em muitas estimativas de fluxos, não é considerada a ocorrência de reações químicas no estuário subterrâneo. Segundo Beck et al (2006), as reações que ocorrem no estuário submarino podem resultar na remoção ou adição de solutos e o comportamento não-conservativo deve ser considerado na estimativa dos fluxos de elementos para a zona costeira. Windom e Niencheski (2003), relatam processos ativos na zona de mistura subterrânea nos sedimentos permeáveis da restinga entre a Lagoa dos Patos e o Oceano Atlântico. Naquele estudo, o enriquecimento de bário na SGD deve-se à dessorção de partículas sólidas no encontro com a água salgada. Além disso, as concentrações de urânio e molibdênio dissolvidos são baixas na água subterrânea, devido à redução e precipitação. No estudo de Windom et al (2006), foi comprovado que as concentrações de ferro, manganês e cobalto das águas superficiais da costa do Rio Grande do Sul sofrem enriquecimento pela água subterrânea. Segundo aqueles autores, as concentrações observadas para outros metais, exceto cobre, eram similares aos níveis encontrados em águas não contaminadas ou misturas de águas doce/salgada. Porém, as concentrações de cobre encontradas na água subterrânea eram quase dez vezes menores que os valores de superfície. Para vanádio, cádmio e cobre, os resultados dos cálculos de fluxos evidenciaram que estes metais seriam removidos junto à costa uma vez que estes três elementos têm baixa concentração no oceano indicando que a SGD seria uma possível fonte desses elementos para o oceano. Devido à baixa solubilidade de alguns sais (sulfeto, principalmente) daqueles metais em águas anóxicas no subsolo e sua ressuspensão junto à costa, poderia ocorrer sua remobilização com o conseqüente aumento da concentração nas águas do oceano. Os processos redox invalidariam os cálculos de fluxo para os três elementos, pois que sugerem um sumidouro destes, mas na verdade o sistema age como fonte de vanádio, cádmio e cobre. Segundo Beck et al (2007), a concentração de elementos dissolvidos na água subterrânea pode mudar drasticamente na zona de mistura do estuário subterrâneo. Skrabal et al (2000), destaca que em sedimentos sub-óxicos, dissolução redutora por bactérias de óxidos de manganês e ferro podem liberar o cobre ligado aos óxidos. Em sedimentos anóxicos, o aparecimento de sulfetos pela redução de sulfatos pode produzir

sulfetos de ferro que co-precipitam o cobre. Estas observações sugerem que o cobre nos sedimentos pode ser ativamente mobilizado entre dissolvido (interface água-sedimento) e fases sólidas por processos diagenéticos, e que as formas e graus de ciclagem variam temporal e espacialmente, de acordo com a predominância das condições e processos biogeoquímicos (composição faunal, tamanho de grão, teor de carbono orgânico, condição redox) que caracterizam o sedimento.

Os sedimentos arenosos podem ser ricos em minerais pesados como a magnetita, um mineral que é constituído por cerca de 60% de ferro. Processos de remineralização e intemperismo podem promover a sua solubilização, que podem ser carreados via fluxos advectivos. Além do ferro, as águas subterrâneas podem transportar muitos elementos dissolvidos para a região costeira oceânica, enriquecendo as águas adjacentes (Milani, 2009). Areia coberta com hidróxido de ferro tem sido observada em Waquoit Bay e estudos prévios (Charette e Sholkovitz, 2002) revelaram ciclos redox ativos de manganês e ferro no estuário subterrâneo, descrevendo depósitos significativos de hidróxidos de ferro na interface água subterrânea/salgada no aquífero costeiro. Assim, a água subterrânea despeja altas concentrações de Fe(II) e Mn(II) para a fração doce do estuário subterrâneo onde uma grande parte do ferro e manganês são precipitados na areia devido à sua oxidação (Charette et al, 2005; Spiteri et al, 2006), sugerindo que a precipitação do ferro seja controlada pelo aumento do pH devido à mistura entre dois extremos da água subterrânea (doce-5,5 e salgada-7,9). O ferro e manganês também desempenham importante papel no ciclo geoquímico de outros elementos traço. Atkinson et al (2007), demonstra que a liberação de metais em sedimentos estuarinos contaminados em Cockle Bay, é influenciada pelos ciclos redox de Fe e Mn. O estudo feito por Bone et al (2006), no estuário subterrâneo de Waquoit Bay relata uma zona de ativa ciclagem de arsênio, que parece estar acoplada aos ciclos redox de ferro e manganês.

A condição redox do meio influencia a solubilidade de metais, pois pode definir a estrutura eletrônica dos elementos metálicos e, conseqüentemente, a possibilidade dos metais reagirem e formarem compostos de solubilidades variadas. A condição redox do meio também pode determinar se prevalecerá a existência de sulfato ou de sulfeto, por exemplo, sem que ocorram variações sobre as espécies metálicas presentes no ambiente, no entanto, essa condição poderá definir o destino de um íon metálico (Weiner, 2008). Por exemplo, se um ambiente apresenta concentrações razoáveis de sulfato de chumbo, em condições aeróbicas, o metal permanece solúvel; entretanto quando o ambiente se tornar anóxico, caracterizado por potencial redox igual a zero ou negativo, poderá haver redução do sulfato a sulfeto e as espécies dissolvidas de chumbo precipitarão como sulfeto de chumbo insolúvel.

Na ausência de sulfatos, as espécies de chumbo podem permanecer relativamente solúveis mesmo em um ambiente anóxico.

