

Fabíola Corrêa Viel

**AVALIAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE COBRE
NAS ÁGUAS DE CHUVA DE FLORIANÓPOLIS E
MAGNITUDE DA SUA DEPOSIÇÃO UTILIZANDO A
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA**

Dissertação submetida a Universidade Federal de
Santa Catarina como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de mestre em Química.

Departamento de Química

ORIENTADORA: Dr^a Maria Lúcia Arruda de Moura Campos
Co - ORIENTADORA: Dr^a Maria Marta de Souza-Sierra

Florianópolis

2001

FABÍOLA CORRÊA VIEL

**AVALIAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE COBRE NAS ÁGUAS DE
CHUVA DE FLORIANÓPOLIS E MAGNITUDE DA SUA DEPOSIÇÃO
UTILIZANDO A VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela comissão formada pelos professores :



Prof.^a Dra. M. Lúcia A. M. Campos.

Departamento de Química

Orientadora



Prof.^a Dr.^a M. Marta de Souza Sierra

Departamento de Química

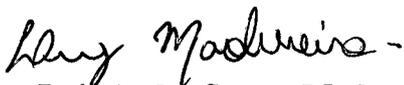
Co-Orientadora



Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química

BANCA EXAMINADORA:



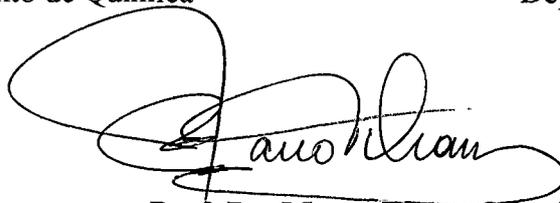
Prof. Dr. Luís A. dos Santos Madureira

Departamento de Química



Prof.^a Dra. Vilma E. F. Heinzen

Departamento de Química



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Universidade Federal do Paraná

Florianópolis, 13 de abril de 2001

Aos meus pais, Antonio e Clélia,
por sempre acreditarem em mim e por todas
as coisas que deixaram de fazer para que
eu e meus irmãos realizássemos nossos sonhos.

“Nada é mais poderoso do que uma idéia
que chegou no tempo certo”

(Victor Hugo)

“ Um dia é preciso parar de sonhar
e de algum modo partir”

(Amyr Klink)

Agradecimentos

- ☛ A professora Lúcia Campos pela sua amizade e companheirismo e pela sua dedicação a este trabalho, sem seus esforços este trabalho jamais teria sido realizado.
- ☛ À professora M. Marta de Souza-Sierra pelas sugestões dadas durante o desenvolvimento do trabalho, e pelo uso do laboratório, sem o qual a conclusão deste trabalho seria muito difícil.
- ☛ Aos professores Dilson Zanette e Almir Spinelli por disponibilizarem o aparelho e o laboratório, sem os quais seriam impossível a realização deste trabalho.
- ☛ Ao pessoal da Epagri, Urussanga que nos auxiliaram na coleta de amostras, e ao pessoal do Climerh, em especial ao Maurici Monteiro que nos auxiliou na interpretação de dados metereológicos.
- ☛ À Jucélia, pela amizade e disposição em ajudar a resolver as dificuldades relacionadas as análises de absorção atômica.
- ☛ Aos colegas dos laboratórios 310 e 206, pela amizade e em especial ao Anderson que sempre que possível me ajudou a “compreender” o potenciostato, e o eletrodo de mercúrio.
- ☛ À pós graduação em Química, a Central de Análises, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.
- ☛ Ao NEMAR que nos disponibilizou o uso de suas dependências, o que nos ajudou muito durante todo o trabalho.
- ☛ À minha família, e em especial aos meus pais, pelo amor, compreensão e o constante incentivo e aos meus irmãos e sobrinho por existirem...
- ☛ Às amigas Patrícia, Cláudia, Alzete, Leila e Janaína por terem sido tão companheiras nestes anos, por sempre estarem por perto nos momentos mais delicados.
- ☛ À Marcia, minha querida “irmazinha”, por ser tão atenciosa e cuidar tão bem da nossa amizade e por ter me ajudado tanto em tantos momentos da minha vida.
- ☛ À Jerusa por o tempo de convivência, que me ensinaram tanto e que me fizeram uma pessoa muito mais alegre.
- ☛ E é claro não poderia deixar de agradecer à todos aqueles que em algum momento saíram correndo comigo, com um funil e um frasco debaixo do braço para a coleta das amostras.

SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO I.....	01
INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Importância do estudo da deposição atmosférica de metais.....	01
1.2 Especiação química do cobre: importância e método de avaliação.....	02
1.3 Matéria orgânica nas águas de chuva.....	05
1.4 Considerações teóricas sobre a determinação da concentração de ligantes orgânicos naturais.....	06
1.5 Os cátions majoritários na composição química da água de chuva.....	08
1.6 O pH da água de chuva.....	10
1.7 Objetivos.....	12
CAPÍTULO II.....	13
PARTE EXPERIMENTAL.....	13
2.1 Preparação do material.....	13
2.2 Amostragem e preservação da amostra.....	14
2.3 Reagentes e soluções.....	16
2.4 Equipamentos.....	16
2.5 Purificação da água desionizada.....	17
2.6 Medidas de pH e condutividade.....	17
2.7 Determinação de cobre dissolvido total e lábil.....	18
2.8 Determinação da concentração de ligantes orgânicos capazes de complexar o cobre.....	19
2.9 Determinação da concentração dos íons majoritários.....	20
2.10 Avaliação da origem da matéria orgânica.....	20
CAPÍTULO III.....	22
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
3.1 Determinação da concentração de HCl e NH ₃ purificados.....	22
3.2 Análise de “brancos” e material certificado.....	23

3.3	Determinação da faixa dinâmica linear de trabalho.....	25
3.4	Condutividade e pH.....	27
3.5	Íons majoritários: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ e Mg ²⁺	33
3.6	Cobre lábil e cobre dissolvido total.....	42
3.7	Estimativa da deposição seca.....	48
3.8	Capacidade de complexação por cobre.....	50
3.9	Origem da matéria orgânica.....	58
CAPÍTULO IV.....		65
CONCLUSÕES.....		65
REFERÊNCIAS.....		68

Lista de Símbolos e Abreviaturas

C_L	concentração do ligante orgânico natural
$[Cu^{2+}]$	concentração de cobre livre
CuL	cobre complexado por compostos orgânicos naturais
Cu_{dissT}	cobre dissolvido total
$Cu_{lável}$	cobre lábil
K'_{CuL}	constante de equilíbrio condicional do complexo cobre-ligante orgânico natural
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação
SA	Salicilaldoxima
VRC	voltametria de redissolução catódica

Lista de Figuras

1	Sistema coletor de água de chuva.....	15
2	Curva de titulação do HCl purificado, utilizando como titulante NaOH 0,0952 M. A concentração encontrada para o HCl foi de 7,8 mol/L.....	23
3	Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para água desionizada usando 25 μ M de SA e 0,01 M de tampão borato após 2 min de adsorção a -0,15 V, com duas adições de cobre de 0,3 nmol/L e 0,9 nmol/L. A concentração de cobre encontrada foi de 0,35 nM.....	24
4	Determinação da concentração de cobre na água do mar certificada CRM 403 usando 25 μ M de SA e 0,01 M de tampão borato. (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos após 2 min de adsorção a -1,0 V com adições sucessivas de cobre. (B) Corrente de pico de acordo com a concentração de cobre adicionado. A prolongação da reta obtida através de regressão linear permite a determinação da concentração de cobre na amostra.....	26
5	Corrente de pico de acordo com a concentração de cobre adicionado em uma amostra de água de chuva (coletada em 13/02/00) submetida a 4 h de irradiação UV. O tempo de deposição foi de 1 minuto e a reta foi obtida através da regressão linear dos pontos 0 a 154,4 nmol/L de cobre.....	27
6	Condutividade e pH em amostras de água de chuva coletadas no Campus da UFSC no período de junho de 1999 a julho de 2000.....	29
7	Distribuição da frequência do pH de todas as amostras coletadas no campus da UFSC.....	30
8	Relação entre pH e condutividade em amostras de água de chuva coletadas no campus da UFSC no período de julho de 1999 a julho de 2000.....	32
9	Concentração de sódio, potássio, cálcio e magnésio em amostras de água de chuva coletadas de junho de 1999 a julho de 2000 no campus da UFSC. Os pontos em destaque (■) referem-se as amostras coletadas em Urussanga (17 e 18 de junho de 2000).....	35
10	Concentração de cálcio em amostras de água de chuva da região de Florianópolis. O cálcio não marinho ($[Ca^{+2}]_{\text{não marinho}}$) foi calculado a partir das equações 6 e 8.....	39

11	Distribuição da frequência da concentração de potássio, magnésio e cálcio de origem não marinha nas amostras de água de chuva da região de Florianópolis.....	40
12	Concentração de cobre em amostras de chuva coletadas no Campus da UFSC e em Urussanga (• [Cu] _{dissT} e ▲ [Cu] _{lábil}) no período de julho de 1999 a julho de 2000.....	44
13	(A) Precipitação mensal acumulada e (B) deposição atmosférica úmida mensal de cobre na região de Florianópolis.....	46
14	Determinação da concentração de ligantes naturais capazes de complexar o cobre em uma amostra de água de chuva coletada em 11 de abril de 2000, contendo 0,5 µmol/L de SA em pH 8,45. Os voltamogramas foram obtidos após 1 min de adsorção a -0,15 V e a concentração de cobre dissolvido total na amostra é de 7,73 nmol/L. (A) Corrente de pico em função da concentração de cobre, a linha pontilhada representa a linearização entre os pontos 3 a 8. (B) Concentração de cobre lábil comparada com a concentração de cobre dissolvido. (C) Linearização dos dados de acordo com a equação 1.....	53
15	Espectros de emissão de fluorescência usando λ_{exc} de 280 nm (A) para a amostra de água de chuva de 16 março de 2000 concentrada 20 vezes e (B) para a amostra de água de chuva de 12 de abril de 2000 concentrada 6 vezes.	61
16	Espectros de emissão de fluorescência usando λ_{exc} de 313 nm (A) para a amostra de água de chuva coletada em 16 de março de 2000 e (B) para a amostra de água de chuva de 12 de abril de 2000. Espectros das amostra antes e após concentrar em rotaevaporador.....	62
17	Espectros de emissão de fluorescência usando λ_{exc} de 360 nm (A) para a amostra de água de chuva de 16 março de 2000 concentrada 20 vezes e (B) para a amostra de água de chuva de 12 de abril de 2000 concentrada 6 vezes.....	63
18	Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 313$ nm) de uma amostra da Lagoa da conceição, Florianópolis, SC.....	64
19	Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 313$ nm) de uma amostra de água do mar, Barra da Lagoa, Florianópolis, SC.....	64

Lista de Tabelas

1	Parâmetros utilizados nas medidas e limite de detecção de sódio, potássio, magnésio e cálcio, nas amostras de água de chuva.....	21
2	Concentração de cobre nos reagentes utilizados para coleta, tratamento e análise de metal.	25
3	Comparação dos valores de pH encontrados para a região de Florianópolis com os de outras regiões do Brasil e do mundo.	31
4	Concentração típica de íons majoritários em chuvas marinhas e continentais em $\mu\text{mol/L}$	36
5	Coeficiente de correlação linear calculado para os cátions nas amostras de chuva coletadas no Campus da UFSC.	37
6	Componentes majoritários da água do mar para uma salinidade 35.....	38
7	Concentração média (e faixa de concentração) de sódio, potássio, magnésio e cálcio em amostras de água de chuva coletadas em diversos lugares do mundo. Florianópolis, Puerto Morelos (México) e Coreia são localizados em regiões costeiras sendo que os demais locais encontram-se em regiões continentais.....	42
8	Comparação das concentrações médias de cobre dissolvido total ($[\text{Cu}]_{\text{dissT}}$) e/ou faixa de concentração em amostras de água de chuva coletadas em diversas locais do mundo.....	45
9	Velocidade e direção do vento nos dias de coleta para estimar a deposição seca, volume de água de lavagem e concentração de cobre encontrada.....	49
10	Concentração de cobre para amostras de água de chuva filtradas ($[\text{Cu}]_{\text{dissT}}$) e não filtradas ($[\text{Cu}]_{\text{recuperável}}$) submetidos a 4 h de irradiação UV.....	50
11	Titulação voltamétrica com cobre em uma amostra de água de chuva coletada em 12 de abril de 2000. As abreviaturas são descritas no texto.....	51
12	Especiação de cobre em amostras de chuva coletadas no ano de 2000 e comparação com uma amostra de água do mar.	54
13	Comparação da concentração de ligantes e da constante de estabilidade condicional em amostras de água de chuva e água do mar de diferentes lugares do mundo.....	57

RESUMO

Este trabalho está centrado no estudo da especiação química do cobre em amostras de água de chuva coletadas na cidade de Florianópolis, Brasil, de junho de 1999 a junho de 2000, utilizando a voltametria de redissolução catódica, com o ligante salicilaldoxima. A deposição média de cobre dissolvido estimada para o ano de coleta sobre a região de Florianópolis foi de $0,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$. Estimou-se que cerca de 13% do cobre dissolvido presente nas águas superficiais da Lagoa da Conceição (Florianópolis) é de origem atmosférica. A concentração do cobre dissolvido total nas chuvas variou de 1,3 a 38,3 nmol/L, e a de cobre lábil de 0,2 a 32,3 nmol/L, com concentrações médias ponderadas pelo volume de 6,4 e 3,0 nmol/L respectivamente. A diferença entre o cobre dissolvido total e o cobre lábil fornece uma estimativa da concentração deste metal na forma de complexos orgânicos, que variou de 9,2 a 90,1%. As concentrações dos complexos cobre-ligante orgânico também foram avaliadas de uma forma mais refinada, realizando titulações voltamétricas. A grande maioria das amostras analisadas apresentou mais de 99 % do cobre na forma de fortes complexos orgânicos, com constante de estabilidade condicional entre $10^{12,8}$ e $10^{14,4}$. A concentração do íon livre Cu^{2+} foi da ordem de 10^{-12} a 10^{-15} mol/L, e a concentração de ligantes orgânicos (ou sítios de ligação) capazes de complexar o cobre variou de 3,1 a 11,5 nmol/L. A exposição de uma amostra de chuva à luz solar por 6 h diminuiu sua concentração de ligantes orgânicos em cerca de 20%, demonstrando a importância das reações fotoquímicas durante o processo de formação das nuvens e precipitação. Através da espectroscopia de fluorescência foi observado a presença de proteínas e ácidos húmicos nas chuvas, sendo que pelo menos parte desses ácidos húmicos pode ser de origem marinha. A média aritmética do pH foi de $4,31 \pm 0,52$. Para 94% das amostras, o pH foi inferior ao valor esperado pelo equilíbrio da água com o CO_2 atmosférico (5,6). A média da concentração ponderada pelo volume para Na, Mg, Ca e K foram de 30,3; 6,0; 3,5 e 4,2 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente (utilizando espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama). Estes valores são relativamente baixos quando comparados com outras regiões costeiras do mundo, indicando uma influência continental bastante pronunciada nas chuvas de Florianópolis. O Mg presente nas amostras apresentou origem mista (terrestre e marinha), embora tenha mostrado boa correlação linear com o Na ($r = 0,827$), enquanto o K e o Ca apresentaram origem predominantemente continental. Para fins de comparação, amostras de chuva da região de Urussanga (180

km ao sul de Florianópolis) e uma amostra de água do mar de Florianópolis também foram analisadas. Os resultados obtidos neste trabalho são discutidos dentro de um contexto regional e mundial.

ABSTRACT

This work focusses on copper speciation in rain water samples collected in Florianópolis, Brazil, from June 1999 to June 2000, using cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicyladoxime. The average deposition of dissolved copper was estimated to be $0.6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ in the year of this study. It was also estimated that about 13% of the dissolved copper present in the surface waters of the Conceição Lagoon (Florianópolis) was from atmospheric origin. Total dissolved copper in rain water ranged from 1.3 to 38.3 nmol/L, and labile copper from 0.2 to 32.3 nmol/L, with volume weighted means of 6.4 and 3.0 nmol/L respectively. The difference between total dissolved copper and labile copper gives an estimative of the organically complexed metal, which ranged from 9.2 to 90.1 %. The concentrations of the complex copper-organic ligand were also evaluated using voltammetric titration, which is a more refined method. The great majority of the analysed samples showed that more than 99% of the copper was present in the form of strong organic complexes, with conditional stability constants between $10^{12.8}$ and $10^{14.4}$. The concentrations of the free ion Cu^{2+} were about 10^{-12} to 10^{-15} mol/L, and the concentration of copper organic ligands (or complexing sites) ranged from 3.1 to 11.5 nmol/L. The exposition of a sample to sunlight for 6 h lead to a decrease in the organic ligand concentration of about 20% , stressing the importance of photochemical reactions during the processes of cloud formation and precipitation. Using fluorescence spectroscopy it was possible to detect the presence of proteins and humic acids in the rains, where at least part of these humic acids could be marine in origin. The arithmetic mean of the rain pH was 4.31 ± 0.52 , being 94% of the samples below the expected pH value for the equilibrium between the atmospheric CO_2 and water (5.6). The volume weighted means for Na, Mg, Ca and K were 30.3; 6.0; 3.5 and 4.2 $\mu\text{mol/L}$ respectively (using atomic absorption spectroscopy with flame atomization). These values are relatively low when compared to other coastal regions of the world, indicating a pronounced continental influence on the rains of Florianópolis. Although the Mg present in the samples had a good linear correlation with the Na, ($r = 0.827$), it was found to be of a mixed origin (terrestrial and marine), while K and Ca were mainly from continental origin. To allow for comparison, rain samples from the region of Urussanga (180 km south of Florianópolis), and a seawater sample from Florianópolis were collected and analysed. The results obtained in this work are discussed in a regional and world context.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 Importância do estudo da deposição atmosférica de metais

Processos de combustão em altas temperaturas como incineração, fundição e queima de combustível emitem para a atmosfera pequenas partículas (aerossóis), menores que 0,5 μm , enriquecidas com metais como chumbo, cobre, zinco e cádmio, que possuem um longo tempo de residência e podem ser transportados por longas distâncias (Graedel e Crutzen, 1993; Chester *et al.*, 1996). Desta forma, a atmosfera é considerada uma importante rota para o transporte de metais traços do continente para distantes regiões oceânicas.

A deposição do metal da atmosfera para a superfície da Terra pode ocorrer por via seca ou úmida, e a importância de cada um desses aportes varia de região para região, dependendo principalmente da quantidade de chuva. Em geral, a deposição úmida é mais importante do que a deposição seca para elementos como os metais pesados, que estão associados à pequenas partículas (Jickells, 1995; Chester, *et al.*, 1996). Isto porque quanto menor a partícula, menor é a possibilidade desta ser depositada por força gravitacional e conseqüentemente maior será seu tempo de residência na atmosfera. Por exemplo, na região nordeste do Mar da Irlanda, a deposição úmida do Cu é dominante (Williams *et al.*, 1998). Halstead e colaboradores (2000) observaram que a deposição úmida em Paradise na Nova Zelândia para Cu, Cd, Pb e Zn representava aproximadamente o fluxo total destes metais para a região. Porém estes autores não observaram o mesmo comportamento para Fe e Mn, os quais estão associados às partículas maiores e portanto são depositados por gravidade com maior eficiência.

O estudo da deposição atmosférica de metais sobre os oceanos tomou grande impulso após a constatação de que a deficiência nutricional causada pela baixa concentração de alguns metais podia limitar a produtividade primária em regiões do oceano onde há abundância de nutrientes como nitrato, silicato e fosfato. Coale e colaboradores (1996), no experimento chamado IronEx II, realizaram aportes de Fe *in situ* sobre uma área de 72 km² do oceano e mostraram que a disponibilidade do ferro

limita o crescimento do fitoplâncton e da biomassa em regiões do oceano onde há altas concentrações de nutrientes; porém a produtividade primária é baixa.

Como os aportes fluviais de metais para os oceanos ficam confinados principalmente às regiões costeiras, a atmosfera se torna a principal rota de transporte de metais do continente para as regiões oceânicas remotas (Jickells, 1995). A atmosfera transporta ao ano aproximadamente 27 vezes mais ferro para os oceanos que os rios, e no caso do cobre o aporte atmosférico pode ser até 5 vezes maior que o aporte fluvial (Jickells, 1995). Estes valores de deposição mostram como são importantes os aportes atmosféricos de metais nos oceanos.

Além da importância de se avaliar a dimensão da deposição atmosférica de metais, é de fundamental importância avaliar quais as formas químicas dos metais que são depositados no ambiente marinho, pois isto influenciará sua biodisponibilidade no ambiente aquático.

1.2 Especiação química do cobre: importância e métodos de avaliação

As medidas da concentração total de um elemento traço fornecem pouca informação sobre a sua disponibilidade e toxicidade no ambiente aquático, uma vez que tanto a disponibilidade quanto a toxicidade estão associadas à forma química do elemento. No ambiente aquático o cobre presente na forma livre (Cu^{2+}) e o cobre lipossolúvel são as frações mais biodisponíveis, pois podem penetrar facilmente à membrana celular dos organismos. Já, na forma particulada ou na forma de complexos orgânicos, o metal se encontra menos biodisponível (Sunda e Guillard, 1976; Sunda e Ferguson, 1983). A complexação de metais na água de chuva por compostos orgânicos pode aumentar sua solubilidade uma vez em contato com a água do mar, alterando assim sua biogeoquímica (Maring and Duce, 1989).

Portanto, devido aos diversos destinos das distintas formas do metal há necessidade do conhecimento não apenas da concentração total de um elemento traço, mas também da concentração individual de várias formas químicas deste elemento, que juntas fornecem a concentração total do elemento na amostra. Este tipo de estudo é chamado de especiação química (Florence e Batley, 1980). A importância de se avaliar a especiação química do cobre recai sobre o fato de que em baixas concentrações, o

cobre é um elemento nutriente essencial para os organismos aquáticos, mas em concentrações levemente altas, pode causar alterações no metabolismo desses organismos, e levá-los até a morte.

A voltametria de redissolução é uma das técnicas utilizadas para a determinação de metais traços e estudo da especiação química. Esta consiste em depositar, normalmente sob agitação, um metal sobre um eletrodo de mercúrio de gota pendente, e após um período de repouso, redissolver o metal à solução durante a varredura de potencial. Dependendo da direção da corrente através do circuito, a voltametria de redissolução é chamada de anódica ou catódica.

A voltametria de redissolução anódica (VRA) pode ser utilizada para a determinação de metais que são solúveis em mercúrio e que podem ser reduzidos ao estado metálico em potenciais dentro dos limites de estabilidade da água e do mercúrio (entre 0 e -1,5 V). Já, a voltametria de redissolução catódica (VRC) não está limitada aos elementos que formam amálgama com o mercúrio, visto que os metais são primeiramente complexados a ligantes orgânicos adicionados à solução e estes complexos formados entre o metal e o ligante é que são depositados sobre a gota de mercúrio (van den Berg, 1989). A voltametria de redissolução anódica tem sido utilizada para a determinação da especiação de Cu, Pb, Cd e Zn em amostras de águas naturais (van den Berg, 1989). Porém, a sensibilidade desta técnica muitas vezes não é suficiente para estudar a especiação de metais em águas naturais (van den Berg, 1989). A sensibilidade da VRA pode ser melhorada utilizando-se um eletrodo de filme de mercúrio ao invés do eletrodo de gota de mercúrio, pois o menor volume do filme permite um maior fator de concentração do metal depositado no mercúrio (van den Berg, 1989; Achterberg e Braungardt, 1999). Para a determinação da atividade de um metal livre pode-se utilizar eletrodos de íon seletivo, pois esta é a única técnica que mede diretamente o íon livre. De acordo com Rozan e colaboradores (1999), apesar do eletrodo de íon seletivo de cobre possuir uma alta sensibilidade e estabilidade analítica, esta sensibilidade ainda não é suficiente para a determinação da concentração de cobre livre em amostras naturais pouco contaminadas

As técnicas voltamétricas utilizadas para as medidas de metais traços em amostras naturais possuem vantagens sobre as técnicas espectrofotométricas (plasma indutivamente acoplado-espectrômetro de massas e espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica), por apresentar um custo mais baixo de aquisição e

manutenção dos equipamentos, além da necessidade de pouca manipulação da amostra para os estudos de especiação química, minimizando problemas de contaminação das amostras. As técnicas voltamétricas também possuem grande vantagem nas análises de metais em águas marinhas, pois a matriz salina não interfere, o que não acontece nas técnicas espectrofotométricas. O principal benefício da voltametria é que por esta ser uma técnica não destrutiva, facilita o estudo da especiação química.

A VRC é uma técnica que vem sendo muito utilizada para medir não só a concentração de metais como Zn, Cd, Pb, Ni, Cu e Co, mas também a especiação química destes elementos em amostras de água do mar, estuários, lagos e águas de chuva (van den Berg, 1989; Nimmo e Fones, 1994; Achterberg et al., 1997; Achterberg e Braungardt, 1999; Bruland *et al.*, 2000). Como um ligante orgânico é adicionado à amostra, este compete pelo metal traço com os ligantes orgânicos naturais. Portanto, o método avalia os complexos inorgânicos e os complexos orgânicos relativamente lábeis do metal (metal lábil). Entre os ligantes mais utilizados para medidas de especiação de Cu pela VRC podemos citar, salicilaldoxima (SA, Campos e van den Berg, 1994), oxina (van den Berg, 1986) e tropolone (Donat e van den Berg, 1992). Para a determinação da concentração total de metal dissolvido, em uma amostra de água natural, por VRC é necessário, após a amostra ter sido filtrada, acidificá-la e submetê-la, por exemplo, à digestão por UV. A radiação UV quebra as ligações do metal com os complexos orgânicos transformando todo o metal presente na amostra na forma lábil, e portanto possível de ser determinado (Achterberg e van den Berg, 1994; Yokoi *et al.*, 1995; Campos *et al.*, 2001). A diferença entre a concentração do metal antes e após a irradiação por luz UV fornece a concentração de metal complexado pela matéria orgânica.

Alguns autores têm estudado a especiação química do cobre em águas de chuva através da VRC e têm mostrado que grande parte do metal presente nestas amostras encontra-se complexado com a matéria orgânica (Cheng et al., 1994; Spokes et al., 1996; Nimmo e Fones, 1997). Spokes e colaboradores (1996) observaram que mais de 99 % do cobre presente nas águas de chuva no leste da Inglaterra estavam na forma de fortes complexos com a matéria orgânica. Já, Cheng e colaboradores (1994) observaram que 35,3 % do cobre presente na fase dissolvida na água de chuva da região de Ottawa no Canadá se encontrava complexado com a matéria orgânica. No noroeste da Inglaterra entre 10 e 67 % do cobre presente nas amostras de água de chuva estava fortemente

ligado à matéria orgânica (Nimmo e Fones, 1997), porém, é provável que estes valores estejam subestimados devido ao método utilizado

1.3 Matéria orgânica nas águas de chuva

Diversos estudos têm mostrado que as águas de chuva apresentam em sua composição além de substâncias inorgânicas, substâncias orgânicas que podem estar na forma dissolvida ou na forma particulada (Didyk *et al.*, 2000; Spokes *et al.*, 1996; Nimmo e Fones, 1996; Likens *et al.*, 1983). Estudos conduzidos em aerossóis mostraram a presença de uma grande variedade de compostos orgânicos como alcanos e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares provenientes de emissões antrópicas (Didyk *et al.*, 2000). Como já mencionado na seção 1.2 os compostos orgânicos dissolvidos podem complexar metais e conseqüentemente alterar a especiação química destes, alterando a sua solubilidade e sua biogeoquímica uma vez em contato com a água do mar. Existe uma grande variedade de compostos orgânicos dissolvidos presentes nas águas de chuva como aminoácidos, pesticidas, PCB's, hidrocarbonetos, vitaminas e ácidos carboxílicos, além de uma mistura complexa de outros compostos orgânicos em baixas concentrações (Likens *et al.*, 1983). A concentração de matéria orgânica pode ser verificada através da determinação da concentração de carbono orgânico total presente, e também da concentração de carbono orgânico dissolvido. Há poucos dados na literatura no sentido de quantificar os compostos orgânicos capazes de complexar metais em águas de chuva ou determinar a origem desses compostos (Spokes *et al.*, 1996; Cornell *et al.*, 1995).

Entre os componentes da matéria orgânica encontram-se substâncias como ácidos húmicos e proteínas (De Souza-Sierra, 1996). Os ácidos húmicos são macromoléculas formados por diversos compostos químicos, ligados entre si de maneira aleatória. Entre os compostos presentes pode-se citar os fenóis, grupos de carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos. Devido à presença de compostos fluoróforos na sua estrutura, como por exemplo os compostos aromáticos, as substâncias húmicas podem ser identificadas em amostras de águas naturais através da espectroscopia de fluorescência (Coble, 1996; De Souza-Sierra *et al.*, 1996; De Souza-Sierra *et al.*, 1997). Alguns trabalhos demonstraram que para a determinação de ácidos húmicos através da

fluorescência os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) em torno de 313 nm e 370 nm resultam nos espectros com melhores definições (Coble, 1996; De Souza-Sierra *et al.*, 1996). As proteínas, também podem ser avaliadas através da espectroscopia de fluorescência devido aos grupamentos triptofano e tirosina presentes nestas moléculas que possuem intensidade de fluorescência suficiente para serem identificados como picos distintos, utilizando-se o comprimento de excitação em torno de 280 nm (Mayer *et al.*, 1999).

Neste trabalho, a espectroscopia de fluorescência será utilizada com o objetivo de avaliar a presença de substâncias húmicas e proteínas nas amostras de água de chuva de Florianópolis, como também identificar a origem dos compostos húmicos.

1.4 Considerações teóricas sobre a determinação da concentração de ligantes orgânicos naturais

Através de uma titulação voltamétrica com o cobre, utilizando a VRC (seção 2.8), é possível determinar a concentração de ligantes orgânicos naturais ou sítios complexantes (C_L) capazes de complexar o cobre, e a constante de estabilidade condicional do complexo cobre-ligante natural (K'_{CuL} ; Bruland *et al.*, 2000; Achterberg e Braungardt, 1999)

Considerando o equilíbrio:



onde L é o ligante orgânico natural, van den Berg (1982) propôs a seguinte relação matemática que possibilita a determinação da concentração do ligante natural (C_L) através do coeficiente angular da reta, e da constante de estabilidade condicional do complexo cobre-ligante natural (K'_{CuL}) através do coeficiente linear da reta:

$$\frac{[Cu_{lável}]}{[CuL]} = \frac{[Cu_{lável}]}{C_L} + \frac{(\alpha_{Cu} + \alpha_{CuSA})}{K'_{CuL} \cdot C_L} \quad (1)$$

A concentração de cobre lábil ($Cu_{\text{lábil}}$) é determinada experimentalmente, após o equilíbrio estabelecido entre o metal e o ligante adicionado SA. A concentração do ligante natural é equivalente à concentração do metal necessária para alcançar a saturação dos sítios complexantes presentes na amostra. A concentração do ligante orgânico complexado (CuL) pode ser calculada pela diferença entre a concentração de cobre dissolvido total (Cu_{dissT} , obtido experimentalmente após a destruição da matéria orgânica, seção 2.7) e de cobre lábil.

O coeficiente α é definido como a medida da extensão das reações laterais:

$$\alpha_{Cu} = [Cu']/[Cu^{2+}] \quad (2)$$

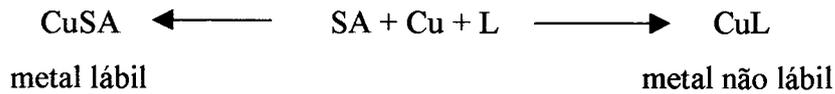
onde $[Cu']$ é a concentração de todas as espécies inorgânicas, e $[Cu^{2+}]$ a concentração de cobre livre. Portanto, α_{Cu} pode ser calculado levando em consideração a formação dos pares iônicos entre cobre e os demais íons presentes em solução e suas constantes de estabilidade (van den Berg, programa computacional não publicado). No caso hipotético de todo o cobre presente em solução estar na forma livre, então α_{Cu} seria igual a um, porém, como em uma solução real há uma variedade de íons que interagem com o cobre, α_{Cu} será sempre maior que a unidade.

O coeficiente α_{CuSA} foi determinado experimentalmente por Campos e van den Berg (1994) através do estudo de equilíbrio entre o ligante SA e o EDTA, cuja constante de estabilidade é bem estabelecida. Este coeficiente exprime o centro da “janela de detecção” (van den Berg e Donat, 1992), e pode ser descrito como:

$$\alpha_{CuSA} = K'_{CuSA} [SA] \quad (3)$$

onde K'_{CuSA} é a constante de estabilidade condicional, isto é, a constante de estabilidade entre o cobre e SA levando em consideração as reações laterais, e $[SA]$ é a concentração desse ligante adicionado à amostra.

A janela de detecção é que determina o equilíbrio entre o ligante adicionado (neste caso o SA) e o ligante natural, como ilustra o esquema:



Portanto, é possível controlar a janela de detecção do método variando-se a concentração do ligante adicionado, ou utilizando um ligante que forme um complexo mais ou menos estável com o metal.

Após a avaliação da concentração de ligante natural e da constante de estabilidade condicional cobre-ligante natural, é possível calcular a concentração de cobre livre na solução através da equação de segundo grau:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \{-b + (b^2 - 4ac)^{1/2}\} / 2a \quad (4)$$

onde:

$$a = (\alpha_{\text{Cu}} + \alpha_{\text{CuSA}}) * K'_{\text{CuL}}$$

$$b = (\alpha_{\text{Cu}} + \alpha_{\text{CuSA}}) + C_L * K'_{\text{CuL}} - \text{Cu}_{\text{dissT}} * K'_{\text{CuL}}$$

$$c = - \text{Cu}_{\text{dissT}}$$

1.5 Os cátions majoritários na composição química da água de chuva

A água de chuva é composta por uma solução diluída de vários cátions e ânions e é levemente ácida (pH 5,6). Os componentes dissolvidos da chuva podem ser divididos em dois grupos: 1) aqueles derivados de partículas do ar como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Cl^- e 2) aqueles derivados principalmente dos gases atmosféricos como no caso do SO_4^{2-} , NH_4^+ e NO_3^- , sendo que os gases e partículas presentes na atmosfera podem ser derivados de várias fontes.

A concentração dos íons na água de chuva depende da região e dos tipos de influências que esta região pode sofrer. A composição da água de chuva que chega ao solo é determinada pela composição dos aerossóis e gases solúveis que reagem com a água durante os processos de condensação que ocorrem dentro das nuvens e são chamados de *rainout*, e do arraste para o solo das partículas que se encontram abaixo das nuvens, chamado de *washout*. Os elementos que resultam do processo *rainout* podem apresentar com o tempo de duração da chuva uma pequena variação na

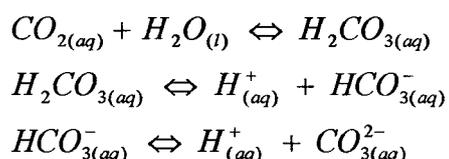
concentração, já para os elementos que são derivados dos processos de *washout*, observa-se uma queda brusca nas suas concentrações com o tempo de chuva devido ao fato do ar tornar-se cada vez mais limpo. Os processos de *washout* são principalmente observados para as espécies que possuem um componente terrestre dominante como o K^+ , Ca^{2+} e NO_3^- , já que estes se encontram em maiores concentrações na atmosfera próximos ao solo. As espécies derivadas de origem marinha (Cl^- e Na^+) apresentam *washout* apenas em regiões costeiras, pois devido ao baixo tempo de residência destas espécies, estas não atingem regiões remotas do continente de forma expressiva, e portanto, os processos de *washout* não são observados (Berner e Berner, 1996).

As principais fontes de emissão dos íons para a atmosfera são o ambiente marinho (sal marinho), os continentes (poeira do solo) e a emissão através da queima de combustível fóssil (derivados do petróleo e carvão mineral) e de biomassa. Como os cátions Ca^{2+} e K^+ presentes nas águas de chuva estão principalmente associados com a dissolução da poeira do solo, estes elementos podem ser utilizados como traçadores de massas de ar de origem continental. O Na^+ e Cl^- estão relacionados com os aerossóis marinhos e, portanto, altas concentrações destes elementos na água de chuva indicam uma forte contribuição de massas de ar de origem marinha. O Na^+ é preferencialmente utilizado como traçador de massas de ar marinhas porque o Cl^- também possui um componente antrópico (Berner e Berner, 1996). Neste trabalho, os cátions majoritários serão utilizados como traçadores das massas de ar durante os eventos de chuva.

1.6 O pH da água de chuva

A concentração hidrogeniônica na água de chuva tem influência direta sobre a especiação de metais nesse meio. Uma solução mais ácida poderá levar a uma maior formação de espécies lábeis de metal, diminuindo a fração de metal complexado com a matéria orgânica.

Na água de chuva encontram-se dissolvidos gases, partículas e substâncias que afetam seu pH. O pH natural das águas de chuva é levemente ácido devido a dissociação do H_2CO_3 formado pelo equilíbrio entre o dióxido de carbono (CO_2) e a H_2O que encontram-se em abundância na atmosfera. O equilíbrio é dado conforme as equações abaixo:



Entretanto, o pH da água de chuva pode ser alterado pela presença de gases como SO_2 , NO_2 , NO e numa menor proporção por HCl , pois esses gases podem formar na atmosfera e nas nuvens ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico, respectivamente (Berner e Berner, 1996). A acidez excessiva nas águas de chuva pode levar a acidificação de solos e lagos, pode lixiviar nutrientes das folhagens de plantas alterando sua fisiologia, além de causar corrosão de metais e desgaste de construções (Berner e Berner, 1996). Porém, uma vez em contato com a água marinha, o poder tamponante do carbonato deve elevar o pH da chuva para cerca de 8,2.

As principais fontes de SO_2 para a atmosfera são a queima de combustíveis fósseis (petróleo e carvão), biomassa e emissões vulcânicas. O gás SO_2 tem um tempo de residência na atmosfera que pode chegar a 7 dias no verão em latitudes médias, podendo ser transportado por centenas de quilômetros. Mas este tempo pode variar de acordo com as reações que o SO_2 poderá sofrer para a sua conversão para sulfato em fase aquosa (Berner e Berner, 1996).

Os óxidos de nitrogênio (NO e $NO_2 = NO_x$) podem ser formados de forma natural pela reação de nitrogênio e oxigênio no ar a altas temperaturas (2000 °C) através da radiação solar; pela oxidação fotoquímica do N_2O na estratosfera; pela oxidação

química de amônia na atmosfera, e pela produção de NO no solo por processos microbianos. Porém, somente 35% do NO_x presente na atmosfera se deve aos processos naturais, sendo que o restante é derivado de fontes antropogênicas como a queima da biomassa e de combustível fóssil (Berner e Berner, 1996). A conversão do NO_x para HNO₃ no ar é relativamente rápida, ou seja, demora aproximadamente 1 dia, sendo que o HNO₃ tem um tempo de residência de cerca de cinco dias. A emissão do gás HCl para a atmosfera pode ocorrer pela combustão do carvão com alto conteúdo de cloro, combustão em automóveis e de cloreto de polivinila em incineradores. Como o ácido clorídrico é bastante solúvel, este só é relativamente importante para as regiões próximas das fontes de emissão.

Muitos trabalhos têm sido publicados relatando como a emissão destes ácidos para a atmosfera contribui para a acidez das chuvas, e nestes trabalhos o pH da água de chuva é inferior ao pH da água em equilíbrio com o CO₂ da atmosfera (Sanusi *et al.*, 1996; Satsangi *et al.*, 1998; Bravo *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2000).

Além dos ácidos inorgânicos, existe uma contribuição para a acidificação das chuvas pelos ácidos orgânicos fracos, como ácido acético e fórmico. Estes são derivados principalmente da emissão biogênica terrestre e da superfície marinha; no entanto, eles também podem ser de origem antropogênica, através da sua emissão por queima de combustível em automóveis, e da queima da biomassa. Os ácidos orgânicos possuem um tempo de vida curto, de um dia ou menos na atmosfera, e seu impacto no ambiente é menor que os ácidos fortes, visto que os primeiros são rapidamente oxidados a ácido carbônico pelas bactérias. (Berner e Berner 1996). Willians e colaboradores (1997) observaram que 73% da concentração de H⁺ das chuvas coletadas na Amazônia era derivada principalmente de ácidos orgânicos, como os ácidos acético e fórmico.

1.7 Objetivos

Objetivos gerais

Investigar a especiação química de cobre na água de chuva de Florianópolis, tomando este metal como um modelo de íon metálico para se avaliar as possíveis espécies químicas que aportam através da chuva nos oceanos, e avaliar a dimensão deste aporte.

Objetivos específicos

- 1) Otimizar os métodos de análise e purificação de reagentes para possibilitar a determinação de cobre em nível de traço, livre de contaminação.
- 2) Avaliar o pH e a presença dos cátions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} na água de chuva para caracterização da composição iônica dessas águas e avaliação da viabilidade de utilizá-las como traçadores da origem das massa de ar durante o evento de chuva.
- 3) Estudar a especiação do cobre nas águas de chuva através da determinação de cobre lábil, cobre dissolvido total, cobre complexado com a matéria orgânica e cobre livre.
- 4) Avaliar a presença de ligantes orgânicos naturais nas águas de chuva e determinar a constante de estabilidade condicional do complexo cobre-matéria orgânica.
- 5) Avaliar a magnitude da deposição atmosférica úmida de cobre na região de Florianópolis.
- 6) Contribuir para esclarecer a origem (terrestre ou marinha) da matéria orgânica presente nas águas de chuva de Florianópolis através de espectroscopia de fluorescência.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação do material

Os materiais utilizados para as coletas e para armazenagem das amostras foram submetidos a diferentes procedimentos de limpeza, dependendo do tipo de análise que a amostra fosse receber. Inicialmente todos os frascos e funis de polietileno de alta densidade (não utilizou-se frascos de vidro para evitar a perda de metal por adsorção nas paredes do frasco) foram lavados com detergente diluído e escova. Os funis foram deixados imersos em banho de detergente (~ 2%) por pelo menos dois dias, e os frascos preenchidos com esta solução foram colocados em bandeja envolvida com saco plástico e deixados em repouso durante pelo menos dois dias. Após este período todo o material foi enxaguado exaustivamente com água de torneira e depois enxaguado 5 vezes com água desionizada. Os frascos utilizados para coleta e armazenamento de amostras para análise de íons majoritários, pH e condutividade foram preenchidos com água desionizada e embalados em sacos plásticos, primeiro individualmente, e depois colocados em grupos em outro saco plástico maior. Os funis após a lavagem também foram ensacados individualmente.

Os frascos utilizados para coleta e armazenagem de amostras para análise de metais, após a lavagem inicial foram preenchidos e deixados durante cinco dias em HNO_3 5 mol/L dentro de uma bandeja coberta com um saco plástico. Os funis foram deixados em um banho de HNO_3 0,5 mol/L durante pelo menos um dia. Após este período o material foi enxaguado 5 vezes com água desionizada, e os frascos preenchidos com água desionizada. Todo o material foi embalado da mesma forma que o material utilizado para os íons majoritários.

Após a utilização dos funis para coleta, estes foram lavados com água desionizada e deixados por um dia no banho de HNO_3 0,5 mol/L. As garrafas utilizadas somente para a coleta foram enxaguadas três vezes com água desionizada, preenchidas com HNO_3 5 mol/L e deixadas por pelo menos um dia no ácido. Durante todo o procedimento de limpeza utilizou-se luvas plásticas descartáveis limpas para evitar a contaminação do material pelo contato com as mãos.

2.2 Amostragem e preservação das amostras

As amostras de água de chuva foram coletadas manualmente no período de junho de 1999 a julho de 2000. Os frascos de 250, 500 e 1000 mL, dependendo do volume de chuva esperado, e os funis de 25 cm de diâmetro pré-lavados, foram desensacados antes do início da chuva e colocados em um suporte a 1,5 m do solo (Figura 1). O sistema para coleta de chuva foi colocado atrás do prédio de laboratórios do Departamento de Química da UFSC por este local ser cercado e trancado, evitando-se assim as possíveis perturbações humanas.

Os frascos foram adaptados aos funis através de um adaptador de náilon, lavado da mesma forma que os funis, sendo que as amostras foram coletadas simultaneamente para análise de íons majoritários e metais. Após o evento de chuva as amostras foram retiradas assim que possível, sendo os frascos tampados, ensacados e conservados em geladeira até no máximo 24 horas antes da filtração, para evitar possíveis trocas entre as fases dissolvida e particulada. Utilizou-se luvas limpas descartáveis, durante o manuseio dos frascos e funis.

As amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose (Sartorius) de poro 0,45 μm colocados em um suporte de polipropileno de 25 mm de diâmetro utilizando-se seringas plásticas descartáveis para introdução das amostras. Tanto o suporte como a seringa, antes e após o uso, foram lavados com HCl 5 % e enxaguados com água desionizada. Antes da filtração das amostras os filtros foram lavados filtrando-se primeiramente 20 mL de HCl 1 mol/L, 20 mL de água desionizada e 10 mL da própria amostra que foram desprezados. Para as amostras utilizadas nas análises de íons majoritários o procedimento foi o mesmo, entretanto não utilizou-se HCl para a limpeza do filtro para evitar contaminação da amostra com cloreto.

As amostras filtradas para análise de metais foram separadas em duas frações, uma para análise de metal lábil e titulações voltamétricas, e outra que foi acidificada com HCl purificado até pH aproximadamente 2, para análise de metal dissolvido total. Luvas descartáveis limpas foram utilizadas durante o processo de manuseio e filtração das amostras. Todas as amostras foram preservadas congeladas até as análises.

Uma amostra da Lagoa da Conceição (Florianópolis) e uma amostra de água do mar, da praia da Barra da Lagoa foram coletadas para efeito de comparação, nos dias 08 e 12 de junho de 2000 respectivamente. Estas amostras foram coletadas na superfície

(~30 cm), diretamente nos frascos de polietileno vestindo luvas limpas. A amostra da Barra da Lagoa foi coletada a aproximadamente 100 m da praia, utilizando uma embarcação. Em todas as amostragens tomou-se o cuidado de evitar a contaminação da amostra amostrando contra a corrente e antes da água atingir a embarcação.



Figura 1- (A) Sistema coletor de água de chuva e (B) Localização do sistema coletor.

2.3 Reagentes e soluções

As soluções utilizadas para as determinações de cobre por voltametria de redissolução catódica (VRC) foram:

- ácido clorídrico e amônia (Quimex) purificados por destilação isotérmica (seção 3.1). Para a determinação da concentração do HCl, utilizou-se NaOH (Reagen) 0,1038 mol/L padronizado com biftalato de potássio;
- solução estoque contendo 0,05 mol/L de salicilaldoxima (SA, Sigma) preparada em 0,6 mol/L de HCl purificado;
- solução tampão contendo 1 mol/L de ácido bórico (H_3BO_3 , Aristar Merck) e 0,5 mol/L de amônia previamente purificada;
- padrões de cobre de 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7} mol/L preparados a partir de uma solução estoque (Spectrosol, Merck) de 1000 ppm.

Para a calibração do condutivímetro utilizou-se uma solução de KCl (Reagen) 7,41913 g/L. Para as medidas de pH utilizou-se tampão ftalato pH 4,0 e tampão fosfato pH 7,0 (Merck) e uma solução padrão de HCl 0,10 mol/L (Merck).