O estudo feito por Windom et al (2006) em água subterrânea e costeira do Rio Grande do Sul, demonstra que as concentrações de ferro e manganês são claramente controladas pela condição redox do meio, a qual, por sua vez, está relacionada às taxas de advecção de água subterrânea. Desta maneira é previsível que em áreas de grande advecção as variações das concentrações de ferro e manganês sejam maiores. Entretanto, a concentração de cobre dissolvido parece ser controlada pela solubilidade de CuS, sendo a sua distribuição na zona de mistura de águas subterrâneas e na zona de surfe consideravelmente diferente das concentrações de ferro e manganês. Concentrações de cobre entre baixa e média salinidade na água subterrânea foram as mesmas observadas em poços afastados da praia; porém para salinidades mais altas a concentração de cobre na água subterrânea próxima à praia foi mais alta do que a concentração observada para os poços permanentes. A concentração de cobre na zona de surfe também aumentou, provavelmente devido à oxidação dos sulfetos de cobre. A cinética da formação de CuS é possivelmente lenta demais em relação ao transporte advectivo, proporcionando altas concentrações de cobre dissolvido na região de alta salinidade da zona de mistura subterrânea.

Este trabalho apresenta resultados da análise de especiação química de metais realizada pela técnica do DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) e por CL-AdCSV (*Competitive Ligand Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry*) e interpreta o comportamento geoquímico dos metais na coluna d'água de um poço perfurado a 100m da praia, na barreira arenosa entre a Lagoa dos Patos (RS) e o Oceano Atlântico.

4.2 LOCAL E PROCEDIMENTO DE COLETA

O local de coleta situa-se na barreira arenosa que separa o Oceano Atlântico da Lagoa dos patos, particularmente em um poço com 15m de profundidade e 40mm de diâmetro, localizado a 100m da linha de praia, na margem de um sangradouro perene (S 30° 48.109'; W 50° 32.997'), mostrado na figura 4.1.

Segundo Villwock et al. (1986) e Tomazelli & Vilwock (2000), a planície costeira do Rio Grande do Sul desenvolveu-se a partir da justaposição lateral de quatro sistemas deposicionais do tipo Laguna-Barreira, cuja formação foi controlada por quatro grandes eventos transgressivos-regressivos do mar durante o Quaternário.



Figura 4.1- Localização do ponto de coleta

O sangradouro situa-se no sistema deposicional Laguna-Barreira IV, o mais recente sistema deposicional do tipo laguna-barreira da planície costeira do Rio Grande do Sul, desenvolvida no holoceno, como consequência da última grande transgressão pós-glacial. As areias da Barreira IV são quartzosas, de granulação fina a muito fina (Martins, 1967). Em certos locais, apresentam elevadas concentrações de minerais pesados, constituindo-se em importantes placeres praias (Tomazelli e Villwock, 2005).

Devido às características geológicas e hidrológicas, um fluxo relativamente grande de água doce passa através da restinga, onde a mistura com a água salgada ocorre nos sedimentos permeáveis (Windom e Niencheski (2003).

Em trabalhos de registro da pressão hidrostática (Windom e Niencheski, 2003) no lençol freático em poços localizados na restinga que separa o Oceano Atlântico da Lagoa dos Patos (RS) foi observado que as “cordas” que sustentam os sensores de pressão apresentavam colorações distintas: preto no fundo (até 2m), cinza no meio (entre 2 e 3 metros), marrom-amarelado na superfície, conforme visto na Figura 4.1. Essas cores podem ser relacionadas

com as cores observadas nos solos: preto, indicando a presença de matéria orgânica, óxidos de manganês ou sulfetos de ferro; cinza, que indica a presença de níveis elevados do lençol freático e ferro na sua forma reduzida; vermelho, indicando a presença de óxidos de ferro; e amarelo, indicando a presença de 'goethite' um tipo específico de cristal de ferro (SF-ROCKS-OEDG). Ficou evidente que o aparecimento das cores está relacionado com formação de zonas com potencial redox bastante distinto. Na região mais profunda, associada à coloração preta, indica a existência de um ambiente redutor com formação de sulfetos de ferro e manganês, principalmente; uma região intermediária em que os íons metálicos permaneceriam em um estado reduzido, sem que, no entanto, exista sulfeto em concentrações suficientemente elevadas para causar sua precipitação; e finalmente uma região superficial em que os metais passam a um estado superior de oxidação e causando a precipitação do hidróxido férrico e conferindo uma coloração característica ao solo e corda.