Os padrões de íons de sódio, cálcio, magnésio e potássio foram preparados a partir de uma solução estoque de 1000 ppm (Aldrich). Nos padrões de Na e K adicionou-se uma solução de Cs de 1 g/L (CsCl, Riedel), para atingir a concentração final de 0,1 g/L.

Tanto as soluções estoque como as diluições foram preparadas por peso para evitar problemas de contaminação e minimizar erros de pipetagem. As soluções foram armazenadas em frascos de polietileno para evitar possíveis perdas de metais nas paredes dos frascos e conservadas na geladeira.

2.4 Equipamentos

As determinações de cobre foram feitas por voltametria de redissolução catódica, utilizando-se um potenciostato PAR 263, sistema de eletrodos PAR 303A com eletrodo de mercúrio de gota pendente, eletrodo de referência de Ag/AgCl e contra eletrodo de platina, controlados por um computador 486 DX.

As medidas de pH foram realizadas utilizando-se um pHmetro Orion, modelo 720A, com eletrodo de vidro combinado Orion. A condutividade foi medida em um equipamento da marca Jenco modelo 1671.

As determinações dos íons majoritários foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, utilizando o espectrômetro de absorção atômica Z-8230 marca Hitachi, com corretor de fundo pelo efeito Zeeman.

As medidas de fluorescência foram feitas em um espectrômetro de fluorescência LS-5B Luminescence Spectrometer, da Perkin-Elmer, acoplado a um computador, com o software EF control of PELS5B da Microquímica.

2.5 Purificação da água desionizada

Nem sempre a qualidade da água desionizada utilizada estava adequada para a determinação de metais no nível de traços, por isso utilizou-se uma suspensão de MnO_2 para remover esses metais da água desionizada. Uma solução de MnO_2 10^{-2} mol/L foi preparada adicionando-se uma solução de NaOH $2,0 \times 10^{-2}$ mol/L, a uma solução de KMnO_4 $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, e posteriormente, lentamente sob agitação, adicionou-se MnCl_2 $1,5 \times 10^{-2}$ mol/L. Centrifugou-se a solução e desprezou-se o sobrenadante. O precipitado foi lavado com água desionizada e novamente centrifugado. A solução de trabalho foi aquela após duas lavagens, onde foi adicionada água desionizada para atingir a concentração final de aproximadamente 10^{-2} mol/L de MnO_2 . Para purificar a água desionizada adicionou-se 1 mL da suspensão de MnO_2 10^{-2} mol/L para cada 100 mL de água. Deixou-se sob agitação durante uma noite, e filtrou-se (como descrito para as amostras) desprezando os primeiros 30 mL.

2.6 Medidas de pH e condutividade

Como as amostras de água de chuva têm uma força iônica muito baixa, cuidados especiais devem ser observados tanto para a calibração do eletrodo de pH como para a análise das amostras (Durst *et al.*, 1994). Inicialmente preparou-se uma solução de HCl 1×10^{-4} mol/L que foi titulada com uma solução previamente padronizada de NaOH 0,1038 mol/L, usando como indicador fenoftaleína. A concentração da solução de HCl

encontrada foi de $1,17 \times 10^{-4}$ mol/L cujo pH teórico é 3,93. Para calibração do pHmetro, primeiramente, duas alíquotas do tampão fosfato (pH 7,0) foram transferidas para dois béqueres de 15 mL, o eletrodo foi inicialmente imerso na primeira alíquota sob agitação por 30 s, e depois transferido para a segunda alíquota da mesma solução para a medida e ajuste de pH. O mesmo procedimento foi repetido para o tampão ftalato (pH 4,0) e para a solução padronizada de HCl. O pH das amostras foi medido como descrito para os tampões. Após cerca de 10 amostras terem sido analisadas, o pH da solução padronizada de HCl era novamente avaliado.

As medidas de condutividade foram realizadas após a calibração do condutivímetro com uma solução de KCl 7,419 g/L cuja condutividade a 25°C é de 1,408 mS/cm. As medidas de pH e condutividade foram realizadas logo após a coleta e filtragem das amostras.

2.7 Determinação de cobre dissolvido total e lábil

Através da voltametria de redissolução catódica (VRC) não é possível avaliar a fração do cobre complexado com fortes ligantes naturais, mas apenas a fração lábil do metal. Portanto, para avaliar a concentração total do cobre dissolvido, as amostras acidificadas (pH 2, HCl) foram submetidas à 4 h de irradiação UV (Campos *et al.*, no prelo).

Uma alíquota de 10 mL da amostra irradiada foi colocada dentro de uma célula voltamétrica de vidro, previamente lavada com HCl 5 % e enxaguada com água desionizada. A amostra foi neutralizada com amônia e tamponada para pH aproximadamente 8,3 pela adição de 100 µL de tampão borato 1 mol/L. Adicionou-se 100 µL da solução de SA 25×10^{-4} mol/L para atingir a concentração final na célula de 25 µmol/L. A solução foi então purgada com N₂ por 8 minutos sobre agitação, para remoção do oxigênio. O complexo Cu-SA foi depositado na gota de mercúrio, sob agitação, por um período que variou de 30 s a 5 min, dependendo da concentração inicial de metal na amostra. Os potenciais de deposição utilizados foram -100 mV, -150 mV ou -200 mV dependendo da qualidade do voltamograma obtido. Após o período de deposição, a agitação foi suspensa e a amostra foi deixada em repouso por 15 s. Fez-se a

varredura do potencial de -100 a -600 mV utilizando-se pulso diferencial, com uma velocidade de varredura de 20 mV/s e uma altura de pulso de 50 mV.

A sensibilidade do método e a concentração do cobre foram determinadas utilizando-se pelo menos duas adições de padrão de cobre para que a corrente de pico inicial fosse pelo menos dobrada. O mesmo procedimento foi adotado para a determinação de cobre lábil, entretanto não adicionou-se amônia, já que a amostra não foi acidificada. O método para determinação de cobre utilizando o ligante SA foi descrito em detalhes por Campos e van den Berg (1994). As concentrações de cobre nas amostras foram determinadas em duplicata ou triplicata.

Entre as análises, os eletrodos foram lavados com solução de HCl 5% e enxaguados com grandes quantidades de água desionizada. As células voltamétricas foram conservadas em banho de HCl 20% e enxaguadas com água desionizada antes do uso.

2.8 Determinação da concentração de ligantes capazes de complexar o cobre

Para se avaliar as concentrações de ligantes orgânicos naturais capazes de complexar o cobre (capacidade de complexação por cobre) nas amostras, foi realizada uma titulação voltamétrica. Para tal, células voltamétricas de teflon foram pré-lavadas com HNO₃ 5 mol/L e posteriormente condicionadas com uma solução de água desionizada, salicilaldoxima 2 µmol/L e cobre em concentrações crescentes de 0 a 25 nmol/L. As células foram mantidas em ordem crescente da adição de cobre para minimizar a adsorção ou dessorção de metal nas paredes das mesmas. Entre as titulações as células foram apenas lavadas com água desionizada.

Aproximadamente 100 mL da amostra foram transferidos para um frasco de polietileno pré-lavado, onde adicionou-se 0,01 mol/L de tampão borato (concentração final) e 0,5 ou 2,0 µmol/L do ligante salicilaldoxima (SA), dependendo da janela de detecção desejada. Alíquotas de 10 mL dessa solução foram transferidas para células voltamétricas (de 8 a 11 células, dependendo do volume de amostra disponível) contendo concentrações crescentes de cobre de 0 a 25 nmol/L. Dependendo da amostra a ser titulada as concentrações de cobre adicionadas podem ser maiores. Para as amostras de água do mar as concentrações de cobre chegaram até a 90 nmol/L. As células foram

cobertas com placas de Petri pré-lavadas e após no mínimo 6 h de equilíbrio as correntes de pico de cobre em cada célula foram avaliadas pelo menos em triplicata por voltametria de redissolução catódica (Campos e van den Berg, 1994), utilizando os parâmetros já descritos anteriormente.

Durante a titulação, uma adição de padrão de cobre foi feita em uma das últimas células, isto é, após a saturação do cobre pelos ligantes naturais, para confirmar a sensibilidade obtida (seção 3.8).

2.9 Determinação da concentração dos íons majoritários

Os parâmetros utilizados para as determinações dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são mostrados na Tabela 1. Para as análises de sódio e potássio utilizou-se a técnica da emissão em chama e adicionou-se céσιο nas amostras e nos padrões (0,1 g/L) para minimizar os efeitos de interferência por ionização do Na e do K na chama. As leituras foram feitas em duplicata para os padrões e em triplicata para as amostras.

O limite de detecção foi calculado pela equação $LD = 3\sigma/s$ onde σ é o desvio padrão de dez medidas do branco e s é a sensibilidade do método obtida da curva analítica. Entretanto Currie (1999) recomenda que o valor de multiplicação do desvio padrão seja calculado, ao invés de utilizar apenas o fator 3.

2.10 Avaliação da origem da matéria orgânica

Para a avaliação da origem da matéria orgânica nas amostras utilizou-se a técnica da fluorescência. Foram feitos espectros de emissão das amostras usando os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) de 280, 313 e 360 nm. As varreduras foram feitas a uma velocidade de 120 nm/min de 280 a 500 nm ou 330 a 600 nm, dependendo do comprimento de onda de excitação usado. As fendas utilizadas foram de 10 nm (excitação) e 2,5 nm (emissão). As medidas foram feitas para as amostras de chuva coletadas em 16 março de 2000 (volume inicial da amostra foi de 779 mL) e 11 de abril de 2000 (volume inicial 139 mL), antes e após concentrá-las em evaporador rotativo,

com aquecimento a 35°C. Também foram feitas medidas de fluorescência nas amostras de água do mar (Barra da Lagoa) e da Lagoa da Conceição.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados nas medidas e limite de detecção de sódio, potássio, magnésio e cálcio, nas amostras de água de chuva.

Parâmetro	Sódio	Potássio	Magnésio	Cálcio
Medida	Emissão atômica	Emissão atômica	Absorção atômica	Absorção Atômica
Comprimento De onda, nm	589,0	766,5	285,2	422,7
Largura Da fenda, nm	1,3	1,3	1,3	1,3
Corrente da lâmpada, mA	desligada*	desligada*	7,5	7,5
Chama	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno	Ar/acetileno
Fluxo do gás, L/min	1,7	2,6	2,2	2,0
Altura do queimador, mm	7,5	7,5	7,5	7,5
Limite de detecção	nd	nd	0,0268	0,134

* na técnica de emissão atômica não utiliza-se uma lâmpada específica para o metal a ser analisado.

nd = não determinado

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação da concentração de HCl e NH₃ purificados

Os reagentes utilizados para as determinações de metais no nível de traços devem possuir um alto grau de pureza, pois disso depende a qualidade da análise realizada. Devido ao alto custo de ácido clorídrico e amônia supra puros, optou-se por utilizar um método bastante simples para purificar os reagentes com baixo grau de pureza e assim torná-los adequados para as análises. Isso foi feito através de uma destilação isotérmica, que consiste em colocar um frasco pré-lavado contendo água Milli-Q e outro contendo HCl ou NH₃ concentrados dentro de um recipiente plástico bem fechado, também pré-lavado. Todo o conjunto foi coberto com um saco plástico para manter a atmosfera ao redor do destilador livre de contaminação. O ácido ou a base, devido a sua alta pressão de vapor, volatilizam saturando a atmosfera do recipiente e dissolvem-se na água Milli-Q. Para acelerar o processo de destilação a solução concentrada de ácido ou base foi trocada a cada dois dias. Após oito dias uma alíquota de 100 µL da nova solução destilada foi diluída para 10 mL de água desionizada e posteriormente titulada potenciométricamente para determinação da sua concentração. A Figura 2 mostra a curva de titulação obtida para o HCl purificado, cuja concentração foi de 7,8 mol/L, ou seja, aproximadamente 50 % da concentração da solução concentrada original. Para a amônia, a concentração da solução destilada também foi em torno de 50 % da concentração original. Através da análise do branco dos reagentes observou-se que a destilação foi muito eficiente na remoção do metal cobre.

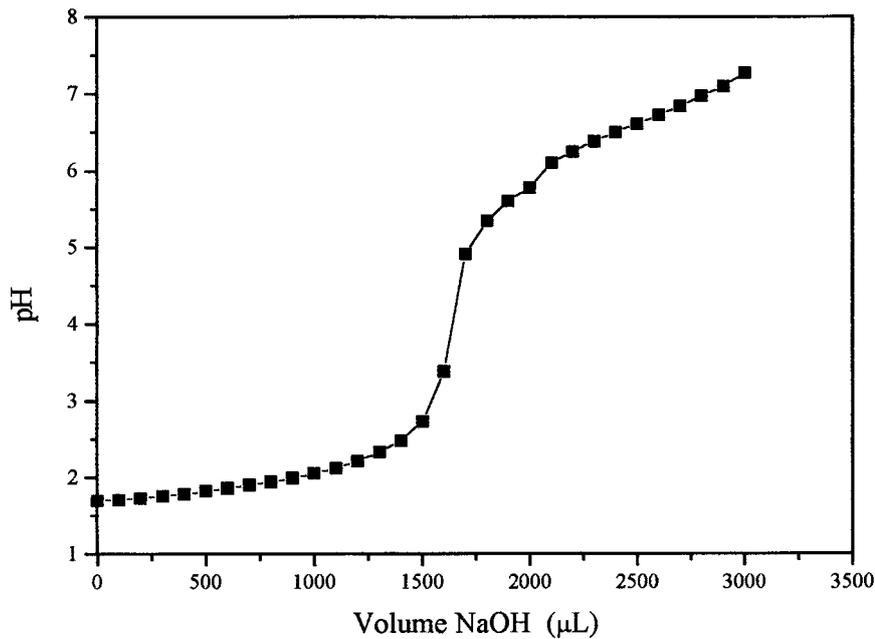


Figura 2 - Curva de titulação do HCl purificado, utilizando como titulante NaOH 0,0952 mol/L. A concentração encontrada para o HCl foi de 7,8 mol/L.

3.2 Análise de “brancos” e material certificado

A determinação de metais traços exige muita atenção no que se refere a contaminação de reagentes e materiais utilizados desde a coleta até o tratamento e análise da amostra. Os cuidados com o manuseio e a qualidade dos reagentes utilizados devem ser verificados constantemente através da análise de “brancos”. A Figura 3 mostra os voltamogramas obtidos para água Milli-Q contendo SA 25 µmol/L e 0,01 mol/L de tampão borato.

Os brancos de ácido e base foram feitos adicionando-se à água Milli-Q 20 µL de HCl purificado (7,8 mol/L) e neutralizado com 20 µL de NH₃ purificada (8,0 mol/L), 100 µL de SA (25x10⁻⁴ mol/L) e 100 µL de tampão borato (1 mol/L). A média da concentração de cobre no branco onde foram adicionados ácido e base purificados não foi significativamente distinta (teste - t, P = 0,01) das alíquotas contendo somente água

Milli-Q, tampão borato e ligante, demonstrando a eficiência do processo de purificação por destilação isotérmica (Tabela 2).

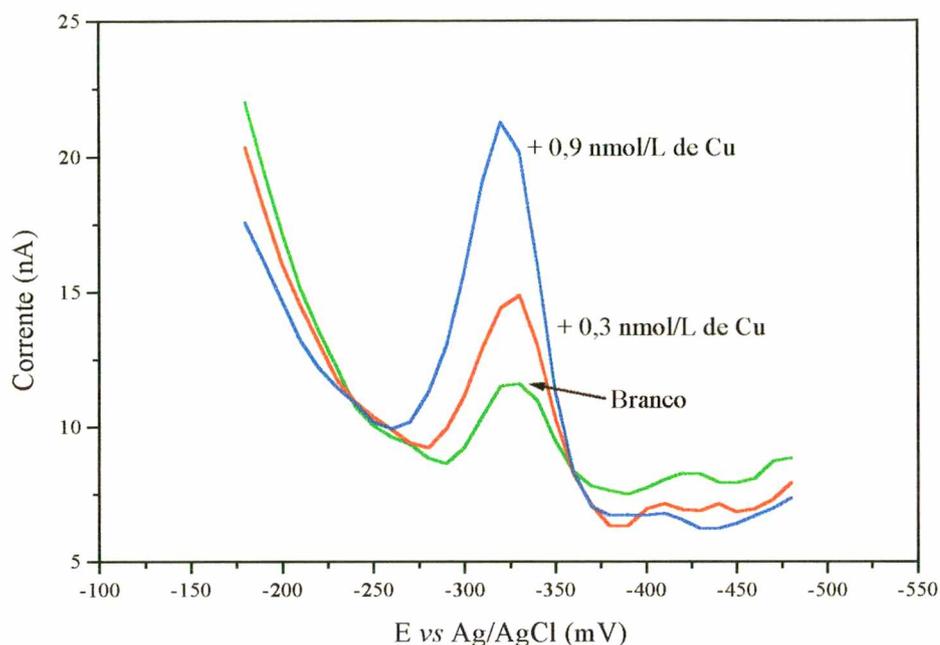


Figura 3 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para água desionizada usando 25 $\mu\text{mol/L}$ de SA e 0,01 mol/L de tampão borato após 2 min de adsorção a -0,15 V, com duas adições de cobre de 0,3 nmol/L e 0,9 nmol/L. A concentração de cobre encontrada na água desionizada foi de 0,35 nmol/L.

Para determinar o branco de campo, simulou-se uma situação de amostragem. Desta forma, instalou-se um funil para a coleta, em um dia sem chuva e manipulou-se uma garrafa com água Milli-Q da mesma maneira feita para as garrafas para coleta, depois derramou-se esta água (103 mL) sobre o funil e coletou-se a água. As concentrações de cobre obtidas para o branco de campo estão dentro do valor do branco de reagentes indicando que o manuseio cuidadoso (usando luvas limpas) dos funis e frascos não contaminam as amostras (Tabela 2).

Tabela 2 - Concentração de cobre nos reagentes utilizados para coleta, tratamento e análise de metal.

	[Cu] (nmol/L)
Solução Milli-Q + 0,01 mol/L borato + SA	0,42 ± 0,19 (n = 10)
Solução Milli-Q + 0,01 mol/L borato + SA + 0,16 mol/L de HCl + 0,16 mol/L NH ₄ OH	0,78 ± 0,32 (n = 3)
Campo	0,28 e 0,29

Para assegurar que o procedimento analítico utilizado tinha boa exatidão, e que problemas relacionados à contaminação estiveram sob controle mediu-se a concentração de cobre em uma amostra de água do mar certificada CRM-403, na qual a concentração deste metal é de $4,00 \pm 0,38$ nmol/L. A concentração média de cobre obtida foi de $3,70 \pm 0,86$ nmol/L (n = 6) sendo que as médias não diferem significativamente (test-t; graus de liberdade = 10, P = 0,05). Baseado no desvio padrão obtido, espera-se que para amostras com concentração de cobre em torno de 4,0 nmol/L o desvio padrão seja em torno de 23%. A Figura 4 mostra os voltamogramas obtidos para a amostra de água do mar certificada CRM-403 utilizando 25 μ mol/L de SA e 0,01 mol/L de tampão borato.

3.3 Determinação da faixa dinâmica linear de trabalho

É fundamental conhecer a faixa dinâmica linear de trabalho porque a concentração de cobre é avaliada usando a sensibilidade do método, que por sua vez é obtida pela inclinação da reta resultante dos valores de corrente de pico *versus* concentração de cobre adicionada. Uma amostra de água de chuva (coletada em 13 de fevereiro de 2000) foi submetida a 4 h de irradiação UV para eliminação de ligantes orgânicos antes de ser utilizada na avaliação da faixa dinâmica linear de trabalho. Foram utilizados 0,01 mol/L de tampão borato e 25 μ mol/L de SA e um minuto de pré concentração em -0,15 V.

Os pontos na Figura 5 mostram uma resposta linear, equivalente a uma corrente de pico de 322 nA, indicando que pode-se fazer adições de padrão de cobre até no máximo uma resposta de corrente de 322 nA.

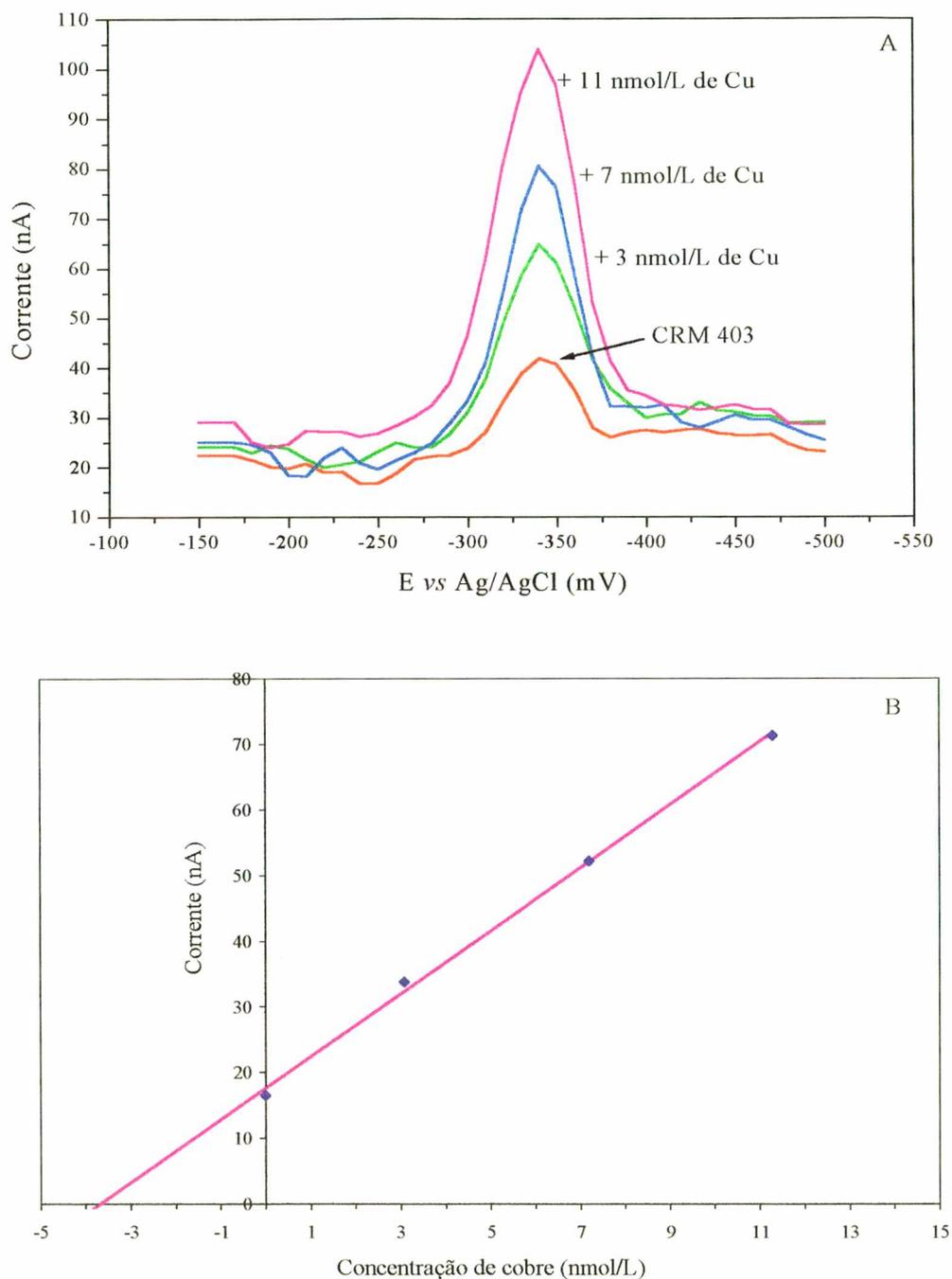


Figura 4 - Determinação da concentração de cobre na água do mar certificada CRM 403 usando 25 $\mu\text{mol/L}$ de SA e 0,01 mol/L de tampão borato. (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos após 2 min de adsorção a -1,0 V com adições sucessivas de cobre. (B) Corrente de pico em função da concentração de cobre adicionado. A prolongação da reta obtida através de regressão linear permite a determinação da concentração de cobre na amostra.

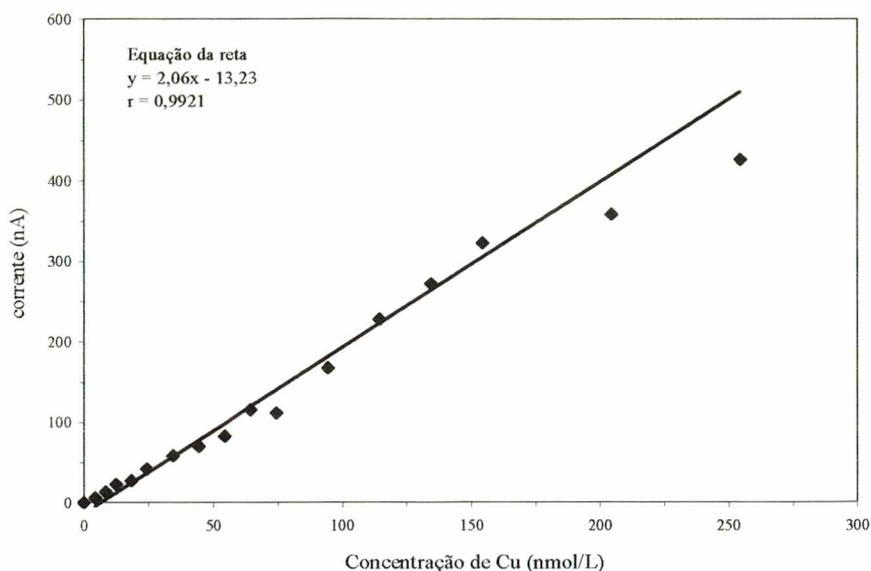


Figura 5 - Corrente de pico de acordo com a concentração de cobre adicionado em uma amostra de água de chuva (coletada em 13/02/00) submetida a 4 h de irradiação UV. O tempo de deposição foi de 1 minuto e a reta foi obtida através da regressão linear dos pontos 0 a 154,4 nmol/L de cobre.

3.4 Condutividade e pH

A caracterização química de chuvas nos últimos anos tem sido largamente estudada devido a um aumento na emissão de possíveis poluentes de origem antrópica para a atmosfera e os efeitos desses no solo, na superfície das águas, na vegetação e em monumentos, já que a precipitação é um eficiente meio de remoção de gases e partículas da atmosfera. A chuva ácida é um dos maiores efeitos antropogênicos sobre a atmosfera, e é largamente estudada devido às suas consequências (Sanusi *et al.*, 1995; Berner e Berner, 1996; Satsangi *et al.*, 1998; Bravo *et al.*, 2000).

O maior problema nas medidas de pH de águas de chuva é que estas possuem uma baixa força iônica, e durante as medidas do pH podem ocorrer erros devido ao potencial de junção líquida do eletrodo (Durst *et al.*, 1994). Uma solução de HCl diluída é então utilizada para calibrar o pHmetro e compensar estes erros em soluções de baixa força iônica (seção 2.6). A diferença observada entre o pH medido e o valor referência da solução padronizada de HCl fornece a tendência da medida de pH. O valor teórico de pH da solução de HCl $1,17 \times 10^{-4}$ mol/L é de 3,93, porém o valor medido variou de 3,81 até 3,84 durante o período em que as medidas foram sendo realizadas. Esta variação

pode ter ocorrido porque não foi utilizado um sistema termostatizado para as medidas, o eletrodo utilizado não era de uso exclusivo para as amostras de água de chuva, além das incertezas inerentes ao método. A diferença observada entre os valores teórico e o experimental (médio) de pH da solução de HCl padrão foi de 0,1 unidade. Desta forma, pode-se dizer que os valores de pH medidos para as amostras são inferiores ao real em 0,1 unidade.

Dada a restrição de volume, foi possível reavaliar o pH de 55 % das amostras usando o método de calibração com tampão e HCl, como descrito na seção 2.6. Os valores apresentados na Figura 6 são os valores corrigidos. A média aritmética e desvio padrão de pH encontrado foram de $4,31 \pm 0,52$ ($n = 33$); um valor muito abaixo do valor do pH da água em equilíbrio com o CO_2 atmosférico, que é 5,6. A distribuição de frequência do pH (Figura 7) mostra que 30,3 % das amostras apresentaram pH entre 3,5 e 4,0, 45,5 % entre 4,0 e 4,5 sendo que apenas 6,1 % das amostras apresentaram valores de pH entre 5,5 e 6,0.

Devido aos baixos valores de pH obtidos, inicialmente suspeitou-se que esses valores não fossem reais, mas sim derivados de problemas relacionados ao local da coleta, já que este se encontra muito próximo ao prédio de laboratórios de Química, e poderia existir uma emissão de gases ácidos para atmosfera através das capelas de exaustão. Entretanto observou-se que não existia um aumento sistemático do pH das chuvas em finais de semana e feriados, quando o uso das capelas é menor ou inexistente. Para confirmar se realmente os baixos valores de pH não estavam relacionados aos laboratórios coletou-se simultaneamente uma amostra (11 de julho de 2000) em um outro ponto do campus (Centro de Ciências Físicas e Matemáticas - CFM). O pH da chuva obtido próximo ao prédio da Química foi de 4,16, enquanto o obtido no CFM foi de 4,25. Estes valores mostram que não existe uma diferença significativa entre os valores de pH das duas amostras se considerarmos o desvio padrão da análise (0,14) e a tendência já discutida que existe nas medidas. Portanto, as possíveis emissões de gases ácidos pelos laboratórios de Química parecem não afetar de modo significativo o pH das amostras de chuva coletadas. Porém, outro ponto que deve ser levado em consideração, é a possível contaminação ácida pelo uso de HNO_3 em abundância em nosso laboratório para lavagem de funis e frascos utilizados para coleta e armazenamento de chuva para análise de metais (seção 2.1). Este aspecto somente poderá ser esclarecido após a análise dos ânions majoritários nas amostras de chuva, que deverá ser realizada em um trabalho futuro.

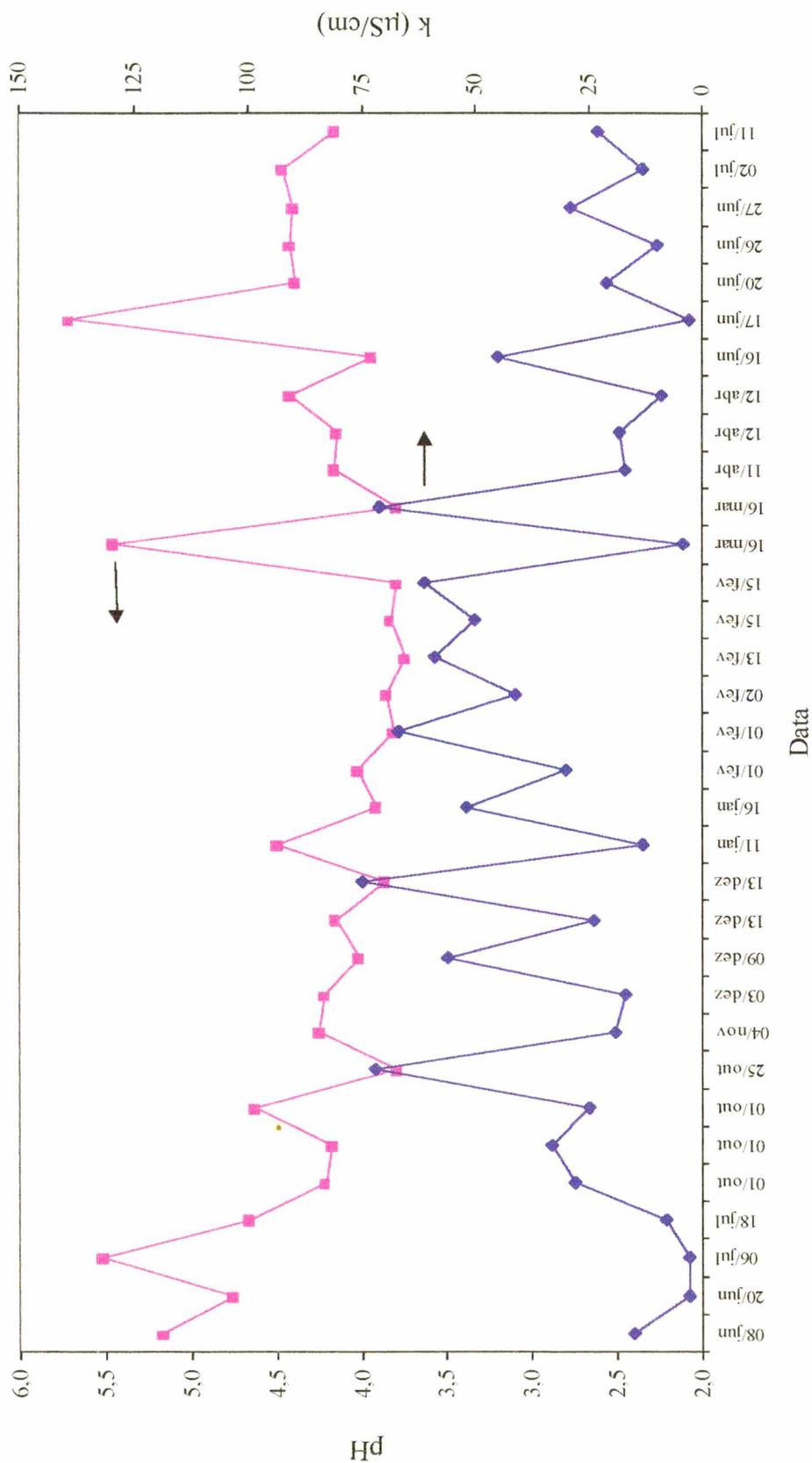


Figura 6 - Condutividade e pH em amostras de água de chuva coletadas no Campus da UFSC no período de julho de 1999 a julho de 2000.

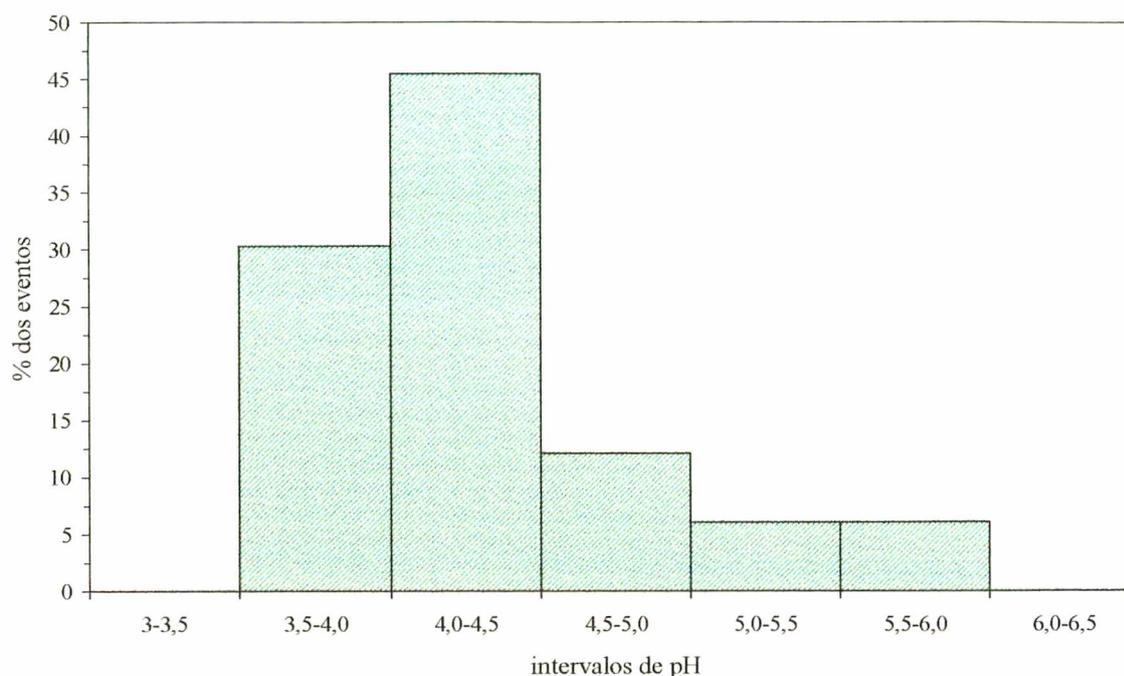


Figura 7- Distribuição da frequência do pH das amostras coletadas no campus da UFSC.

Além das amostras coletadas no campus, fez-se coletas na cidade de Urussanga, localizada a 180 km ao sul de Florianópolis. Escolheu-se esta região por possuir muitas olarias e por estar próxima da usina termoeletrica Jorge Lacerda, na cidade de Tubarão. A média do pH dos eventos coletados em Urussanga foi de $3,44 \pm 0,02$ ($n = 3$), enquanto que no mesmo período (16 a 20 de junho de 2000) em Florianópolis o valor médio encontrado para os eventos foi de $4,68 \pm 0,74$ ($n = 3$). O pH significativamente mais baixo nas águas de chuva da região de Urussanga (teste t; $P = 0,05$), demonstra como realmente esta região está mais sujeita a emissões ácidas que a região de Florianópolis.

Muitos autores, de diversas regiões do mundo, vêm estudando o pH de amostras de água de chuva, já que este é muito importante no que se refere a qualidade do ar (Tabela 3). Alguns dos valores máximos de pH para outras regiões são superiores aos encontrados neste trabalho, porém em todos os casos, o limite inferior de pH foi menor que aquele da água em equilíbrio com o CO_2 atmosférico. Bravo e colaboradores (2000) encontraram valores de pH na faixa de 4,5 a 7,0 com uma média de 5,35 na costa do Caribe, no México, uma região de certa forma semelhante a Florianópolis, que segundo os autores está sujeita a influência de ventos marinhos e com poucas fontes importantes

os autores está sujeita a influência de ventos marinhos e com poucas fontes importantes de emissão de origem antrópica. Naquele local, apenas 11 % das amostras mostraram pH muito abaixo ($< 5,0$) do natural para águas de chuva. Já para regiões mais sujeitas às influências de poluição, a média de pH pode ser mais baixa, como é o caso de uma região urbana na península coreana, onde o pH médio encontrado foi de 4,7. A Coréia do Sul possui cidades muito desenvolvidas como é o caso de Seul onde existem aproximadamente três milhões de veículos motorizados e numerosas indústrias (Lee *et al.*, 2000). Além disso, esta região está localizada entre o Japão e a China que são países com altos níveis de industrialização. Já para a região do leste da França os autores observaram um comportamento um pouco distinto das demais regiões aqui discutidas. Nas áreas urbanas foram observados valores de pH mais altos (médias de 5,0 e 5,7 em dois locais de coleta diferentes) que nas áreas rurais (médias de 4,6 e 4,4). Isto acontece porque nestas áreas urbanas existe um importante componente alcalino que é transportado para a atmosfera derivado da poeira e cinzas (carbonatos, óxidos e silicatos) que é portanto capaz de neutralizar a acidez da chuva (Sanusi *et al.*, 1996).

No Brasil, podemos citar o caso da cidade de Rio Grande no Rio Grande do Sul, onde 80% dos valores de pH encontrados estiveram abaixo de 5,6 (Mirlean *et al.*, 2000). Estes autores observaram que os menores valores de pH (4,3) foram encontrados quando os ventos vinham do setor sudeste, isto é, da região com maior número de indústrias da região. Já na chuva da Amazônia, Williams e colaboradores (1997) justificam os baixos valores de pH encontrados devido a presença de ácidos orgânicos derivados da vegetação.

Tabela 3 - Comparação dos valores de pH encontrados para a região de Florianópolis com os de outras regiões do Brasil e do mundo.

Local	Faixa de pH (média)	Referência
Florianópolis, SC	3,7 - 5,7 (4,3)	este trabalho
Rio Grande, RS	3,6 - 7,8	Mirlean <i>et al.</i> , 2000
Lago Calado, Amazônia	(4,7)	Williams <i>et al.</i> , 1997
Costa do Caribe, México	4,5 - 7,0 (5,3)	Bravo <i>et al.</i> , 2000
Leste da França	4,4 - 5,7	Sanusi <i>et al.</i> , 1996
Península coreana	(4,7)	Lee <i>et al.</i> , 2000

Florianópolis é uma cidade onde não existem grandes fontes de poluição industrial, ou frota automotiva que justifique os baixos valores de pH encontrados nas águas de chuva, o que evidencia um transporte de contaminantes de outras regiões. Os baixos valores de pH encontrados na água de chuva de Urussanga indicam que contaminantes lançados na atmosfera através da queima de combustíveis podem estar sendo eficientemente transportados e depositados na região de Florianópolis.

A Figura 8 mostra que os valores de condutividade das águas de chuva têm uma correlação exponencial negativa com o pH, indicando que os íons que exercem maior influência sobre a condutividade das águas de chuva são aqueles derivados de espécies ácidas, provavelmente ácidos fortes como o ácido sulfúrico e nítrico. Um comportamento inverso foi verificado em outras regiões, como por exemplo no Rio Grande (RS) onde Mirlean e colaboradores (2000) observaram um aumento da condutividade com o aumento do pH, sugerindo a presença dominante de aerossóis marinhos, responsáveis pela neutralização da acidez da chuva.

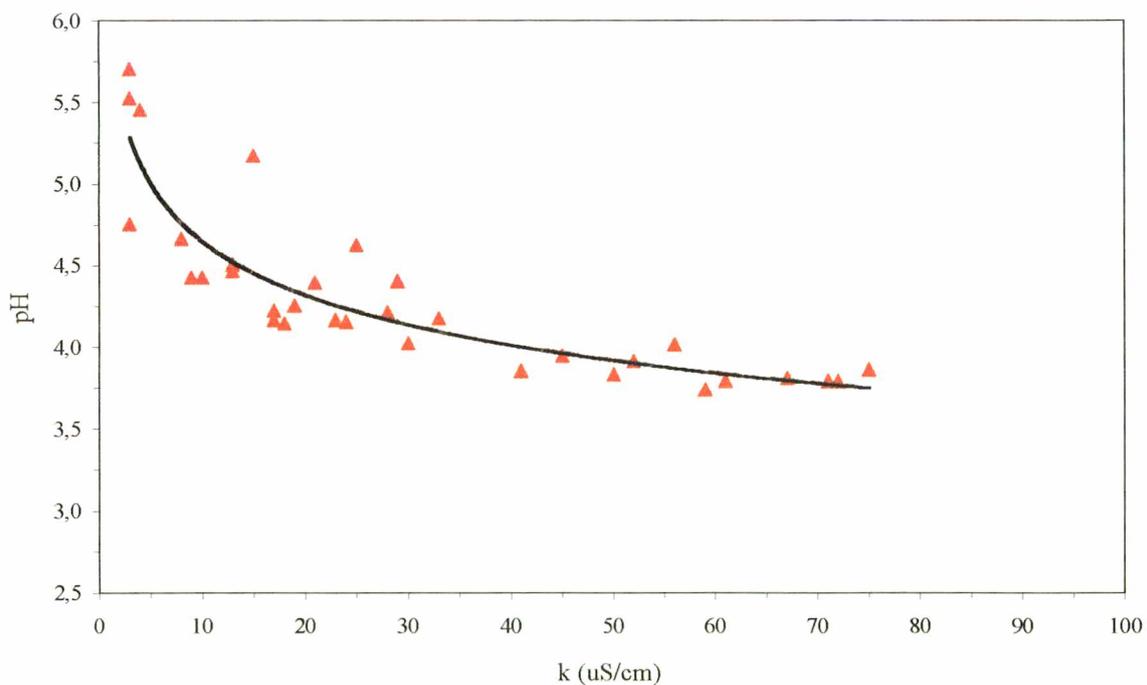
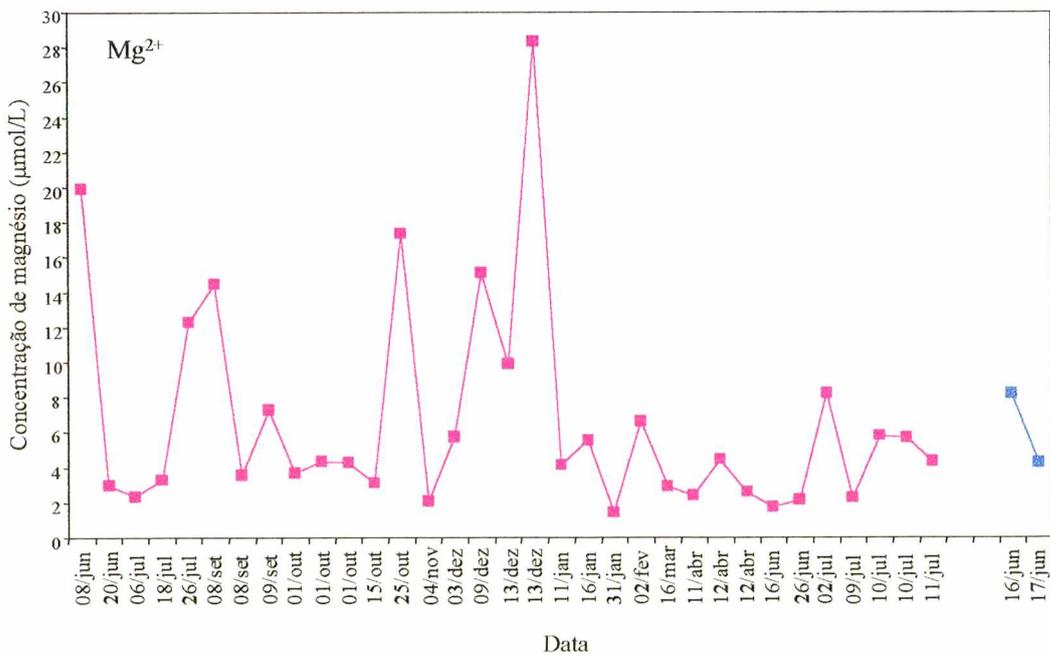
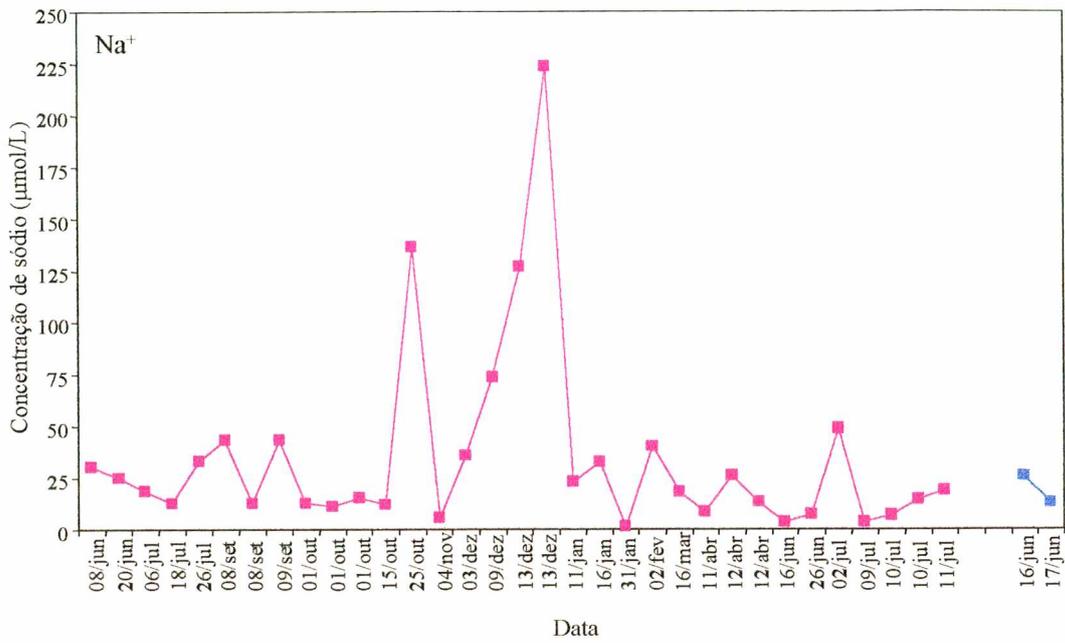


Figura 8 - Relação entre pH e condutividade em amostras de água de chuva coletadas no campus da UFSC no período de julho de 1999 a julho de 2000.