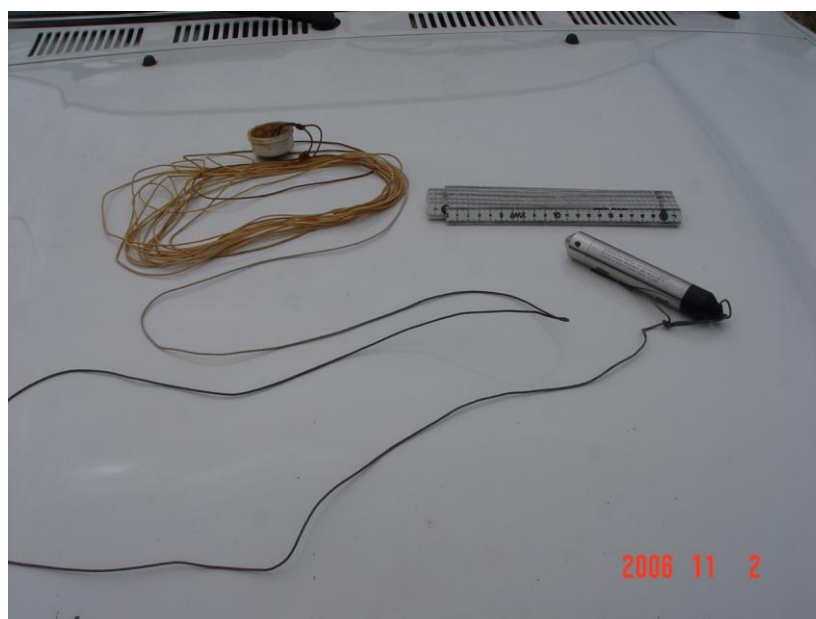


Figura 4.2: Coloração do fio usado para suspender o sensor de pressão dentro do poço

As características de um poço mantido selado são singulares e propícias para estudar processos geoquímicos que podem ocorrer na água subterrânea e na interface coluna d'água ar. Considerando que a atmosfera não é renovada, que praticamente não ocorre penetração de luz solar e que não existe um meio para sustentação de microorganismos, a atividade aeróbica torna-se mínima. Essas características criam um ambiente singular para estudar a especiação química de metais.

A saída foi realizada nos dias 10, 11, 12 e 13 de dezembro de 2007, que segundo dados meteorológicos, foi precedida por uma sequência de dias com ventos fortes do quadrante leste e sul, apesar do forte vento nordeste no dia da coleta.

A divisão dos níveis no poço foi realizada a partir das medições de oxigênio dissolvido e Eh. Primeiramente, foi inserido no poço o eletrodo do oxímetro, aprofundando lentamente a fim de causar o mínimo de perturbação possível na coluna d'água, até o valor zero de oxigênio dissolvido ser alcançado. A seguir, foi introduzido o eletrodo de Eh da mesma forma, até o fundo do poço em torno de 14m. Com base nas informações obtidas, o poço foi dividido em três porções: superfície (0 a 4m), meio (4 a 12m) e fundo (até 14m). Com auxílio de bomba peristáltica na velocidade mínima, também com o intuito de provocar pouca perturbação, foi inserida uma mangueira (MasterFlex®), por onde foram coletadas amostras dos três níveis para análise voltamétrica. Logo após, foram expostas unidades de DGT por 20 horas, a 1, 6 e 12 m, fixadas por fio de seda.

As amostras foram então filtradas em sistemas de filtração Sartorius, através de filtros 0,2 µm, refrigeradas e armazenadas até a chegada no laboratório, onde o procedimento para a análise voltamétrica foi imediatamente iniciado.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Perfil REDOX

A variação do teor de oxigênio dissolvido e do potencial redox ao longo do poço, conforme mostrado na Tabela 4.1, revela um ambiente com três zonas claramente marcadas:

a) Zona superficial: atinge uma profundidade máxima de 4 metros e caracteriza-se por apresentar um gradiente decrescente de concentração de oxigênio dissolvido. Em função do poço estar fechado, a difusão do oxigênio atmosférico se restringe a um metro de profundidade.

b) Zona intermediária: compreende a maior extensão do poço, caracterizando um ambiente sub-óxico, no qual não é encontrado oxigênio dissolvido, mas os valores de Eh são positivos e mantêm-se praticamente constantes, indicando que não ocorrem espécies francamente redutoras.

c) Zona profunda: onde se encontra uma região marcadamente redutora sem presença de oxigênio dissolvido e com valores de Eh marcadamente negativos.

Tabela 4.1- Valores de oxigênio dissolvido e Eh no perfil vertical do poço

Profundidade (m)	OD (mg L ⁻¹)	Eh (mV)
1	5.9	129
2	1.7	142
3	0.5	148
4	0.1	146
5		144
6		140
7		138
8		137
9		135
10		134
11		134
12		129
13		-223

4.3.2 Metal Dissolvido Total

Os teores de metal na coluna da água apresentados na Tabela 4.2 revelam Cu e Pb com altas concentrações na superfície, diminuindo com a profundidade, enquanto Fe, Ni e Zn apresentam maiores concentrações no fundo. O comportamento do ferro é típico para um elemento cuja solubilidade depende da condição redox do meio, assim para uma situação francamente oxidante sua concentração fica reduzida em consequência da precipitação do hidróxido férrico.

A variação da concentração de zinco não parece ser significativa, embora pudesse ser esperado que em um meio anóxico ocorresse a formação de sulfeto de zinco insolúvel (fundo) e na porção oxidante da coluna d'água (superfície) pudesse ocorrer a oxidação do sulfeto a outros compostos solúveis de zinco, sulfato por exemplo, e o conseqüente aumento da concentração do teor de zinco. No entanto, sabe-se que o sulfeto de zinco pode formar suspensões coloidais que assim permanecem por longos períodos sem que ocorra sua precipitação. Esse fato poderia fazer com que a amostra coletada fosse rica de sulfeto de zinco

coloidal que seria determinado como zinco solúvel. Diferentemente do zinco, o cobre forma sulfetos de baixíssima solubilidade que rapidamente precipitam. Por isso, as amostras coletadas no fundo do poço demonstram menores concentrações de cobre do que de zinco. A concentração de metal na superfície está relacionada com a difusão das espécies solúveis desde o fundo e com a provável oxidação de partículas dos sulfetos metálicos que atingem a zona óxica, gerando sulfatos metálicos solúveis. O resultado líquido desse processo seria uma pré-concentração de cobre na superfície com relação o fundo, ao longo do tempo.

Tabela 4.2 - Valores das concentrações (nmol L^{-1}) de metais por absorção atômica.

Amostra	Cd	Pb	Fe	Ni	Zn	Cu
Superfície	0,1	58,9	6505,3	2,4	20,9	102,2
Meio	1,2	24,6	140,8	2,5	18,8	14,9
Fundo	0,1	9,5	16487,4	4,6	34,2	1,8

Estudos feitos em sistemas marinhos e de água doce indicaram que concentrações de As, Co, Fe, Mn e Sb dissolvidos aumentam através da interface óxica-anóxica, enquanto as concentrações de Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, U, V e Zn dissolvidos diminuem (Balistrieri et al, 1994). Os autores postulam que a solubilidade dos metais é definida principalmente pela concentração de sulfetos e pelo estado de oxidação dos elementos. Balistrieri et al (1994) conclui que em um lago estratificado, além dos processos difusivos, três processos geoquímicos são responsáveis pela distribuição e especiação dos elementos traço naquele sistema: a ciclagem destes elementos através de fronteiras redox; a adsorção ou co-precipitação de elementos-traço; e a formação de complexos metálicos com hidróxidos, matéria orgânica e sulfetos. Os resultados mostrados na Tabela 4.2 e a discussão anterior estão de acordo com as conclusões apresentadas por esses autores.

4.3.3 A Especiação química por DGT

Os resultados mostrados na Tabela 4.3 evidenciam a formação de um gradiente de concentração dos metais, sendo que são observados altos teores da espécie metálica lábil na superfície com relação ao fundo, com exceção do manganês. As concentrações para os metais

são em média 5 vezes mais altas na superfície, para V, Co, Ni e Zn, enquanto para Cu apresenta-se em torno de 35 vezes maior na superfície do que no fundo.

Estudos no Lago Hall nos Estados Unidos (Balistrieri,1994), demonstraram que gradientes de potencial redox causam diferenças na especiação de elementos dissolvidos acima e abaixo da interface óxica-anóxica para elementos com múltiplos estados de oxidação como As, Cr, Cu, Fe e V, ou metais que reagem com sulfetos, como por exemplo, Co, Cu, Ni, Pb e Zn. Os ciclos redox de Mn e Fe envolvem transformações entre óxidos metálicos insolúveis em águas óxicas e íons metálicos móveis em águas anóxicas. A capacidade que os óxidos metálicos apresentam de adsorver elementos traço resultam na captação e liberação de elementos associados durante transformações através das fronteiras redox. Comportamento semelhante ao observado para o zinco (Tabela 4.3) já foi descrito por Stumm e Morgan (1996). Segundo esses autores, a solubilidade de metais que se ligam preferencialmente a sulfetos, como Cd(II), Cu(I), Pb(II) e Zn(II) diminui através da interface óxica-anóxica devido à precipitação dos sulfetos. As concentrações de cádmio, relativas à análise do metal total (Tabela 4.2) e por DGT (Tabela 4.3) demonstram que a sua concentração permanece praticamente constante ao longo da coluna d'água, diferentemente do previsto por Stumm. De qualquer maneira, parece existir uma grande relação entre os ciclos de Fe e Mn e os elementos traço da coluna d'água.

Comparando as concentrações dissolvida e lábil de cobre verifica-se uma correspondência entre essas duas formas, ou seja, as concentrações são consistentemente mais elevadas para a superfície do que para o fundo e as razões foram previamente discutidas. Fazendo uma análise crítica semelhante para as concentrações de zinco os resultados aparentemente são contraditórios, porém é preciso lembrar que ao analisar o teor de metal dissolvido a amostra foi previamente filtrada. No entanto, o sulfeto de zinco poderia estar disperso no estado coloidal e ter passado livremente pelos poros da membrana filtrante e ser determinado a seguir. Por outro lado, o DGT é formado por três “camadas” consecutivas: uma membrana filtrante de 0,45µm de abertura, uma camada de gel difusivo, e uma camada de resina coletora de metais. As duas barreiras iniciais desse arranjo efetivamente impedem que sulfeto de zinco coloidal atinja a resina que retém o metal. Desta forma, é esperado que os teores de zinco lábil sejam consistentemente menores do que os de zinco total para o fundo.

Tabela 4.3 - Valores das concentrações (nmol L⁻¹) obtidas pelo método DGT

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Sup	20,4	2805,1	147,7	157,8	269,3	126,1	2,8
Meio	2,5	2823,3	108,3	60,1	13,3	30,4	2,4
Fundo	4,1	4845,1	53,6	37,4	7,2	24,6	1,2