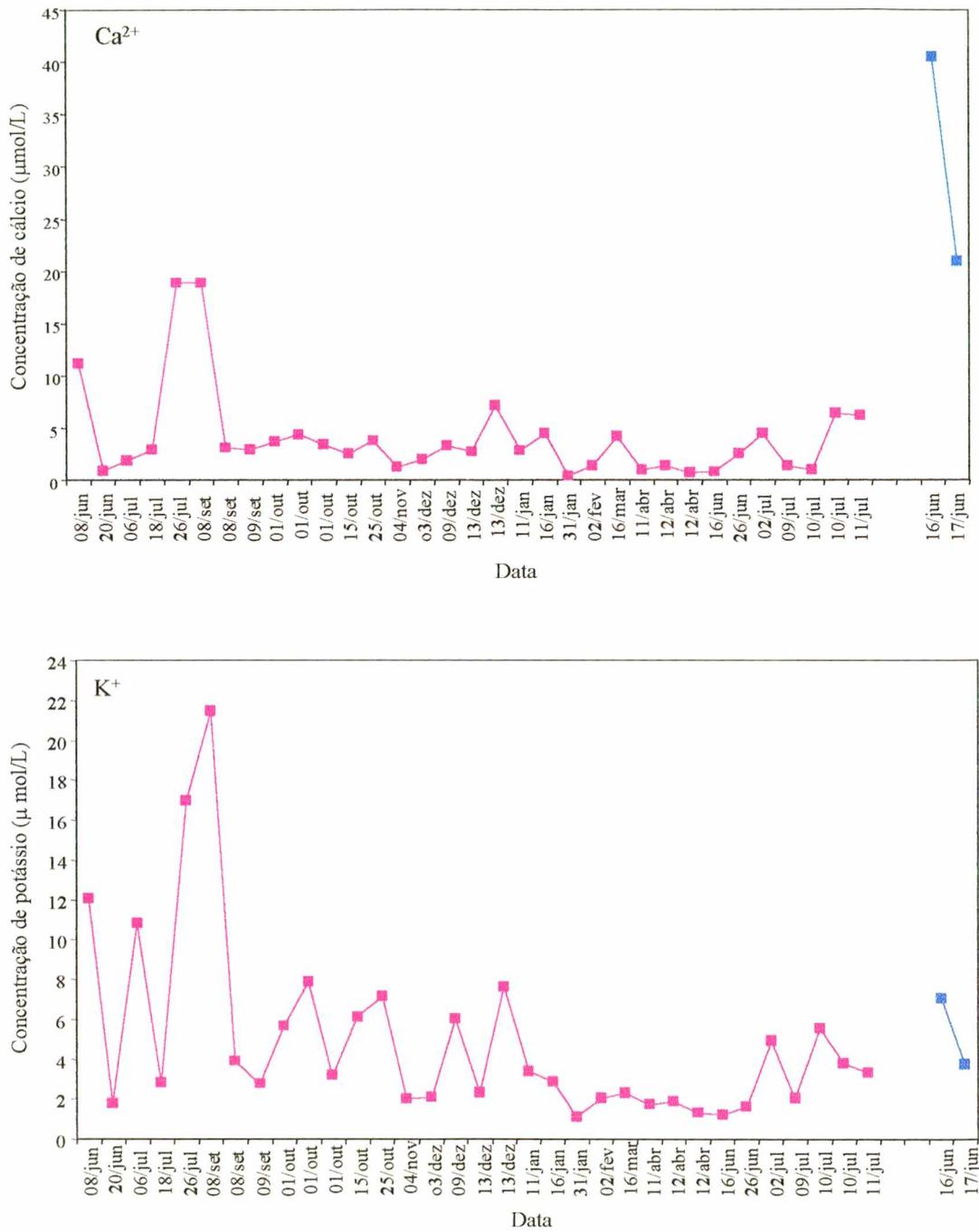


Figura 9 - Concentração de sódio, potássio, cálcio e magnésio em amostras de água de chuva coletadas de junho de 1999 a julho de 2000 no campus da UFSC. Os pontos em destaque (■) referem-se as amostras coletadas em Urussanga (17 e 18 de junho de 2000).

Tabela 4 - Concentração típica de íons majoritários em chuvas marinhas e continentais em $\mu\text{mol/L}$ (Berner e Berner, 1996).

Íon	Chuva continental	Chuva marinha e costeira
Na^+	8,69 - 43,5	43,5 - 217,4
Mg^{++}	2,06 - 20,6	16,5 - 61,7
K^+	2,56 - 7,69	5,13 - 15,4
Ca^{++}	2,5 - 75	5,0 - 37,5

As médias das concentrações dos cátions nas águas de chuva da região de Florianópolis foram calculadas através da média ponderada pelo volume (MPV) de acordo com a seguinte equação:

$$MPV = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n V_i} \quad (5)$$

onde C_i é a concentração do cátion e V_i é o volume de cada amostra de água de chuva coletada. Esta equação é utilizada para corrigir a concentração pelo volume de chuva coletado, já que a concentração dos cátions depende da quantidade de água de chuva em cada evento. A média ponderada calculada para os íons sódio, magnésio, cálcio e potássio para as chuvas coletadas em Florianópolis foram 30,3, 6,0, 3,5 e 4,2 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente, demonstrando mais uma vez que o Na é a espécie dominante.

Os coeficientes de correlação linear calculados para cátions avaliados neste trabalho mostram que Mg^{2+} e Na^+ ($r = 0,827$), e Ca^{2+} e K^+ ($r = 0,875$) apresentam uma boa correlação (Tabela 5) indicando que estes pares de cátions tiveram a mesma origem.

Tabela 5 - Coeficientes de correlação linear calculados para os cátions nas amostras de chuva coletadas no Campus da UFSC.

Íons	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
[Na ⁺]	1,00			
[K ⁺]	0,193	1,00		
[Mg ²⁺]	0,827	0,549	1,00	
[Ca ²⁺]	0,187	0,875	0,553	1,00

O componente marinho dos íons K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ pode ser calculado. Como estes íons na água de chuva tem um componente marinho e outro não marinho (terrestre), tem-se a seguinte relação, tomando como exemplo o íon Ca²⁺:

$$[Ca^{2+}]_{\text{chuva}}^{\text{total}} = [Ca^{2+}]_{\text{marinho}} + [Ca^{2+}]_{\text{marinho}}^{\text{não}} \quad (6)$$

A concentração de Ca²⁺ na água de chuva ($[Ca^{2+}]_{\text{total chuva}}$) é avaliada experimentalmente, enquanto a fração originária do spray marinho ($[Ca^{2+}]_{\text{marinho}}$) pode ser calculada. Se todo o cálcio da chuva fosse originário do spray marinho, a razão $[Ca^{2+}]/[Na^+]$ na água de chuva seria igual a razão $[Ca^{2+}]/[Na^+]$ na água do mar. Desta forma pode-se usar a seguinte expressão:

$$[Ca^{2+}]_{\text{marinho}} = [Na^+]_{\text{chuva}} \cdot \frac{[Ca^{2+}]_{\text{mar}}}{[Na^+]_{\text{mar}}} \quad (7)$$

A concentração de sódio na chuva ($[Na^+]_{\text{chuva}}$) é obtida experimentalmente, enquanto a razão $[Ca^{2+}]_{\text{mar}}/[Na^+]_{\text{mar}}$ é constante e bem conhecida. A Tabela 6 mostra a concentração de alguns íons presentes na água do mar de salinidade 35.

Tanto o Na⁺ como o Cl⁻ podem ser utilizados como elementos traçadores de origem marinha por não terem outra fonte importante, a não ser a marinha. Porém o Na⁺ é mais utilizado que o Cl⁻ como a espécie referência porque pode haver um incremento de Cl⁻ para a atmosfera através de emissões de gases de origem antrópica na forma de

HCl ou de outros gases provenientes da combustão do carvão, de combustível de automóveis, e também devido a queima de cloreto de polivinila em incineradores (Berner e Berner, 1996).

Uma vez que o componente marinho na água de chuva é calculado por diferença pode-se calcular o componente não marinho:

$$[Ca^{2+}]_{\text{não marinho}} = [Ca^{2+}]_{\text{total chuva}} - [Ca^{2+}]_{\text{marinho}} \quad (8)$$

A Figura 10 mostra as concentrações de cálcio total na água de chuva e o componente não marinho calculado utilizando o sódio como elemento de referência. Fica claro que houve um expressiva influência marinha para o cálcio somente para as amostras coletadas entre outubro e janeiro; o que pode ser confirmado pelas elevadas concentrações de sódio no mesmo período (Figura 9).

Tabela 6 - Componentes majoritários da água do mar para uma salinidade 35.

Íon	Concentração	
	g/kg	mmol/L
Cl ⁻	19,354	558
Na ⁺	10,77	479
Mg ⁺⁺	1,290	54,3
SO ₄ ⁻	2,712	28,9
Ca ⁺⁺	0,412	10,5
K ⁺	0,399	10,4

Fonte: Berner e Berner, 1996.

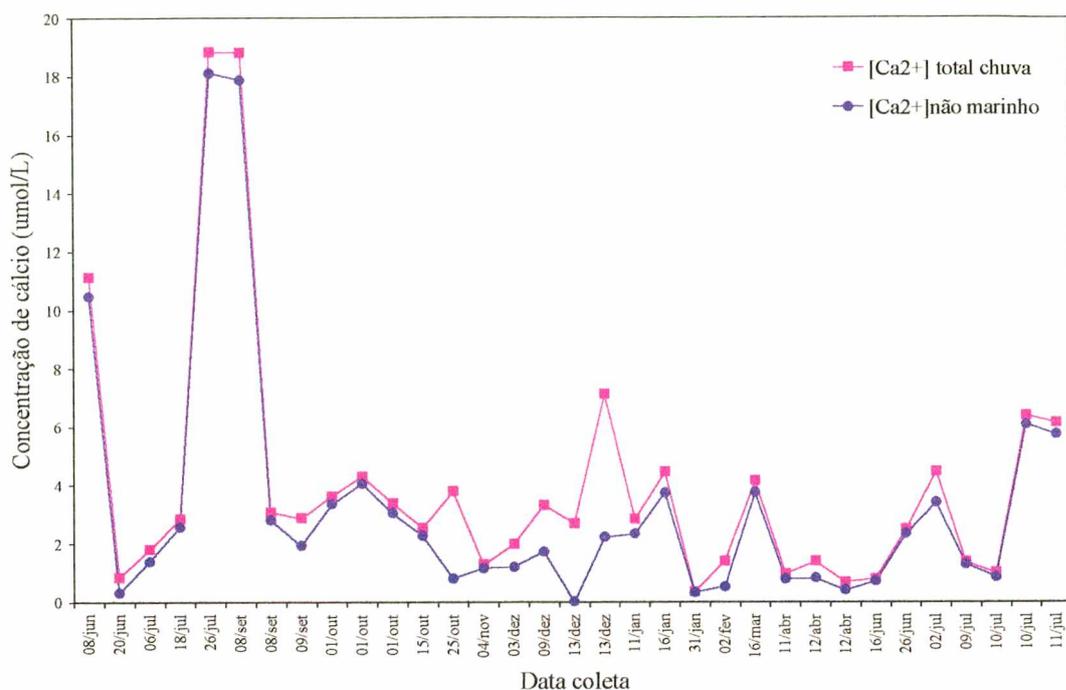


Figura 10 - Concentração de cálcio em amostras de água de chuva da região de Florianópolis. O cálcio não marinho ($[Ca^{2+}]_{\text{não marinho}}$) foi calculado a partir das equações 6 e 8.

As concentrações de cálcio, potássio e magnésio não marinho foram calculadas, transformadas em concentrações relativas (percentual da concentração total), e as distribuições das frequências são mostradas na Figura 11. Aproximadamente metade das amostras de chuva de Florianópolis apresentaram entre 10 e 50 % de magnésio de origem continental. Isto demonstra que muitas amostras apresentaram origem mista para o Mg^{2+} apesar de sua boa correlação com o Na^+ . Já para o potássio e cálcio a grande maioria das amostras tiveram mais de 50 % dos cátions derivados de origem não marinha, sendo que aproximadamente metade das amostras apresentaram mais de 90 % de Ca^{2+} e K^+ de origem continental. Estes resultados demonstram que o Ca^{2+} e K^+ podem ser utilizados como traçadores de massas de ar de origem continental.

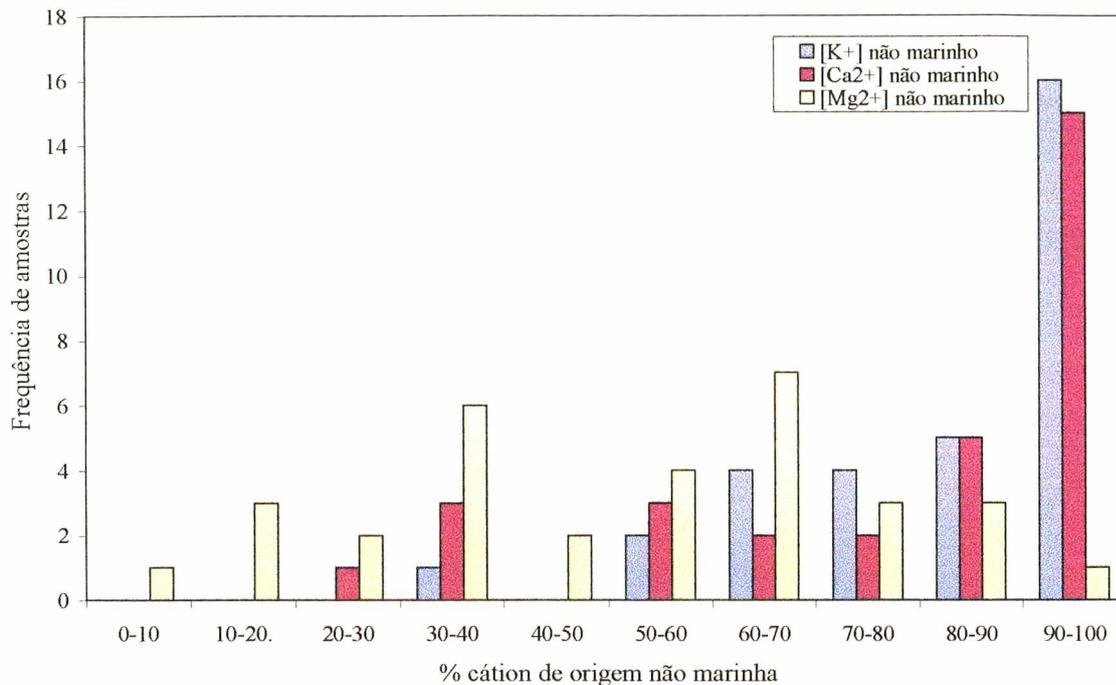


Figura 11 - Distribuição de frequência da concentração de potássio, magnésio e cálcio de origem terrestre nas amostras de água de chuva da região de Florianópolis

Outras possíveis origens do potássio que não a marinha seriam a (1) solubilização da poeira do solo; (2) os fertilizantes que contém K - os quais contribuem para a poeira do solo; (3) pólen e sementes; (4) aerossóis biogênicos; as plantas produzem um produto nas suas folhas, que pode levar a formação de um sal solúvel (K_2SO_4) que pode ir para a atmosfera como partículas e contribuir com K^+ e SO_4^{2-} para a chuva; (5) queimadas de florestas principalmente em áreas continentais. A contribuição de cada um desses fatores dependerá do tipo de influência a qual cada região estará mais susceptível. Para o cálcio, além da dissolução do $CaCO_3$ dos solos, pode-se citar ainda outras fontes como a queima do carvão e a manufatura de cimento. (Berner e Berner, 1996)

Para as amostras de Urussanga praticamente todo o Ca^{2+} (98,6 %), K^+ (92,3 %) e Mg^{2+} (65 %) presente são de origem terrestre, isto deve, provavelmente, ao fato da região possuir muitas indústrias cerâmicas.

As concentrações de Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} medidas para as amostras de águas de chuva em Florianópolis foram comparadas com aquelas encontradas em outras

regiões costeiras e também em regiões continentais (Tabela 7). Para as regiões costeiras do México e da Coreia as concentrações médias dos cátions Na^+ , Ca^{2+} , e Mg^{2+} são mais altas que as encontradas neste trabalho e as concentrações de K^+ são similares (Bravo, *et al.*, 2000; Lee *et al.*, 2000). O elevado desvio padrão observado nas amostras do México e Coreia mostra uma grande amplitude na faixa de concentração dos cátions, indicando que as influências dos componentes marinhos e continentais na composição da chuva são bastante variáveis. Bravo e colaboradores (2000) observaram que na região de Puerto Morelos no México todo o Mg^{2+} encontrado na chuva era de origem marinha, enquanto apenas 50 % do K e 35 % do Ca eram de origem marinha. O Ca^{2+} e K^+ de origem não marinha foram atribuídos às partículas de minerais e rochas transportadas pelo vento ou de origem local. Já Lee e colaboradores (2000) observaram que as altas concentrações de Ca^{2+} (média de 18,6 $\mu\text{mol/L}$) eram devido ao transporte de partículas contendo cálcio do continente asiático durante a primavera, e também devido às tempestades de poeira provenientes das áreas desérticas da Mongólia e China. Para as regiões mais continentais pode-se observar que as concentrações de cálcio na chuva são, em geral, mais altas que para as regiões costeiras. Em Strasbourg na França (Sanusi *et al.*, 1998), por exemplo, as altas concentrações de Ca^{2+} são justificadas pela emissão antrópica causada pela existência de uma indústria de cimento na região de estudo, e também devido a composição do solo da região, que é rico em Ca^{2+} .

As concentrações de Na^+ relativamente baixas nas chuvas de Florianópolis podem ser justificadas pela presença de ventos moderados na maior parte do ano, e conseqüentemente baixa formação de *spray* marinho, além da grande proximidade do continente de toda a parte oeste da ilha, o que evita a formação de ondas. De acordo com dados meteorológicos, a coleta simultânea de amostras em Florianópolis e Urussanga ocorreu num período com vento sul persistente (Maurici Monteiro, Climerh, SC). Porém, apesar das amostras coletadas em Urussanga terem apresentado elevadas concentrações de Ca^{2+} (Figura 9), não houve um influência aparente desse elemento nas amostras coletadas em Florianópolis no mesmo período, ou mesmo na maioria do ano. Provavelmente, como o Ca^{2+} está associado a partículas maiores, este pode estar sendo precipitado por via seca próximo à fonte de emissão, tendo em vista que a cidade de Florianópolis não possui importantes indústrias de cimento ou olarias.

Tabela 7 - Concentrações médias (e faixa de concentração) de sódio, potássio, magnésio e cálcio em amostras de água de chuva coletadas em diversos lugares do mundo. Florianópolis, Puerto Morelos (México) e Coreia são localizadas em regiões costeiras sendo que os demais locais encontram-se em regiões continentais.

Local	[Na ⁺] ($\mu\text{mol/L}$)	[K ⁺] ($\mu\text{mol/L}$)	[Mg ²⁺] ($\mu\text{mol/L}$)	[Ca ²⁺] ($\mu\text{mol/L}$)	Referência
Florianópolis, SC	34,2 \pm 45,9	4,9 \pm 4,6	6,6 \pm 6,1	4,0 \pm 4,4	1
Puerto Morelos, México	128,7 \pm 92,2	5,8 \pm 4,32	14,3 \pm 11,1	8,9 \pm 11,2	2
Coreia (ilha Sochong)	65,3 \pm 136	5,4 \pm 12,3	11,1 \pm 30,2	18,6 \pm 72	3
São Paulo, SP	0,81 - 90,9	0,13 - 58,2	nd	2,54 - 66,2	4
Strasbourg, França	36 (4 - 211)	24 (1 - 196)	9,5 (1,5 - 43)	50,5 (5 - 185)	5
Gopalpura, Índia	19,4	2,5	39,2	67,1	6

nd = não determinado. Referências: (1) este trabalho; (2) Bravo *et al.*, 2000; (3) Lee *et al.*, 2000; (4) Rocha *et al.*, 1999; (5) Sanusi *et al.*, 1996; (6) Satsangi *et al.*, 1998.

3.6 Cobre lábil e Cobre dissolvido total

A mobilidade, biodisponibilidade e distribuição das espécies químicas no ambiente aquático dependem principalmente das associações químicas e físicas dessas espécies. Portanto, como já foi mencionado, as medidas de concentração total de um elemento traço fornecem pouca informação sobre a sua disponibilidade e toxicidade no ambiente aquático (Florence e Batley, 1980). Neste trabalho estudou-se a forma química do elemento cobre em amostras de chuva dividindo as mesmas em duas frações. Em uma fração analisou-se o cobre lábil ($\text{Cu}_{\text{lábil}}$) que corresponde ao cobre livre ou àquele que está ligado a compostos inorgânicos como CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , e complexos orgânicos naturais com constante de estabilidade relativamente baixa. Na outra fração avaliou-se o cobre dissolvido total (Cu_{dissT}), ou seja, o metal lábil mais o metal complexado por ligantes orgânicos com constante de estabilidade relativamente alta (seção 2.7). A diferença entre as duas frações fornece a concentração do cobre complexado pelos ligantes orgânicos naturais (CuL). A Figura 12 mostra as concentrações de cobre lábil e

cobre dissolvido total nas amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis e Urussanga (localizada 180 km ao sul de Florianópolis). Em algumas amostras não foi possível medir cobre lábil devido às limitações de volume das chuvas e também devido aos problemas de contaminação com estas frações. Todas as amostras que tiveram as duas frações analisadas apresentaram parte do cobre na forma de complexos orgânicos. As concentrações médias corrigidas pelo volume (seção 3.5) de cobre dissolvido total e cobre lábil encontradas foram de 6,4 e 3,0 nmol/L respectivamente. A concentração de cobre complexado pela matéria orgânica variou entre 9,2 e 90,1 % com uma média de 45,2 %. Cheng e colaboradores (1994) encontraram que 35,3% do cobre presente nas amostras de chuva da região do Canadá encontravam-se complexados por compostos orgânicos, sendo este, um valor próximo da média encontrada neste trabalho. Espera-se que o cobre complexado pela matéria orgânica, presente nas amostras de água de chuva, quando depositado sobre os oceanos seja a fração mais biodisponível, pois esta deve permanecer na fase solúvel, ao contrário do metal que é depositado na forma lábil, que pode vir a formar compostos insolúveis ou ser adsorvido ao material particulado tornando-se portanto não biodisponível.

A concentração média de cobre dissolvido total encontrada neste trabalho é similar àquela encontrada para as chuvas oceânicas da região do Atlântico Norte, mas inferior as reportadas para Norwich, Cumbria e Baía de Delaware (Tabela 8). Já as concentrações de cobre nas amostras de água de chuva da Nova Zelândia e na região da Antártida apresentaram um valor muito inferior àqueles encontrados neste trabalho. Florianópolis não apresenta indústrias de grande porte, e se torna difícil avaliar se a frota automobilística local (população de aproximadamente 400 mil habitantes) poderia contribuir de forma significativa na emissão de cobre para a atmosfera. Como os metais pesados estão associados às partículas com grandes tempos de residência na atmosfera, as concentrações de cobre encontradas nas águas de chuva de Florianópolis podem estar associadas ao transporte de massas de ar contaminadas a centenas de quilômetros (Huang et al., 1996). Já em locais com a Antártida, as fontes poluidoras estão muito distantes, e portanto exercem pequena influência na composição da precipitação local. Halstead e colaboradores (2000), observaram que apenas 11 % do cobre encontrado nas chuvas da Nova Zelândia eram de origem natural, ou seja da crosta terrestre, atribuindo o restante do cobre às fontes antrópicas.

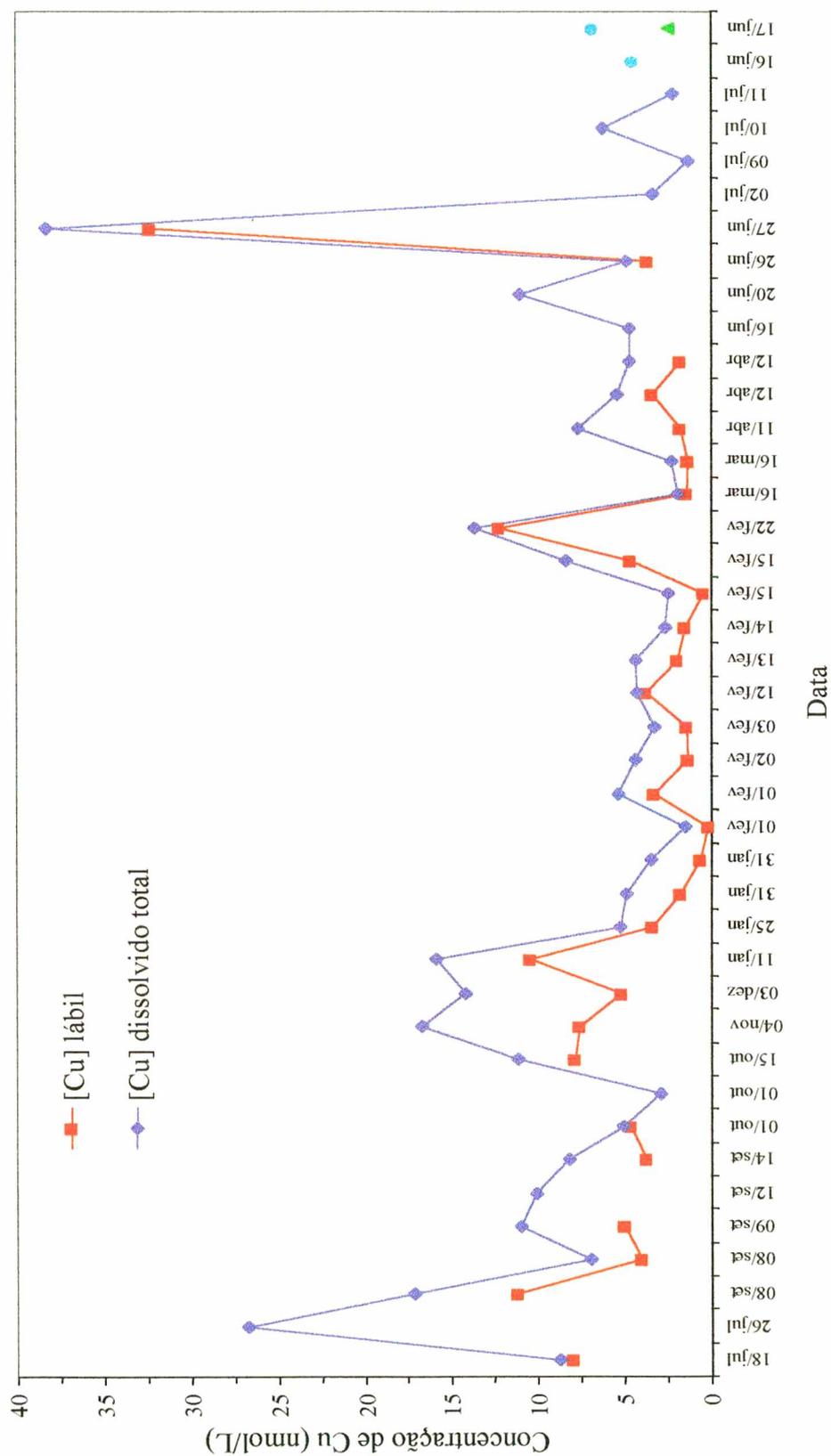


Figura 12 - Concentração de cobre em amostras de chuva coletadas no Campus da UFSC e em Urussanga (● [Cu]_{dissT} e ▲ [Cu]_{lábil}) no período de julho de 1999 a julho de 2000.

Tabela 8 - Comparação das concentrações médias de cobre dissolvido total ($[Cu]_{dissT}$) e/ou faixa de concentração em amostras de água de chuva coletadas em diversas locais do mundo.

Local	$[Cu]_{dissT}$, nmol/L	Referência
Florianópolis, SC	6,4 ^a (1,34 - 38,3)	este trabalho
Oceano Atlântico Norte	8,5 ^a	Church <i>et al.</i> , 1990 ^b
Norwich, Inglaterra	20,3 (10,2 - 33,2)	Spokes <i>et al.</i> , 1996
Baía Chesapeake, EUA	17,3 ± 33,1	Kim <i>et al.</i> , 2000
Cumbria, Inglaterra	30,8 ^a	Nimmo e Fones, 1997
Paradise, Nova Zelândia	0,20 ^a (0,02 - 0,77)	Halstead <i>et al.</i> , 2000
Antártida	0,03 ^{a, c}	Wolff, 1990 ^b

^a média ponderada pelo volume; ^b citado por Halstead *et al.*, 2000;
^c amostras de neve.

Alguns picos de cobre são notórios ao longo do período de coleta (Figura 12). O maior deles ocorreu em 27 de junho de 2000, por ocasião de um curto período de chuva, quando apenas 61 mL foram coletados, sugerindo um eficiente processo de *washout* (lavagem da atmosfera). O pequeno volume de chuva também pode justificar as altas concentrações de cobre observadas em 11 de janeiro de 2000 (77 mL) e 22 de fevereiro de 2000 (73 mL). Já para os demais picos: 26 de julho ($v = 149$ mL), 04 de novembro ($v = 382$ mL) e 03 de dezembro de 1999 ($v = 206$ mL) o volume de chuva foi grande, indicando concentrações de cobre relativamente elevadas durante o processo de formação das nuvens (*rainout*). Dada a importância do volume de chuva na concentração de cobre, aspectos relativos aos fluxos de cobre, em termos de deposição úmida, serão discutidos a seguir.

Foram realizados cálculos de deposição úmida mensal e anual de cobre na região de Florianópolis. Para o cálculo de deposição mensal, considerou-se a média da concentração de cobre avaliada no mês e volume de chuva do mesmo mês (dados do Centro Integrado de Meteorologia e Recursos Hídricos de Santa Catarina, Climerh, www.climerh.rct-sc). A Figura 13 mostra a quantidade de chuvas que ocorreu nos meses da coleta e as deposições de cobre mensais. Observou-se uma relação linear (Figura 13 C) entre a quantidade de chuva e a deposição de cobre ($r = 0,6310$, teste - t, $P = 0,05$), indicando que nos maiores eventos de chuva é que ocorrem as maiores deposições de metal.

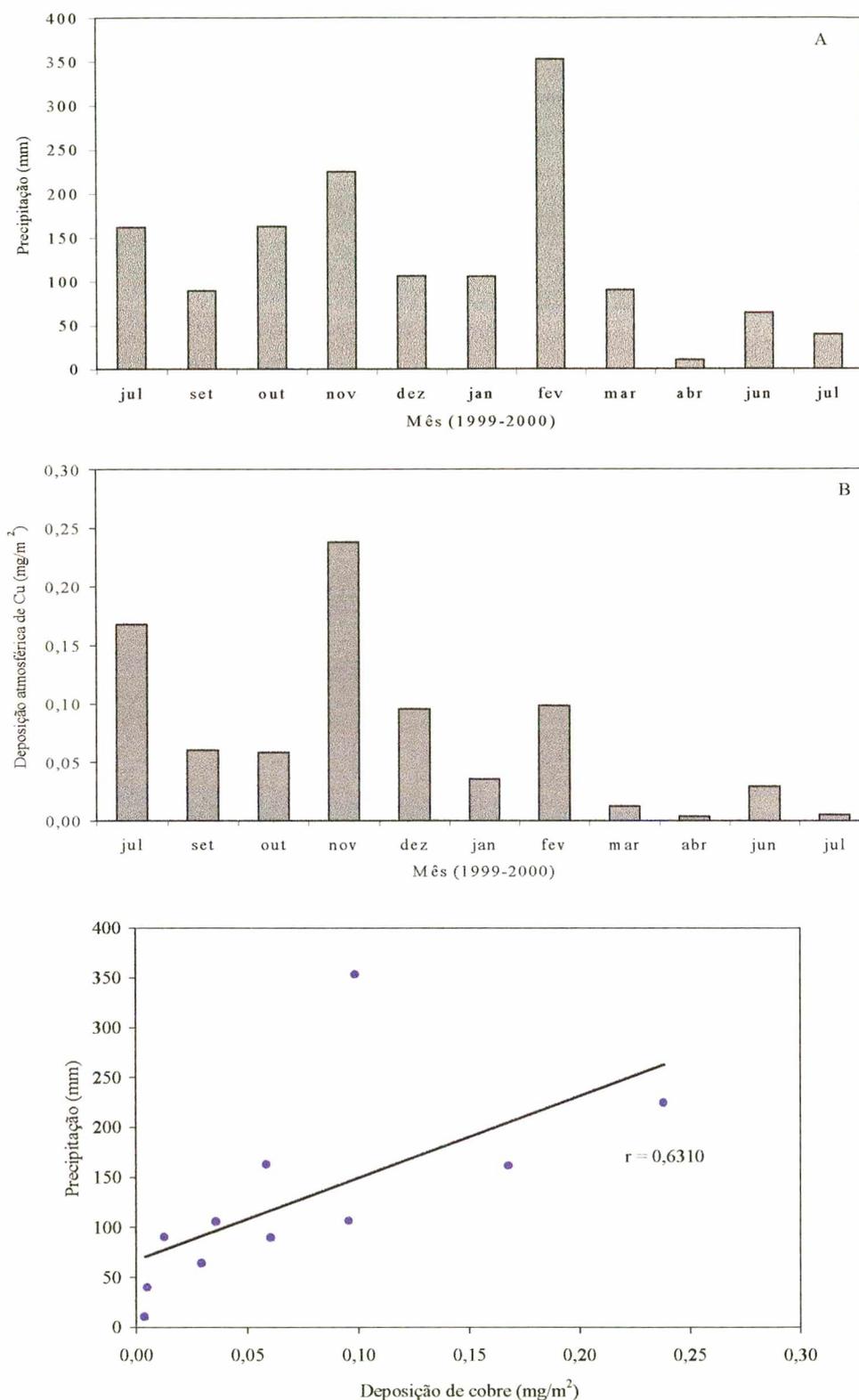


Figura 13 - (A) Precipitação mensal acumulada, (B) deposição atmosférica úmida mensal de cobre na região de Florianópolis e (C) correlação linear entre a deposição úmida de cobre e a precipitação.

Considerando a concentração média anual de cobre (6,4 nmol/L, ponderada pelo volume) na água de chuva e a precipitação anual de 1505,7 mm, tem-se que a deposição de cobre no ano de 1999/2000 sobre a região de Florianópolis foi de 0,6 mg.m⁻². Considerando que esta quantidade de cobre aporta sobre a Lagoa da Conceição, que possui uma área de 19,2 km², temos em um ano, uma deposição de 11,5 kg de cobre nesta Lagoa.

A Lagoa da Conceição tem uma profundidade média de 1,7 m, com uma eficiente circulação na porção norte do sistema e baixa estratificação nas águas superficiais (Odebrecht e Caruso Júnior, 1987). Portanto parece razoável considerar que o cobre aportado via atmosfera pode ser bem misturado com a água da Lagoa no primeiro metro de profundidade. Considerando um aporte atmosférico de cobre anual de 11,5 kg sobre a Lagoa, tem-se um aporte médio mensal de 980 g ou 15,4 mols de cobre, que misturados com um volume de 19,2 x 10⁶ m³ de água resultam numa concentração de aproximadamente 0,8 nmol/L. Visto que a concentração média de cobre nas águas superficiais da Lagoa é de 6,1 nmol/L (Bendo, 1999), pode-se inferir que aproximadamente 13 % do Cu aportado por mês nas águas superficiais da Lagoa é de origem atmosférica. Os demais aportes de cobre para a Lagoa da Conceição podem incluir: esgoto doméstico, rios, contaminação pelas embarcações e escoamento superficial de áreas agrícolas que contenham agrotóxicos com cobre.

A deposição de cobre de 0,6 mg.m⁻².ano⁻¹ encontrada em Florianópolis é inferior a encontrada para outras regiões. Por exemplo, na região de Quebeque no Canadá, observou-se uma deposição de cobre de 1,19 ± 0,31 mg.m⁻².ano⁻¹ (Gélinas *et al.*, 2000). Nessa região não foram observadas variações sazonais para a deposição de cobre, porém os fluxos máximos de Fe, Al e Cr ocorreram na primavera e outono, quando há um aumento na ressuspensão das partículas do solo, sendo que os menores fluxos foram observados no inverno, quando o solo está coberto de neve, e no verão, quando os solos estão cobertos com vegetação. Como o comportamento sazonal para Fe, Al e Cr não foi observado para o cobre, isto sugere uma outra fonte deste metal que não o solo.

No mar da Irlanda, o fluxo anual da deposição atmosférica úmida de cobre foi de 1,6 mg.m⁻².ano⁻¹ (Williams *et al.*, 1998), similar àquele encontrado no Canadá. A deposição úmida de cobre no mar da Irlanda é maior que a deposição seca (1,0 mg.m⁻².ano⁻¹), e os autores estimaram uma deposição total de Cu sobre este mar de 26 ton/ano. Kim e colaboradores (2000) também não observaram variação sazonal da

deposição de cobre sobre as baías de Chesapeake e Delaware nos Estados Unidos. Segundo os autores, o cobre presente na atmosfera é na sua maioria (90%) de origem antrópica, por isso é que não ocorrem variações sazonais na sua deposição, já que este é emitido para a atmosfera devidos aos processos de combustão em altas temperaturas.

Visto que mesmo em regiões temperadas, onde a variação sazonal é bastante grande, não foi observada um efeito sazonal na deposição de cobre, espera-se que em Florianópolis a contribuição de cobre de origem natural na água de chuva seja relativamente uniforme durante todo o ano. Desta forma, as grandes variações na deposição de cobre observadas neste trabalho (Figura 13) devem ter origem antropogênica, associada às condições meteorológicas.

A concentração de cobre encontrada para a amostra de chuva de Urussanga do dia 16 de junho de 2000 (4,6 nmol/L) é similar àquela encontrada em Florianópolis no mesmo dia (4,7 nmol/L), já a outra amostra apresenta uma concentração (6,9 nmol/L) próxima a média de cobre para as chuvas de Florianópolis (6,4 nmol/L, Figura 12). Estes resultados indicam que apesar de ter sido observada uma importante fonte local de cálcio em Urussanga, esta fonte não está associada à emissão de cobre. A cidade de Urussanga se encontra cerca de 35 km a sudoeste da usina termoeletrica Jorge Lacerda, onde se espera uma alta emissão de metais pela combustão do carvão. Porém, nos dias das coletas foram observados ventos sul persistentes, o que não permitiu investigar a possível emissão de cobre pela usina.

3.7 Estimativa de deposição seca

Como o objetivo deste trabalho é abordar aspectos da deposição úmida do cobre, é importante averiguar como uma exposição prolongada do funil, antes ou depois do evento de chuva, pode influenciar na avaliação da concentração do cobre dissolvido na amostra coletada. Portanto um funil acoplado a um frasco foi exposto no local de coleta por 9 horas em um dia sem chuva. Estas amostragens foram feitas nos dias 11 de maio e 18 de julho de 2000. Após o período de exposição lavou-se o funil com água Milli-Q, cuja concentração de cobre era conhecida (0,30 nmol/L) e coletou-se a água de lavagem em um frasco. Parte da amostra foi filtrada, acidificada e irradiada antes da análise.

Outra parte foi analisada sem filtrar e após acidificar e irradiar para estimar o valor máximo de cobre que pode ser lixiviado do material particulado por este processo. Nos dias de exposição dos funis os ventos foram moderados, refletindo uma situação típica na maior parte do ano na região de Florianópolis. O tempo de exposição dos funis de 9 horas foi escolhido pois seria um tempo grande em que o sistema ficaria exposto, simulando por exemplo uma situação onde o funil era colocado no início da noite, com ocorrência de chuva apenas pela manhã. O volume de água utilizado para lavar os funis foi definido em função da média do volume de chuva coletado (100-200 mL).

Possíveis contaminações das amostras durante o processo de irradiação são pouco prováveis, pois a concentração de cobre foi avaliada após a irradiação de uma água Milli-Q contendo 0,3 nmol/L de cobre. As concentrações de cobre encontradas após a irradiação foram de 0,52 e 0,58 nmol/L em dias distintos de análise, mostrando um bom controle da contaminação durante o processo de irradiação e manuseio da amostra.

Após a lavagem dos funis com água Milli-Q, houve um aumento na concentração de cobre, mostrando que ocorreu a dissolução de cobre particulado depositado sobre o funil (Tabela 9). Na amostra sem filtrar observou-se que houve uma maior dissolução de cobre, provavelmente devido à dissolução do material particulado durante o processo de irradiação em meio ácido. Entretanto, os valores encontrados para as duas amostras sem filtrar são diferentes, indicando que esta deposição não se dá sempre na mesma intensidade. Estes resultados mostram a importância de expor e retirar o funil para a coleta de chuva o mais próximo possível do início e fim do evento, respectivamente.

Tabela 9 - Velocidade e direção do vento nos dias de coleta para estimar a deposição seca, volume de água de lavagem e concentração de cobre encontrada.

Amostra	11 maio 00	18 julho 00
Direção vento	Sw - Se	Nw - Ne
Velocidade vento (m/s)	0,3 - 3,3	0,8 - 3,3
Volume água (mL)	100	200
[Cu] (nmol/L) após filtrar	nd	1,56
[Cu] (nmol/L) sem filtrar	1,99	4,37

nd = não determinado

Para algumas amostras de chuva foi avaliada a contribuição do cobre recuperável usando 4 h de irradiação UV em pH aproximadamente 2,0 (Tabela 10). Dado o desvio padrão do método (seção 3.2) e o reduzido número de amostras, não foi possível observar uma recuperação do cobre significativa. Portanto espera-se uma baixa contribuição da deposição seca nas águas de chuva analisadas neste trabalho.

Tabela 10 - Concentração de cobre para amostras de água de chuva filtradas ($[Cu]_{dissT}$) e não filtradas ($[Cu]_{recuperável}$) submetidos a 4 h de irradiação UV.

Amostra	$[Cu]_{dissT}$ (nmol/L)	$[Cu]_{recuperável}$ (nmol/L)
14 fev 2000	2,7	2,9
16 mar 2000	2,0	3,7
08 set 2000	7,0	6,2

3.8 Capacidade de complexação por cobre

Para se determinar a concentração de ligantes naturais presentes em amostras de água de chuva e água do mar, e avaliar a especiação química do cobre nestas amostras foram realizadas titulações voltamétricas, como anteriormente descritos na seção 2.8. Com o objetivo de ilustrar como avaliar a especiação de cobre, os resultados obtidos para a amostra de chuva coletada em 12 de abril de 2000 são mostrados na Figura 14 e na Tabela 11. A titulação foi realizada usando uma concentração de SA de 0,5 $\mu\text{mol/L}$ e 0,01 mol/L de tampão borato (pH 8,45). As medidas foram realizadas após 6 horas, isto é, após o equilíbrio ter sido estabelecido entre o ligante adicionado (SA), o ligante natural e o cobre total (Campos e van den Berg, 1994).

A concentração de cobre total é definida aqui como a soma do cobre dissolvido total inicialmente presente na amostra (Cu_{dissT} , 7,73 nmol/L determinado após a destruição da matéria orgânica) e do cobre adicionado à amostra durante a titulação. A resposta obtida por VRC (corrente de pico) para cada célula voltamétrica, após 2 minutos de adsorção é proporcional à concentração de cobre lábil. Os valores de corrente apresentados na Tabela 11 são médias de pelo menos 3 varreduras. A concentração de cobre lábil é calculada depois de obtida a sensibilidade do método

($[Cu]_{\text{lábil}} = \text{corrente/sensibilidade}$), e representa a concentração de cobre que não está complexado com a matéria orgânica. A concentração de cobre complexado pelos ligantes naturais (CuL) é obtida pela diferença entre o cobre total e o cobre lábil.

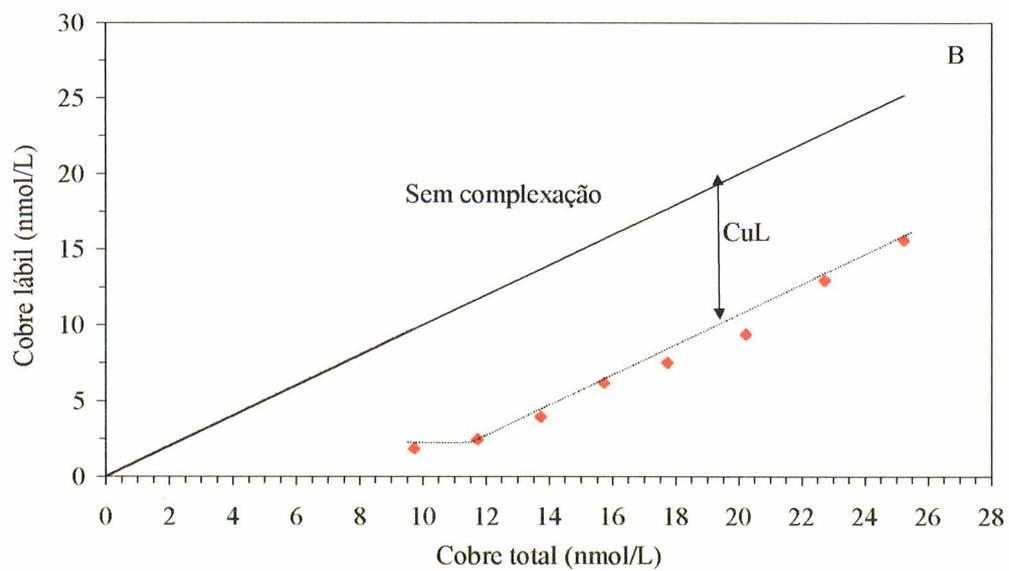
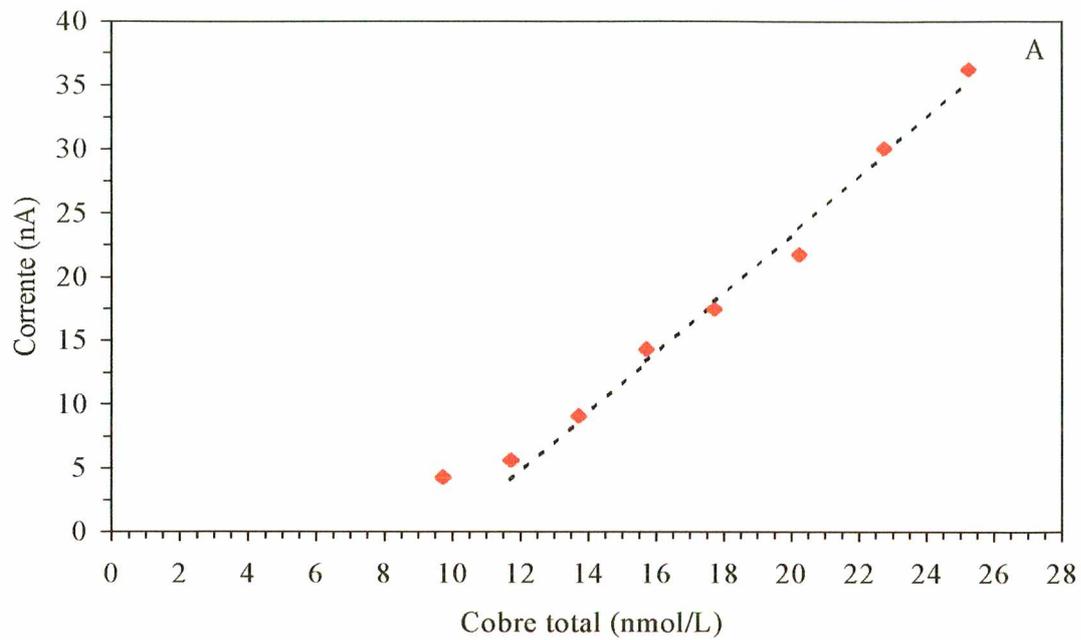
Na Figura 14A observa-se que os pontos 1 e 2 representam uma situação onde ainda não houve a saturação dos ligantes orgânicos pelo cobre. Quando a saturação é alcançada, a partir do ponto 3, uma resposta linear é obtida para o cobre. A sensibilidade do método de 2,31 nA/nmol/L (inclinação da reta) foi calculada através da linearização dos pontos 3 a 8. A extrapolação desta reta fornece uma estimativa da concentração de ligantes naturais (C_L) presentes na amostra.