4.3.4 Especificação Química de Cobre por Voltametria

Os estudos de especificação química do cobre revelaram novas informações sobre o comportamento do cobre. O cobre presente em águas superficiais, salgadas ou não, apresenta-se quase que totalmente complexado por ligantes naturais (mais de 99,7% do cobre encontra-se complexado, Donat et al, 1994). A análise de especificação voltamétrica revelou que 80% do metal estava na sua forma lábil para as amostras de água de superfície; para amostra do fundo a fração da sua forma lábil foi de 13%. Lembrando que o ambiente em que foram retiradas as amostras é uma tubulação com a extremidade superior vedada, sem renovação expressiva de oxigênio, sem iluminação e sem substrato para suportar bactérias aeróbicas, espera-se que a porção superior do poço não apresente atividade microbiana. Por outro lado, é previsível a existência de bactérias anaeróbicas na base do poço. A atividade biológica das bactérias anaeróbicas poderia liberar para o meio, moléculas orgânicas que atuariam como ligantes naturais para o cobre. Desta maneira, seria observada uma menor proporção de cobre ligado na parte superior do poço, decorrente da ausência de ligantes naturais, do que no fundo, onde as bactérias anaeróbicas seriam responsáveis pela liberação de ligantes naturais. É importante ressaltar que antes da amostragem das alíquotas das camadas distintas do poço para análise voltamétrica, o poço permaneceu fechado por um longo período (aproximadamente 1 ano). A análise voltamétrica revelou para o Cu a mesma tendência vertical do DGT (Tabela 4.4), com concentrações mais altas na superfície, onde a concentração do Cu dissolvido foi de 89 nmol, com 80% do metal na sua forma lábil. No fundo a concentração total foi de 5 nmol com sua forma lábil em 13%. Esses resultados explicam a disparidade encontrada pela análise do DGT entre as concentrações da forma lábil do cobre entre a superfície e o fundo: além da concentração do metal dissolvido ser maior, 80% encontra-se lábil.

Tabela 4.4 - Valores da especiação química

	dCu (nmol L ⁻¹)	Cu lábil (%)	K _{est}	L (nmol L ⁻¹)
SUPERFICIE	88,9	80	1.53E+13	112.7
MEIO	9,6	8	7.14E+14	135.0
FUNDO	5,2	13.3	4.23E+14	58.4

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com base nos resultados aqui descritos, o processo no sistema da restinga é provavelmente controlado pelos ciclos redox do Fe e Mn, assim como em outros estuários subterrâneos estudados, apesar de possíveis diferenças mineralógicas (Charette et al, 2005; Knapp et al, 2002). Não apenas urânio, molibdênio e bário sofrem processos ativos como relatado por Windom e Niencheski (2003), mas cobre, níquel, chumbo, vanádio e cobalto podem estar ligados de alguma forma a processos que ocorrem na zona reativa subterrânea, como adsorção a partículas sólidas como hidróxidos de ferro e manganês e redução causada pela ação bacteriana em sulfatos e ferro.

O cobre mostrou-se, através da análise voltamétrica, fortemente complexado em ambientes aquáticos anóxicos, como a zona de fundo do poço estudado, onde a condição redutora indica a associação do elemento a sulfetos. Além disso, devido a alta fração de cobre lábil na superfície do poço deduz-se que o metal é liberado de tais complexos ao entrar em contato com um ambiente oxidante, como a água do mar oxigenada em estuários subterrâneos.

Os cálculos de fluxos de elementos pelo SGD no estuário subterrâneo da restinga da Lagoa dos Patos, devem considerar cuidadosamente as condições e local de amostragem de elementos metálicos para evitar estimativas deficientes do aporte subterrâneo para a costa adjacente.

CONCLUSÕES GERAIS

5. CONCLUSÕES GERAIS

A metodologia utilizada para especiação química do cobre, voltametria adsortiva de redissolução catódica aliada à troca por ligante, é eficiente na obtenção de dados que descrevam o comportamento do metal no estuário da Lagoa dos Patos, visto que os resultados de validação da técnica estão dentro dos limites considerados confiáveis para análise de metais traço. Além disso, o limite de detecção e exatidão encontrados são satisfatórios em relação às concentrações que são encontradas no ambiente estudado. A comparação dos resultados aqui obtidos com a literatura especializada nacional e internacional reforça a confiabilidade do método para este tipo de estudo.

A análise da especiação química do cobre no estuário, na região próxima às futuras instalações de empreendimentos navais, demonstra que a mudança de salinidade pode afetar a labilidade deste metal no ambiente e um aporte significativo do cobre pode ser fortemente nocivo à biota da região. Em condições de salinidade alta e regime de enchente do estuário o metal apresenta frações mais altas de espécies biodisponíveis intensificando o risco à biota da região. Este estudo serve de base para futuras comparações do efeito de empreendimentos navais na qualidade do ambiente aquático adjacente à cidade do Rio Grande.

No estudo da especiação química em três salinidades distintas, os resultados confirmaram a proporcionalidade entre a labilidade do cobre e a salinidade. Além disso, devido ao fato do estudo ter sido realizado quando o fluxo vazante da Lagoa dos Patos foi muito forte, foi observado que a forte hidrodinâmica na região adjacente à boca dos molhes favorece as reações que liberam o cobre de seus sítios ligantes, aumentando ainda mais sua biodisponibilidade. Portanto, é evidente que as alterações que estão sendo feitas no canal de acesso ao Porto de Rio Grande, como o prolongamento dos molhes e aprofundamento do canal, requer atenção quanto às mudanças que podem ser provocadas no comportamento dos metais no estuário. Para isso, o monitoramento das condições químicas de suas águas deve ser constantemente realizado, além de dar continuidade aos estudos de especiação química, não só do cobre, mas também de outros metais.

Este estudo demonstra a ineficiência da legislação atual quanto ao potencial tóxico dos metais, visto que os limites máximos estipulados têm por base as concentrações totais do metal presente na coluna d'água. A avaliação da especiação química do cobre no Estuário da

Lagoa dos Patos demonstrou que a constante mudança das condições ambientais locais pode afetar consideravelmente as concentrações das espécies biodisponíveis do metal, que são aquelas realmente tóxicas para os organismos. Assim, dependendo da fração do metal biodisponível em relação ao total, a mesma concentração total pode ser mais ou menos tóxica. Por isso, uma legislação mais eficiente deve considerar a concentração do metal lábil ou biodisponível e não apenas a concentração total.

Em relação à água subterrânea da restinga, o estudo demonstrou que a oxigenação desempenha papel preponderante no comportamento e distribuição das espécies metálicas no trânsito entre as águas subterrâneas e superficiais. Um ambiente oxidante pode proporcionar a solubilidade do cobre e outros metais, uma vez que estes se encontram provavelmente precipitados em condições anóxicas e conseqüentemente redutoras, como avaliado entre os níveis do poço estudado. Esta informação é relevante no que tange à avaliação dos fluxos de elementos entre a Lagoa dos Patos e o Oceano Atlântico através da SGD, pois evidencia que as reações que ocorrem no estuário subterrâneo devem ser consideradas na concepção da estratégia de amostragem dos parâmetros para os cálculos dos fluxos advectivos. Além disso, o conhecimento aqui gerado sustenta a necessidade da continuidade deste tipo de estudo, para a completa compreensão dos processos que ocorrem no ambiente costeiro do Rio Grande do Sul.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHTERBERG, E. P.; BRAUNGARDT, C. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. **Analytica Chimica Acta** 400 (1999) 381–397
2. ACHTERBERG, E. P.; HERLZ, M. C.; BRAUNGARDT, C. B.; MILLWARD, G. E. Metal behavior in an estuary polluted by acid mine drainage: the role of particulate matter. **Environmental Pollution** 121, (2003) 283-292.
3. ACHTERBERG, E. P.; VAN ELTEREN, J. T.; KOLAR, Z. I. Species kinetics and heterogeneous reactivity of dissolved Cu in natural freshwaters. **Environmental Science Technology** 36, (2002) 914-920.
4. ANDRADE, Carlos F. Avaliação *in situ* da especiação de metais traço no estuário da Lagoa dos Patos, utilizando o sistema DGT. Rio Grande, 2005, 72 p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) FURG.
5. ANJOS, V. E. Especiação do cobre e arsênio no complexo estuarino da baía de Paranaguá. Curitiba, 2006. **Dissertação** (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná,
6. APTE, S. C.; GARDNER, M. J.; GUNN, A. M.; RAVENSCROFT, J. E. VALE, J. Trace metals in the Severn estuary: a reappraisal. **Marine Pollution Bulletin** 21, (1990) 393-396.
7. ATKINSON, C. A.; JOLLEY, D. F.; SIMPSON, S. L. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. **Chemosphere** 69, (2007) 1428-1437
8. BALISTRIERI, L. S.; MURRAY, J. W.; PAUL, B. The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromitic lake. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 58, (1994) 3993-4008.

9. BARAJ, B.; NIENCHESKI, L. F.; CORRADI, C. Trace metal content trend of mussel *Perna Perna* (Linnaeus, 1758) from the Atlantic coast of southern Brazil. **Water, Air and Soil Pollution** 145, (2003) 205-214.
10. BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química**. (1996) Rio Grande, Ed Furg. 132p. ISBN 85-85042-46-X
11. BECK, A. J./ TSUKAMOTO, Y./ TOVAR-SANCHEZ, A./HUERTA-DIAZ, M./ BOKUNIEWICZ, H. J./ SAÑUDO-WILHELMY, S. A. Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. **Applied Geochemistry** 22, (2007) 477-490.
12. BENDO, A.; Especiação química de cobre nas águas da região costeira da ilha de Santa Catarina utilizando voltametria de redissolução catódica e métodos espectrométricos de emissão e absorção atômica. Florianópolis, 2002. **Dissertação** (mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina
13. BONE, S. E.; CHARETTE, M. A.; LAMBORG, C. H.; GONNEEA, M. E. Has submarine groundwater discharge been overlooked as a source of mercury to coastal waters? **Environmental Science and Technology** 41, (2007) 3090-3095
14. BONE, S. E.; GONNEEA, M. E.; CHARETTE, M. A. Geochemical cycling of arsenic in a coastal aquifer. **Environmental Science and Technology** 40, (2006) 3273-3278.
15. BRULAND, K. W.; RUE, E. L.; DONAT, J. R.; SKRABAL, S. A.; MOFFET, J. W. Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. **Analytica Chimica Acta**, 405 (2000) 99-113.
16. BURNETT, W. C.; AGGARWAL, P. K.; AURELI, A.; BOKUNIEWICZ, H.; CABLE, J. E.; CHARETTE, M. A.; KONTAR, E.; KRUPA, S.; KULKARNI, K. M.; LOVELESS, A.; MOORE, W. S.; OBERDOFER, J. A.; OLIVEIRA, J.; OZYURT, N.; POVINEC, P.; PRIVITERA, A. M. G.; RAJAR, R.; RAMESSUR, R. T.; SCHOLTEN, J.; STIEGLITZ, T.; TANIGUCHI, M.; TURNER, J. V. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. **Science of the Total Environment** 367 (2006), 498-543.