A complexação do cobre pelos ligantes naturais também pode ser ilustrada através da concentração de cobre lábil *versus* a concentração de cobre total (Figura 14B). A linha contínua representa uma situação teórica onde todo o cobre presente na amostra esta na forma lábil, ou seja na ausência de ligantes orgânicos, enquanto que os pontos representam a situação real onde o cobre adicionado é parcialmente complexado pelos ligantes naturais presentes na amostra. A diferença entre as curvas representa a fração do metal complexado pelo ligante natural (CuL).

Através do método de linearização de van den Berg-Ruzic (Figura 14 C) obtém-se a concentração de ligantes naturais ($C_L = 9,6 \text{ nmol/L}$) e a constante de estabilidade condicional ($K'_{CuL} = 13,6$). Os resultados obtidos para as demais amostras são mostrados na Tabela 12.

Tabela 11 - Titulação voltamétrica com cobre em uma amostra de água de chuva coletada em 12 de abril de 2000. As abreviaturas são descritas no texto.

Célula nº	[Cu] adicionado (nmol/L)	[Cu] total (nmol/L)	i (nA)	[Cu] lábil (nmol/L)	[CuL] (nmol/L)
1	2	9,7	4,24	1,83	7,90
2	4	11,7	5,57	2,40	9,33
3	6	13,7	9,06	3,91	9,82
4	8	15,7	14,3	6,17	9,56
5	10	17,7	17,4	7,51	10,22
6	12,5	20,2	21,7	9,36	10,87
7	15	22,7	30	12,94	9,79
8	17,5	25,2	36,2	15,61	9,62



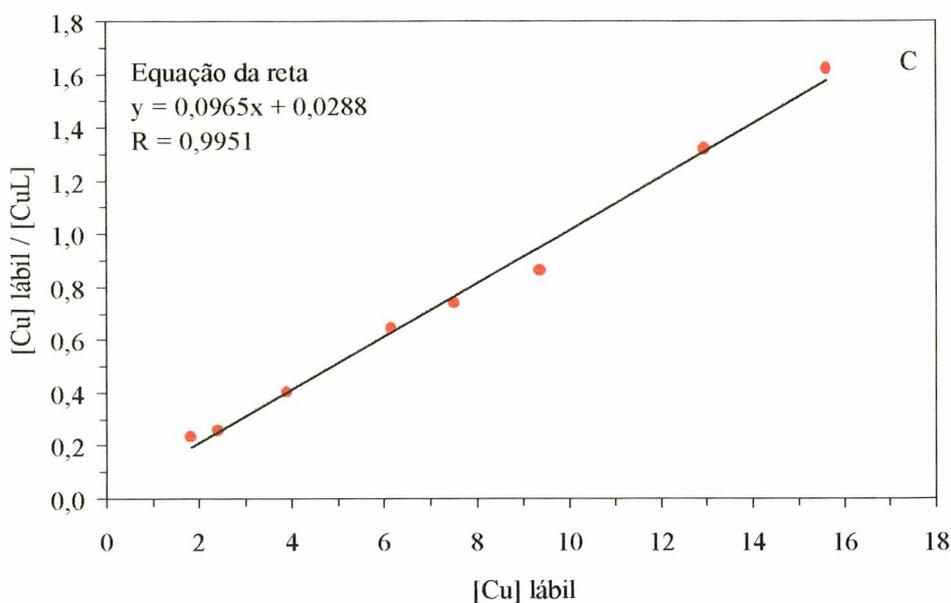


Figura 14 - Determinação da concentração de ligantes naturais capazes de complexar o cobre em uma amostra de água de chuva coletada em 11 de abril de 2000, contendo 0,5 $\mu\text{mol/L}$ de SA em pH 8,45. Os voltamogramas foram obtidos após 1 min de adsorção a $-0,15$ V e a concentração de cobre dissolvido total na amostra é de 7,73 nmol/L . (A) Corrente de pico em função da concentração de cobre, a linha pontilhada representa a linearização entre os pontos 3 a 8. (B) Concentração de cobre lábil comparada com a concentração de cobre dissolvido. (C) Linearização dos dados de acordo com a equação 1.

Espera-se que uma mistura de ligantes orgânicos naturais esteja presente na água de chuva. Como os ligantes naturais detectados por VRC são definidos pela constante de estabilidade do ligante adicionado e pela sua concentração, isto é α_{CuSA} (Campos, 1992), em algumas amostras utilizou-se diferentes concentrações de SA, com o objetivo de detectar a presença de ligantes que formam complexos com diferentes constantes de estabilidade com o cobre. Nas amostras coletadas nos dias 13 de fevereiro de 2000 e 16 de março de 2000 utilizou-se duas concentrações distintas de SA, e observou-se que com o aumento da concentração do ligante adicionado houve uma diminuição na concentração do ligante natural obtida e um aumento na sua constante de estabilidade condicional. Isto acontece porque a presença de uma maior concentração de SA faz com que haja uma maior competição entre o ligante adicionado e os ligantes naturais. Desta

forma os ligantes naturais que formam complexos mais lábeis com o cobre acabam sendo substituídos pelo SA. Consequentemente, detecta-se uma menor concentração de ligantes naturais mas com uma constante de estabilidade maior, pois apenas os complexos mais fortes com o cobre é que não serão substituídos pelo ligante adicionado.

Tabela 12 - Especificação de cobre em amostras de chuva coletadas no ano de 2000 e comparação com uma amostra de água do mar.

Amostra	[SA]	$\log \alpha_{\text{CuSA}}$	Cu_{dissT}	C_{L}	$\log K'_{\text{CuL}}$	$[\text{Cu}^{2+}]$	CuL
Chuva	($\mu\text{mol/L}$)		(nmol/L)	(nmol/L)		(mol/L)	(%)
25/jan	2,0	4,69	5,3	5,2	13,62	$3,3 \times 10^{-12}$	97,73
31/jan	0,5	3,89	3,5	4,5	13,56	$9,9 \times 10^{-14}$	99,90
12/fev	0,5	3,89	4,3	11,5	12,93	$7,2 \times 10^{-14}$	99,94
13/abr	0,5	3,89	5,4	6,3	12,91	$7,4 \times 10^{-13}$	99,51
26/jun	0,5	3,89	4,9	3,4	12,93	$4,1 \times 10^{-11}$	69,70
13/fev	0,5	3,89	4,4	7,8	13,02	$1,2 \times 10^{-13}$	99,90
	2,0	4,69		5,8	14,41	$1,2 \times 10^{-14}$	99,99
16/mar	0,5	3,89	2,0	6,4	12,83	$6,7 \times 10^{-14}$	99,88
	2,0	4,69		3,1	14,32	$8,4 \times 10^{-15}$	99,98
12/abr				9,6	13,60	$1,1 \times 10^{-13}$	99,95
Duplicata	0,5	3,89	7,7	9,9	13,96	$3,9 \times 10^{-14}$	99,98
Sol				7,6	12,85	$6,9 \times 10^{-12}$	96,80
Mar	0,5	3,43	6,0	18,0	12,27	$2,8 \times 10^{-13}$	99,84

Para a amostra coletada em 12 de abril de 2000 fez-se uma duplicata da titulação com o intuito de verificar se os resultados obtidos eram reprodutíveis e se a preservação da amostra por 48 horas em geladeira era eficiente. A diferença entre a concentração de ligantes naturais obtida (9,6 e 9,9 nmol/L) é bastante pequena e dentro do desvio padrão do método (de 10 a 15 %, Campos, 1992). Já a constante de estabilidade condicional obtida para a duplicata ($9,12 \times 10^{13}$) foi cerca do dobro da primeira determinação ($3,98 \times 10^{13}$), porém dentro da mesma ordem de grandeza. Campos (1992) observou um

comportamento similar para amostras de água do mar analisadas em duplicata, e atribuiu tal variação ao desvio padrão do método. Nossos resultados indicam que é possível fazer a titulação da água de chuva até pelo menos 48 horas após a coleta, sem que haja perda de ligantes naturais ou de metal quando a amostra for conservada em geladeira.

Com o objetivo de testar a possível influência de reações fotoquímicas na composição da matéria orgânica, enquanto na atmosfera, uma alíquota da amostra de chuva (12 abril de 2000) foi exposta ao sol em tubos de quartzo durante aproximadamente 6 horas, no horário de maior intensidade luminosa, isto é, das 10 às 16 h. Após este período a amostra foi titulada, e observou-se uma diminuição na concentração do ligante natural de 9,8 (média das concentrações encontradas para amostra antes de ser exposta ao sol) para 7,6 nmol/L, isto é, uma redução de aproximadamente 22% da concentração inicial de ligantes. Estes resultados indicam que sítios de ligação podem sofrer alterações durante o processo de formação das nuvens e precipitação. Além da diminuição da concentração dos ligantes naturais observou-se também uma diminuição na sua constante de estabilidade condicional, indicando que os ligantes naturais que formam os complexos mais fortes com o cobre é que foram destruídos ou alterados pela radiação solar. A quantidade de cobre complexado por ligantes orgânicos diminuiu de 99,9% para 96,8% após a exposição das amostras ao sol, implicando em um aumento da concentração do íon Cu^{2+} , mostrando que a radiação solar modificou a especiação do cobre na amostra. Portanto um período longo sem chuvas, e com uma intensa radiação solar sobre as nuvens, poderá modificar a forma que o metal chegará, por exemplo, aos oceanos alterando sua biodisponibilidade para o fitoplâncton marinho.

Todas as amostras analisadas mostraram a presença de ligantes orgânicos capazes de complexar o cobre (Tabela 12). A concentração de ligantes orgânicos encontrada variou de 3,1 a 11,5 nmol/L para as janelas de detecção ($\log\alpha_{\text{CuSA}}$) de 3,89 e 4,69. Os valores da concentração de ligantes naturais são muito próximos aos encontrados para a concentração de cobre dissolvido total (de 2,0 a 7,7 nmol/L), indicando que grande parte dos sítios orgânicos podem já estar fortemente complexados pelo cobre inicialmente presente na amostra (Spokes, *et al.*, 1996). A maioria das amostras de água de chuva apresentou mais de 99 % do cobre na forma de complexos orgânicos, mostrando que praticamente todo o cobre encontra-se na forma de fortes

complexos orgânicos. A percentagem de cobre orgânico na amostra de 26 de junho foi de apenas 69,70 %, isto ocorreu pois a concentração de ligantes naturais encontrada para a amostra (3,4 nmol/L) foi inferior à concentração de cobre dissolvido total (4,9 nmol/L), havendo portanto uma maior disponibilidade de cobre para formação de complexos inorgânicos.

A concentração de íons livre Cu^{2+} está na ordem de 10^{-12} a 10^{-15} mol/L, ou seja, numa concentração muito inferior à concentração de cobre dissolvido total presente na amostra, que está na ordem de 10^{-9} mol/L. O fato do cobre estar complexado com a matéria orgânica na água de chuva pode manter o metal na forma dissolvida uma vez em contato com a água do mar aumentando sua biodisponibilidade (Spokes *et al.*, 1996).

Para fins de comparação, determinou-se a especiação do cobre em uma amostra de água de mar. A Tabela 12 mostra que a concentração de ligantes orgânicos na água do mar é cerca de 3 vezes superior à concentração de cobre dissolvido nessa amostra e superior à concentração de ligantes orgânicos encontrados nas águas de chuva. Além dos ácidos húmicos e fúlvicos presentes na água do mar, os exudatos de algas marinhas são conhecidos como fortes agentes complexantes (Florence e Batley, 1980). A constante de estabilidade condicional do complexo Cu-EDTA na água do mar é de 10,06 ($\log K'_{\text{CuEDTA}}$; Campos, 1992), enquanto neste trabalho, encontrou-se complexos naturais com uma constante de estabilidade na ordem de 100 vezes maior. Devido à formação desses fortes complexos com o cobre na água marinha, praticamente todo o cobre dissolvido está na forma orgânica, isto é, mais de 99,8%. Desta forma, realmente era de se esperar uma baixa concentração de cobre livre na água do mar, levando a uma biodisponibilidade relativamente baixa desse metal para o fitoplâncton marinho.

Apesar das concentrações de ligantes naturais nas amostras de água de chuva (entre 3,11 e 11,5 nmol/L) serem mais baixas que na água do mar, a especiação química do cobre em ambas as amostras é bastante similar. A concentração de cobre dissolvido em uma amostra de água de chuva (12 abril 2000) chega a superar a concentração desse metal na água do mar, demonstrando a importância dos aportes atmosféricos do cobre para o ambiente aquático.

A Tabela 13 mostra a concentração de ligantes naturais e da constante de estabilidade condicional para amostras de água de chuva e de mar encontrados em diferentes lugares do mundo utilizando várias janelas de detecção. As concentrações de

ligantes naturais para as águas de chuva encontradas neste trabalho são inferiores às encontradas por Spokes e colaboradores (1996) na cidade de Norwich, leste da Inglaterra, utilizando uma janela de detecção similar a utilizada neste trabalho. Os autores observaram que 99,99 % do cobre presente nas amostras encontravam-se na forma de fortes complexos orgânicos, um valor similar ao observado para a região de Florianópolis. Já para as amostras de água do mar a concentração de ligantes naturais encontrada neste trabalho foi equivalente àquela encontrada no mar Mediterrâneo (Campos e van den Berg, 1994) e na Baía de Narragansett, costa oeste dos Estados Unidos (Bruland *et al.*, 2000). Entretanto pode-se observar que a concentração de ligantes naturais observada nas amostras de água de chuva de Norwich, Inglaterra, chegaria a atingir quase o dobro das encontradas para as águas marinhas aqui mencionadas.

Tabela 13 - Comparação da concentração de ligantes e da constante de estabilidade condicional em amostras de água de chuva e água do mar de diferentes lugares do mundo.

	$\log \alpha_{CuLA}$	$\log K'_{CuL}$	C_L (nmol/L)	Referência
Chuva Florianópolis, SC	3,89 4,69	12,83 - 13,96 13,62 - 14,32	3,11 - 5,82 4,50 - 11,48	1
Chuva Leste da Inglaterra	3,30 4,47	11,75 - 13,23 12,31 - 12,78	22,1 - 34,5 12,3 - 32,4	2
Mar Florianópolis, SC	3,44	12,27	18,0	1
Mar Mediterrâneo	3,61	$13,08 \pm 0,19$	$14,4 \pm 0,2$	3
Mar Costa leste dos USA	3,10 3,90	13,1 14,1	17,3 15,4	4

$\log \alpha_{CuLA}$ cobre complexado com o ligante adicionado. (1) este trabalho; (2) Spokes *et al.*, 1996; (3) Campos e van den Berg, 1994; (4) Bruland *et al.*, 2000.

Apesar da fonte de material orgânico na chuva não estar clara, Spokes e colaboradores (1996) postularam que este é de origem terrestre, e que a maior fração de

carbono orgânico total na chuva é derivado dos solos e das plantas. O material orgânico derivado do solo pode não ser apenas uma importante fonte de carbono orgânico dissolvido para a chuva, mas também a principal fonte de ligantes capazes de complexar metais.

3.9 Origem da matéria orgânica

Como visto nas seções 3.6 e 3.8 todas as amostras analisadas mostraram a presença de ligantes orgânicos capazes de complexar o cobre. Com o objetivo de tentar caracterizar a origem destes ligantes orgânicos avaliou-se os espectros de fluorescência de duas amostras de água de chuva: 16 março de 2000 e 12 abril de 2000.

Diversos fluoróforos são responsáveis pela emissão de fluorescência, entretanto o fenômeno da fluorescência sugere a existência de pelo menos um grupo aromático substituído por um grupo doador de elétrons, ou de um sistema conjugado insaturado capaz de um forte grau de ressonância. Os compostos húmicos são uma sucessão de estruturas químicas ligadas entre si de maneira aleatória, que possuem um centro aromático formado de fenóis, de polifenóis e de outros compostos aromáticos e poliaromáticos. As cadeias laterais podem conter grupos de carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos. De 70 a 85 % da matéria orgânica dissolvida presente nas águas naturais consiste de compostos húmicos os quais são os principais responsáveis pela fluorescência destas águas (de Souza Sierra *et al.*, 1996).

As águas de chuva possuem uma quantidade relativamente pequena de matéria orgânica fluorescente, por isso foi necessário concentrar as amostras de água de chuva por evaporador rotativo, para poder-se observar de uma maneira mais nítida os espectros obtidos. Foram utilizados os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) de 313 nm e 360 nm relativos à emissão de ácidos húmicos (de Souza Sierra *et al.*, 1996), e também de 280 nm relativo a emissão de aminoácidos e proteínas (Lakowics, 1983; Coble, 1996).

As amostras de chuva quando excitadas em 280 nm apresentaram uma fluorescência típica de proteínas emitindo em torno de 345 nm (Figura 15). A amostra de 16 março de 2000 apresentou uma intensidade relativa de aproximadamente 0,13, que é muito maior que a apresentada para a amostra de 12 de abril de 2000 (~0,03),

indicando que a matéria orgânica presente na amostra de março possui uma quantidade maior de grupamentos proteicos que a amostra de chuva de abril. A banda fina observada em torno de 325 nm corresponde à banda Raman da água.

As amostras de chuva também apresentaram fluorescência típica de ácidos húmicos nos λ_{exc} de 313 nm e 360 nm, com maior emissão em 425 e 475 nm respectivamente para a amostra de março e 405 e 434 nm para a amostra de abril (Figura 16 e 17). A amostra coletada em março apesar de estar concentrada 20 vezes apresentou uma intensidade relativa de fluorescência na região de 400 a 450 nm de apenas aproximadamente o dobro da chuva de abril que está concentrada apenas 5 vezes, indicando que a amostra de abril apresenta relativamente mais compostos húmicos (Figura 16). Na Figura 16 a banda fina em torno de 350 nm corresponde a banda Raman da água. Uma maior concentração de compostos húmicos na amostra de abril vem de encontro com os resultados obtidos através da titulação voltamétrica (Tabela 12), que mostrou que a chuva de 12 de abril de 2000 apresenta uma concentração de ligantes capazes de complexar o cobre maior ($C_L = 9,6$ nmol/L) que aquela observada para a amostra de 16 março de 2000 ($C_L = 6,4$ nmol/L).

Para tentar caracterizar a origem da matéria orgânica presente nas amostras comparou-se os espectros de emissão de fluorescência no λ_{exc} de 313 nm obtidos para as águas de chuva com aqueles obtidos para água de mar de salinidade 35 (Barra da Lagoa) e uma amostra de água da Lagoa da Conceição (Florianópolis-SC) com salinidade 22. A amostra de chuva de abril apresenta um espectro muito similar aos obtidos para as amostras da Lagoa da Conceição (Figura 18) e de água de mar (Figura 19) com os comprimentos de onda de emissão máximo com valores muito próximos: 405 nm para a amostra de água de chuva e 415 e 408 nm para as amostras da Lagoa e mar respectivamente. Isto pode ser um indicativo de que pelo menos parte da matéria orgânica nesta amostra de chuva seja de ambiente marinho. Ocorre que a eficiência de fluorescência de compostos húmicos marinhos chega a ser cerca de 4 vezes maior que a de compostos húmicos terrígenos, e portanto, a presença destes nas águas de chuva pode estar sendo mascarada. Realmente é de se esperar uma concentração de compostos húmicos terrestres nas amostras, pois ambas apresentaram baixa concentração de sódio (Figura 9) e uma pequena percentagem de cálcio e potássio de origem marinha (Figura 10), indicando a predominância de massas de ar continentais durante os eventos. Já para

a amostra de março, por esta possuir uma quantidade inferior de compostos fluorescentes, tornou-se difícil avaliar a origem da sua matéria orgânica.

Os espectros de emissão de fluorescência para as amostras de água do mar e da lagoa são similares, apresentam uma banda de emissão dos ácidos húmicos num comprimento de onda próximo, 405 e 415 nm respectivamente. Entretanto pode-se observar que a amostra da Lagoa da Conceição apresenta um quantidade maior de material fluorescente em relação a água do mar, indicando a presença de uma maior quantidade de matéria orgânica.

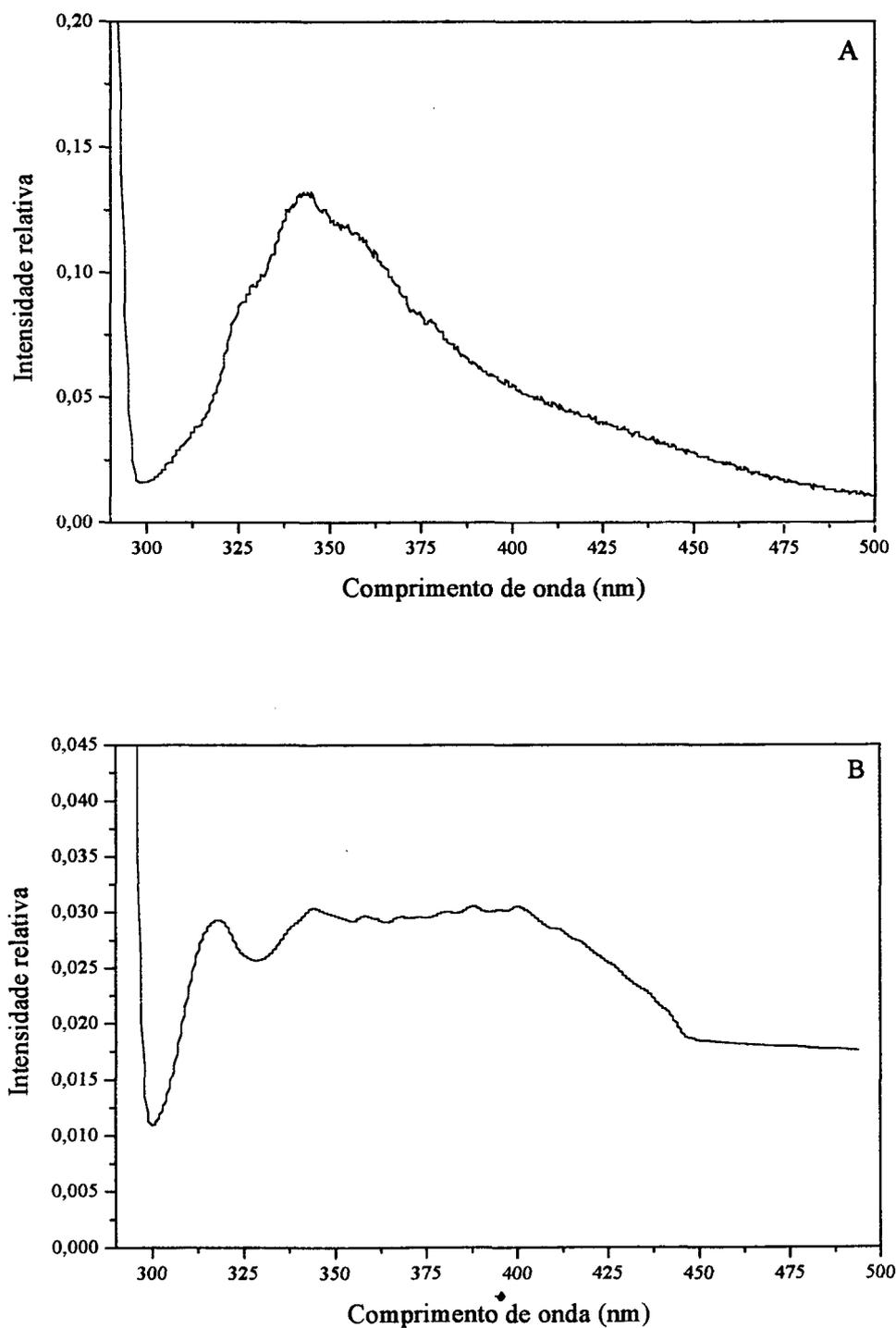


Figura 15 - Espectros de emissão de fluorescência usando λ_{exc} de 280 nm (A) para a amostra de água de chuva de 16 março de 2000 concentrada 20 vezes e (B) para a amostra de água de chuva de 12 de abril de 2000 concentrada 5 vezes.