17. BURNETT W. C.; BOKUNIEWICZ, H.; HUETTEL, M.; MOORE, W. S.; TANIGUCHI, M. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. **Biogeochemistry** 66 (2003), 3-33.
18. CAMPOS, M. A. M.; VAN DEN BERG, C. M. G.; Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. **Analytica Chimica Acta**, 284 (1994) 481-496
19. CHARETTE, M. A.; SHOLKOVITZ, E. R. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. **Geophysical research letters** 29, (2002) 84-89.
20. CHARETTE, M. A.; SHOLKOVITZ, E. R.; HANSEL, C. M. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 1. Geochemistry of the permeable sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 69, (2005) 2095-2109.
21. CHARETTE, M. A.; SHOLKOVITZ, E. R.; HANSEL, C. M. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 70, (2006) 811-826.
22. CHE, Y.; HE, Q.; LIN, W. Q. The distributions of particulate heavy metals and its indication to the transfer of sediments in the Changjiang estuary and Hangzhou bay, China. **Marine Pollution Bulletin** 46, (2003) 123-131.
23. COBELO-GARCIA, A.; PREGO, R.; DECASTRO, M. Metal distributions and their fluxes at the coastal boundary of a semi-enclosed ria. **Marine Chemistry** 97, (2005) 277-292.
24. DONAT, J. R.; LAO, K. A.; BRULAND, K. W. Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco Bay: a multi-method approach. **Analytica Chimica Acta** 284, (1994) 547-571.
25. ELBAZ-POULICHET, F.; MARTIN, J. M. Dissolved Cd behavior in some selected French and Chinese estuaries, Consequences on Cd supply to the Ocean. **Marine Chemistry** 22, (1987) 125-136.

26. ERIKSEN, R. S.; NOWAK, B.; VAN DAM, R. A. Copper speciation and toxicity in a contaminated estuary. Supervising Scientist Report 163, **Supervising Scientist**, Darwin (2001).
27. GERRINGA, L. J. A.; HUMMEL, H.; MOERDIJK-POORTVLIET, T. C. W. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. **Journal of Sea Research**, 40 (1998) 193–203.
28. HIROSE, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: A review. **Analytical Sciences**, 22 (2006) 1055-1063.
29. JONES, B.; BOLAM, T. Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. **Marine Pollution Bulletin** 54 (2007), 1127-1138.
30. KNAPP, E. P.; HERMAN, J. S.; MILLS, A. L.; HORNBERGER, G. M. Changes in the sorption capacity of coastal plain sediments due to redox alteration of minerals surfaces. **Applied Geochemistry** 17 (2002), 387-398.
31. KOZELKA, B.; BRULAND, K. W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. **Marine Chemistry** 60, (1998) 267-282.
32. MARTINS, L. R. Aspectos deposicionais e texturais dos sedimentos praias e eólicas da Planície Costeira do Rio Grande do Sul. Publicação Especial da Escola de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 13, (1967) 102p.
33. MILANI, I. C. B. Fluxo subterrâneo de metais traço para a costa extremo sul do Brasil. Rio Grande (2009). **Tese** (doutorado em Oceanografia Química, Física e Geológica) FURG. 244p.
34. MILANI, I. C. B. Avaliação polarográfica de metais em ambientes do sistema Patos-Mirim. 2004. **Dissertação** (mestrado em Engenharia Oceânica) FURG.
35. MILANI, I. C. B.; NIENCHESKI, L. F. H.; MILANI, M. R. Minimização da contaminação na determinação de metais traço em águas naturais. **Vetor** (FURG) 15 (2005), 93-99.
36. MOFFETT, J. W. Review of metal speciation and bioavailability in aquatic systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 61, (1997) 2161-2162.

37. MOORE, D. C.; ULLMAN, W. J. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by Ra-226 enrichments. **Nature** 380 (1996), 612-614.
38. MULLER, F. L. L. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. **Marine Chemistry** 52, (1996) 245-268.
39. NIENCHESKI, L. F.; BAUMGARTEN, M. G. Z. Distribution of particulate trace metal in the southern part of the Patos Lagoon estuary. **Aquatic Ecosystem Health and Management** 3, (2000) 515-520.
40. NIENCHESKI, L.F.; BAUMGARTEN, M.G.; FILLMANN, G; WINDOM, H.; Nutrients and suspended matter behavior in the Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Estuaries of South America**. Ed. Springer Verlag. 1999. Cap. 4. p. 67 – 81.
41. NIENCHESKI, L. F.; MILANI, M. R.; MILANI, I. B. Metais Traço: Água. Cap.7 Poluição Marinha; Rio de Janeiro. Ed. Interciência, 2008.
42. NIENCHESKI, L. F.; BARAJ, B.; FRANÇA, R. G.; MIRLEAN, N. Lithium as a normalizer for the assesment of anthropogenic metal contamination of sediments of the southern área of Patos lagoon. **Aquatic Ecosystem Health & Management** 5 (2002), 473-483.
43. NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H. & SMITH, R.: Distribution of particulate trace metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**. Vol. 28, N° 2, (1994)96-102.
44. NIENCHESKI, L.F.; WINDOM, H.; MOORE, W. S.; JAHNKE, R. A. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. **Marine Chemistry** 106 (2007), 546-561.
45. PARADAS, W. C.; AMADO FILHO, G. M. Are metals of antifouling paints transferred to marine biota? **Brazilian Journal of Oceanography** 55 (2007), 51-56.
46. PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. **Cadernos de referência ambiental** v.2, Salvador (2001).

47. RUZIC, I. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. **Analytica Chimica Acta** 140 (1982), 99-113.
48. SANTOS-ECHEANDIA, J. ; LAGLERA, L. M.; PREGO, R.; VAN DEN BERG, C. M. G.; Dissolved copper speciation behaviour during estuarine mixing in the San Simon Inlet (wet season, Galicia): Influence of particulate matter. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 76 (2008) 447– 453.
49. SANTOS-ECHEANDIA, J.; LAGLERA, L. M.; PREGO, R.; VAN DEN BERG, C. M. G. Copper speciation in continental inputs to the Vigo Ria: Sewage discharges versus river fluxes. **Marine Pollution Bulletin** 56, (2008) 308-317
50. SF-ROCKS-OEDG (Opportunities to Enhance Diversity in the Geosciences), San Francisco State University, 2004 <http://sf-rocks.sfsu.edu>
51. SHANK, G. C.; SKRABAL, S. A.; WHITEHEAD, R. F.; KIEBER, R. J. Strong copper complexation in an organic rich estuary: the importance of allochthonous dissolved organic matter. **Marine Chemistry** 88, (2004) 21-39.
52. SKRABAL, S. A.; DONAT, J. R.; BURDIGE, D.J. Pore water distributions of dissolved copper and copper-complexing ligands in estuarine and coastal marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 64, (2000) 1843-1857.
53. SLOMP, C. P.; VAN CAPPELEN, P. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. **Journal of Hidrology** 295 (2004), 64-86.
54. SPITERI, C.; REGNIER, P.; SLOMP, C. P.; CHARETTE, M. A. pH-Dependent iron oxide precipitation in a subterranean estuary. **Journal of Geochemical Exploration** 88, (2006) 399-403.
55. STAUBER, J. L.; ANDRADE, S.; RAMIREZ, M.; ADAMS, M.; CORREA, J. A. Copper bioavailability in a coastal environment of Northern Chile: Comparison of bioassay and analytical speciation approaches. **Marine Pollution Bulletin** 50, (2005) 1363-1372.

56. STUMM, W.; MORGAN J. J. Aquatic Chemistry. 3 ed. John Wiley & Sons, pp. 301-304, 1996.
57. TANIGUCHI, M.; BURNETT, W. C.; CABLE, J. E.; TURNER, J. V. Investigation of submarine groundwater discharge. **Hydrological Processes** 16 (2002), 2115-2129.
58. TOMAZELLI, L.J. & VILLWOCK, J.A.. O Cenozóico do Rio grande do Sul: Geologia da Planície Costeira. Holz, M & DeRos, L.F. (editores), Geologia do Rio Grande do Sul. (2000) Edição CIGO/UFRGS. 444p.
59. TOMAZELLI, L. J.; VILLWOCK, J. A. Mapeamento geológico de planícies costeiras: o exemplo da costa do Rio Grande do Sul. *Gravel* 3, (2005) 109-115.
60. TURNER, A.; MILLWARD, G. E. Particle dynamics and trace metal reactivity in estuarine plumes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 50, (2000) 761-774.
61. VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-cathecol complex ions. **Marine Chemistry** 15, (1984) 1-18.
62. VAN DEN BERG, C. M. G.; NIMMO, M.; DALY, P. Effects of the detection window on the determination of organic copper speciation in estuarine waters. **Analytica Chimica Acta** 232, (1990) 149-159.
63. VAN LEEUWEN, H. P.; TOWN, R. M.; BUFFLE, J.; CLEVEN, R. F. M. J.; DAVISON, W.; PUY, J.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; SIGG, L. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. **Environment Science & Technology**, 39(2005) 8543-8556.
64. VIEIRA, E. F. Rio Grande geografia física, humana e econômica. Porto Alegre, Sagra, 1983.
65. VELASQUEZ, I. B.; JACINTO, G. S.; VALERA, F. S. **Marine Pollution Bulletin**. 54 (2002), 210-217.
66. VILLWOCK, J.A.; TOMAZELLI, L.J.; LOSS, E.L.; DEHNHARD, E.A.; HORN, N.O.; BACHI, F.A. & DEHNHARDT, B.A. 1986 Geology of the Rio Grande do Sul Coastal Province. Rabassa, J. (Ed.). **Quaternary of the South America and Antarctic Peninsula**. A.A. Balkema, Rotterdam. 4: 79-97

67. WAELES, M.; RISO, R. D.; MAGUER, J. F.; LE CORRE, P. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf, France. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 59, (2004) 49-57.
68. WALLNER-KERSANACH, M.; ANDRADE, C. F. F.; ZHANG, H.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. H. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of Patos Lagoon using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). **Journal of Brazilian Chemical Society** 20, (2009) 333-340.
69. WEINER, E. R. Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide, 2nd ed.. (2008) CRC Press. Boca Raton, FL. 485 p. ISBN 978-0-8493-9066-1
70. WINDOM, H. L.; MOORE, W. S.; NIENCHESKI, L. F. H.; JAHNKE, R. A. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. **Marine Chemistry** 102, (2006) 252-266.
71. WINDOM, H. L.; NIENCHESKI, L. F.; SMITH, R. G. Biogeochemistry of Nutrients and Trace Metals in the Estuarine Region of the Patos Lagoon (Brazil). **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 48, (1999) 113-123.
72. WINDOM, H. L. e NIENCHESKI, L. F. Biogeochemical processes in a freshwater-seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. **Marine Chemistry** 83(2003), 121-130
73. WINDOM, H.; WALLACE, G.; SMITH, R.; DUDEK, N.; MEADA, M.; DULMAGE, R.; STORTI, F. Behaviour of copper in southeastern United States estuaries. **Marine Chemistry** 12, (1983) 183-193.