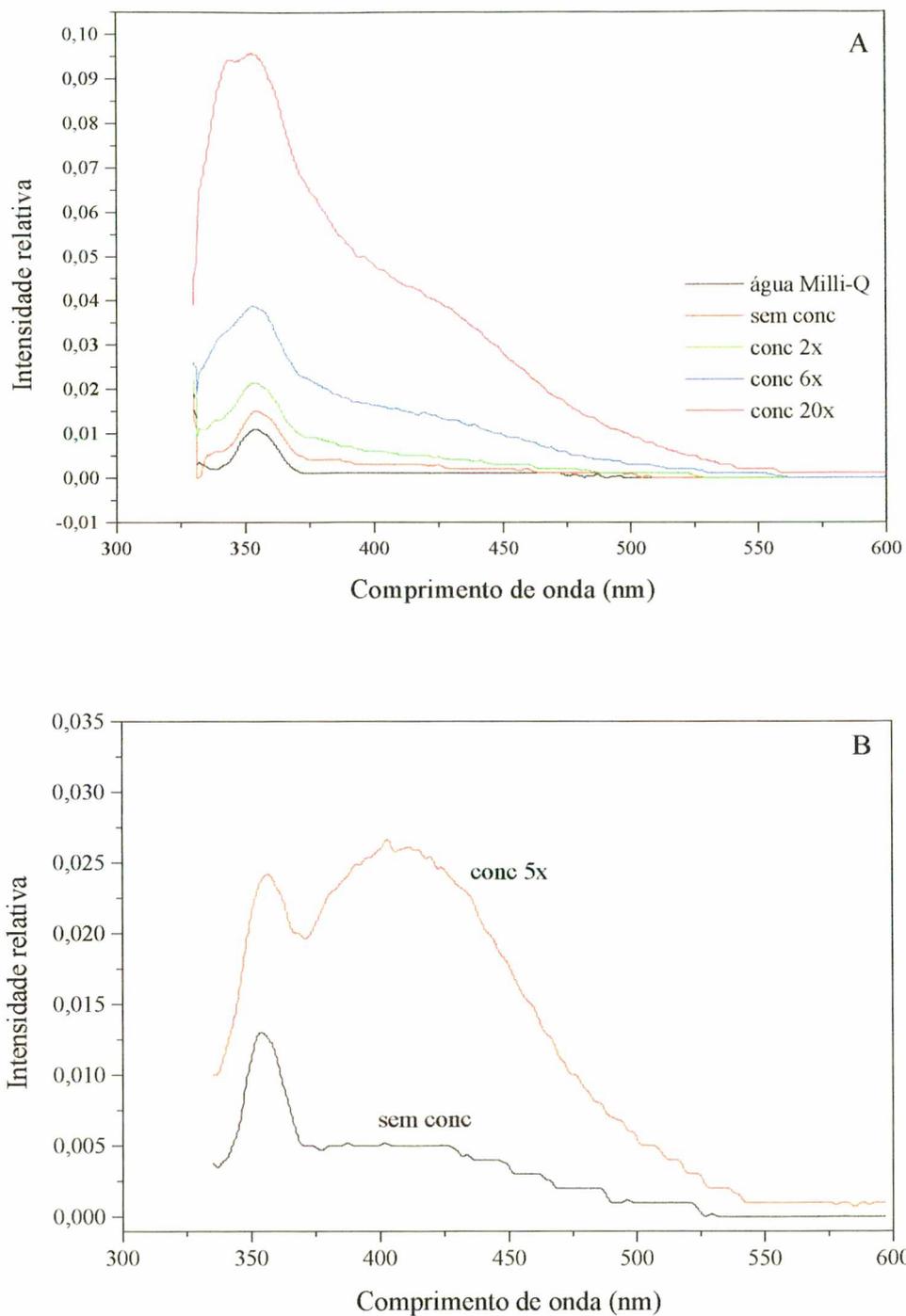


Figura 16 - Espectros de emissão de fluorescência usando λ_{exc} de 313 nm (A) para a amostra de água de chuva coletada em 16 de março de 2000 e (B) para a amostra de água de chuva de 12 de abril de 2000. Espectros das amostra antes e após concentrar em evaporador rotativo.

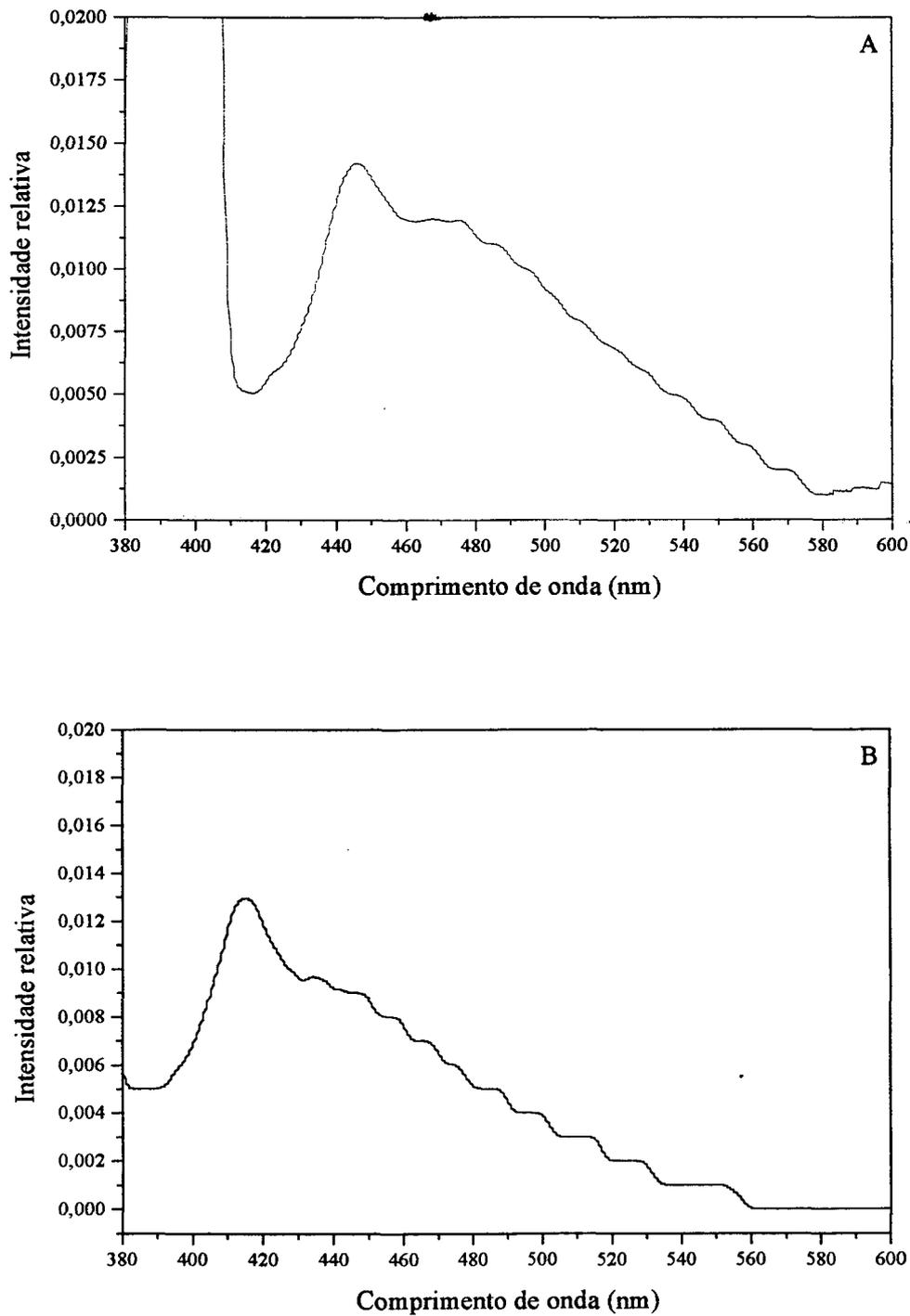


Figura 17 - Espectros de emissão de fluorescência usando λ_{exc} de 360 nm (A) para a amostra de água de chuva de 16 março de 2000 concentrada 20 vezes e (B) para a amostra de água de chuva de 12 de abril de 2000 concentrada 5 vezes.

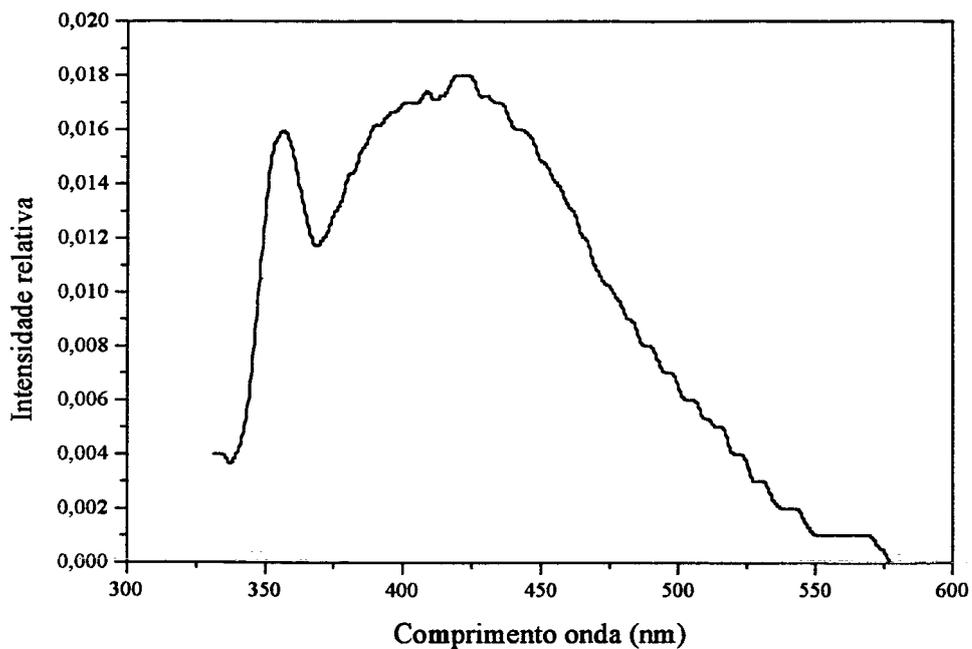


Figura 18 - Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 313$ nm) de uma amostra da Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC.

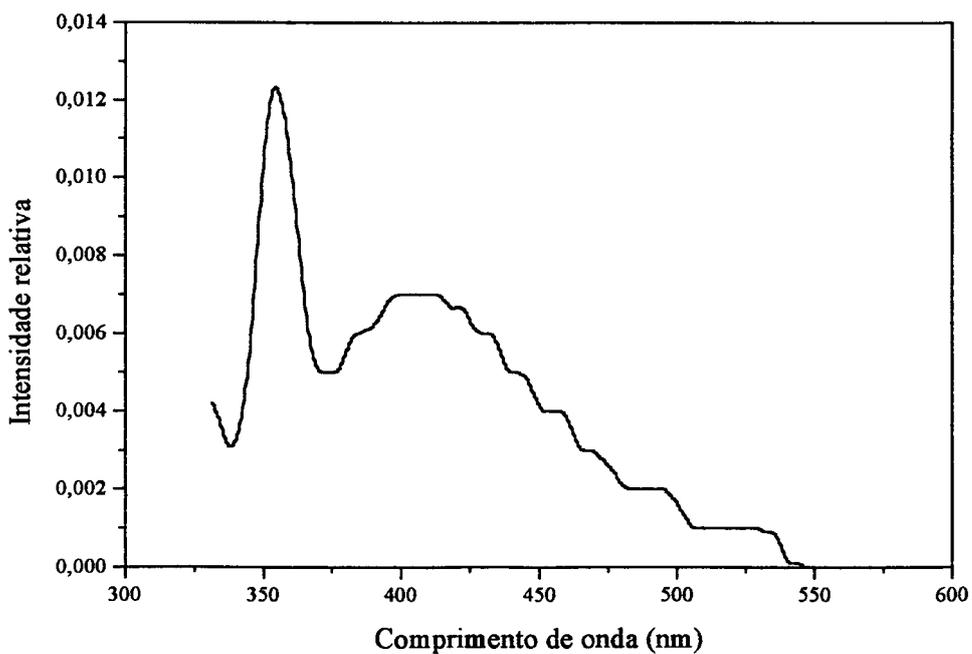


Figura 19 - Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc} = 313$ nm) de uma amostra de água do mar, Barra da Lagoa, Florianópolis, SC.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostrou que os métodos de purificação de reagentes utilizados e os cuidados observados para evitar a contaminação das amostras desde sua coleta até sua análise, foram indispensáveis para a obtenção de dados confiáveis sobre a especiação do cobre nas águas de chuva de Florianópolis.

Os baixos valores de pH observados em Florianópolis ($4,31 \pm 0,52$; $n = 33$) são típicos de regiões poluídas, porém, não existem grandes fontes de emissão industrial na cidade de Florianópolis, ou frota automotiva que justifique valores tão baixos. Portanto, se torna evidente que há um eficiente transporte de contaminantes de outras regiões para Florianópolis. É notório que uma das maiores fontes poluidoras no estado de Santa Catarina é a Usina Termoelétrica Jorge Lacerda, localizada cerca de 150 km ao sul de Florianópolis, porém, um estudo mais detalhado seria necessário para se poder avaliar a contribuição desta usina na acidez da chuva de Florianópolis.

As concentrações de Na, K, Ca e Mg encontradas nas amostras de água de chuva coletadas em Florianópolis foram relativamente baixas, quando comparados com outras regiões costeiras do mundo, indicando uma influência continental bastante pronunciada nas chuvas de Florianópolis. O Mg presente nas amostras apresentou origem mista (terrestre e marinha) apesar de sua boa correlação com o Na ($r = 0,827$). Já o K e Ca ($r = 0,875$) apresentaram origem predominantemente continental. As amostras coletadas em Urussanga apresentaram uma alta concentração de Ca, K e Mg (36,9; 6,4 e 7,4 $\mu\text{mol/L}$) quando comparadas às amostras coletadas em Florianópolis no mesmo período (0,77; 1,74 e 1,20 $\mu\text{mol/L}$). A região de Urussanga possui muitas indústrias cerâmicas, que podem ser as responsáveis pela alta emissão destes cátions para a atmosfera.

A concentração do cobre dissolvido total nas chuvas variou de 1,3 a 38,3 nmol/L, e a de cobre lábil de 0,2 a 32,3 nmol/L, com concentrações médias ponderadas pelo volume de 6,4 e 3,0 nmol/L respectivamente. A diferença entre o cobre dissolvido total e o cobre lábil fornece uma estimativa da concentração deste metal na forma de complexos orgânicos, que variou de 9,2 a 90,1%, com média de 45,2%. As concentrações relativamente altas de cobre nas águas de chuva comparadas com aquelas encontradas no oceano aberto (1,0 – 2,0 nmol/L , Achterberg *et al.*, submetido)

demonstra a importância dos aportes atmosféricos do cobre para o ambiente marinho. A deposição estimada de cobre durante o ano de coleta (1999/2000) sobre a região de Florianópolis foi de $0,6 \text{ mg.m}^{-2}$. Isto implica num aporte anual estimado sobre a Lagoa da Conceição de 11,5 kg de cobre, ou seja, aproximadamente 13 % do Cu presente nas águas superficiais da Lagoa é de origem atmosférica.

Através das titulações voltamétricas foi possível avaliar de uma maneira mais rigorosa as concentrações de cobre complexado com a matéria orgânica, além de permitir a avaliação da estabilidade desses complexos e a concentração de ligantes orgânicos nas amostras de água de chuva. As concentrações de ligantes orgânicos variaram de 3,1 a 11,5 nmol/L para as janelas de detecção ($\log \alpha_{\text{CuSA}}$) de 3,89 e 4,69. A maioria das amostras de água de chuva apresentou mais de 99 % do cobre na forma de complexos orgânicos, mostrando que praticamente todo o cobre estava na forma de fortes complexos orgânicos, com $\log K'_{\text{CuL}}$ entre 12,8 e 14,4, e concentrações de íons livre Cu^{2+} na ordem de 10^{-12} a 10^{-15} mol/L. Para a amostra cuja concentração de cobre dissolvido superou a concentração de ligantes orgânicos, foi observado a presença de apenas 70% de cobre na forma orgânica, demonstrando a importância da matéria orgânica na especiação deste metal. O cobre complexado pela matéria orgânica, presente nas amostras de água de chuva, quando depositado sobre os oceanos pode permanecer na fase solúvel e, portanto, mais biodisponível que o metal depositado na forma lábil que pode vir a formar compostos insolúveis ou ser adsorvido ao material particulado.

A exposição ao sol de uma amostra de chuva por 6 horas, mostrou uma diminuição na concentração do ligante natural de cerca de 20% diminuindo também a constante de estabilidade condicional do complexo cobre-ligante orgânico. Isto indica que os sítios de ligação podem estar sendo alterados durante o processo de formação das nuvens e precipitação, e que os sítios complexantes mais fortes é que foram destruídos pela radiação solar. Como consequência, a quantidade de cobre complexado por ligantes orgânicos diminuiu, implicando em um aumento da concentração do íon Cu^{2+} . Apesar da concentração de ligantes orgânicos encontrada para uma amostra de água de mar ter sido mais alta (18 nmol/L) que para as amostras de água de chuva, a especiação química do cobre nos dois tipos de amostra é bastante similar. Na amostra de mar encontrou-se que praticamente todo o cobre dissolvido (99,8%) também está na forma orgânica e a concentração de cobre livre foi da ordem de 10^{-13} mol/L.

O estudo da origem da matéria orgânica através de fluorescência mostrou que as amostras de água de chuva apresentam ácidos húmicos e grupamentos proteicos em sua composição. Sendo os ácidos húmicos os principais responsáveis pela formação dos complexos de cobre, a amostra que apresentou uma maior concentração de compostos húmicos (12 de abril de 2000) também apresentou uma maior concentração de ligantes capazes de complexar o cobre ($C_L = 9,6 \text{ nmol/L}$). A semelhança entre os espectros de emissão de fluorescência da amostra de chuva de abril e das amostras de água do mar e Lagoa da Conceição indicam que pelo menos parte da matéria orgânica nesta amostra de chuva é de ambiente marinho.

Como continuidade deste trabalho, seria interessante avaliar a concentração dos ânions, Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- , para poder identificar a origem da acidez da chuva de Florianópolis, bem como fazer um estudo mais detalhado dos aspectos meteorológicos. Um estudo mais detalhado da importância da deposição seca também pode enriquecer o presente trabalho. No futuro poderia ser estabelecido uma rede de coletas de água de chuva ao redor de Florianópolis, e principalmente no sul do estado de Santa Catarina (por exemplo, Urussanga, Tubarão, Garopaba) com o intuito de verificar a dispersão dos poluentes emitidos pela Usina Termoeletrica Jorge Lacerda, que é uma das principais responsáveis pela emissão de uma grande quantidade de poluentes para a atmosfera no estado.

REFERÊNCIAS

- Achterberg, E.P. e van den Berg, C. M. G., (1994). In-line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system. *Analytica Chimica Acta*, 291: 213 - 232.
- Achterberg, E.P., van den Berg, C. M. G., Boussemart, M. e Davidson, W., (1997). Speciation and cycling of trace metals in Esthuwaite water: a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (24): 5233 - 5253.
- Achterberg, E.P. e Braungardt, C., (1999). Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta*, 400: 381 - 397.
- Achterberg, E. P., Campos, M. L. A. M. e van den Berg, C. M. G. Spatial variability of dissolved Cu species and Cu complexing ligands in the Northeast Atlantic Ocean. *Limnology and Oceanography*, submetido.
- Bendo, A. (1999). Especificação química do cobre e concentração de nutrientes na Lagoa da Conceição, Florianópolis, SC. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- Berner, E.K. e Berner, R.A., (1996). *Global Environment: water, air and geochemical cycles*. Prentice Hall, New Jersey, pp.62-130.
- Bravo, H.A., Saavedra, M.I.R., Sánchez, P.A., Torres, R.J. Granada, L.M.M., (2000). Chemical composition of precipitation in a Mexican Maya region. *Atmospheric Environment*, 34: 1197 - 1204.
- Bruland, K.W., Rue, E.L., Donat, J.R., Skrabal, S.A. e Moffett, J.W., (2000). Intercomparison of voltametric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Analytica Chimica Acta*, 405: 99-113.

- Campos, M.L.A.M. (1992). Determination of copper speciation in sea water by cathodic stripping voltammetry. Tese de doutorado, Universidade de Liverpool, Liverpool, Inglaterra.
- Campos, M.L.A.M. e van den BERG, C.M.G., (1994). Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. *Analytica Chimica Acta*, 284: 481-496.
- Campos, M.L.A.M., Mello, L.C., Zanette, D.R. e Bendo, A. (2001). Construção e otimização de um reator de baixo custo para fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. *Química Nova*, 24(2): 257-261.
- Cheng, J., Chakrabarti, C.L., Back, M.H., Schroeder, W.H., (1994). Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rain water. *Analytica Chimica Acta*, 288: 141 - 156.
- Chester, R., Nimmo, M. e Keyse, S., (1996). The influence of Saharan and middle eastern desert-derived dust on the trace metal composition of Mediterranean aerosols and rainwaters: an overview. In: *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publisher, Holanda, p.253-273.
- Coale, K.H., Johnson, K.S.; Fitzwater, S.E.; Gordon, R.M.; Tanner, S.; Chavez, F.P.; Ferioli, L.; Sakamoto, C.; Rogers, P.; Millero, F.; Steinberg, P.; Nightingale, P.; Cooper, D.; Cochlan, W.P.; Landry, M.R.; Constantinou, J.; Rollwagen G.; Trasvina, A. e Kudela, R., (1996). A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 383: 495-501.
- Coble, P.G., (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51: 325-346.
- Cornell, S., Rendell, A. e Jickells, T. (1995). Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, 376: 243-246.

- Currie, L.A. (1999). Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC recommendations 1995). *Analytica Chimica Acta*, 391: 105 - 126.
- De Souza-Sierra, M.M., Giovanela, M., Donard, O.F.X. e Belin, C., (1996). A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. *Química Nova*, 19 (3): 294-301.
- De Souza-Sierra, M.M., Donard, O.F.X. e Lamotte, M., (1997). Spectral identification and behavior of dissolved organic fluorescent material during estuarine mixing processes. *Marine Chemistry*, 58: 51-58.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Pezoa, A., Riveros M.L. e Flores, A.A., (2000). Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmospheric Environment*, 34: 1167-1179.
- Donat, J. R. e van den Berg, C. M. G. (1992). A new cathodic stripping voltammetry method for determining organic copper complexation in seawater. *Marine Chemistry*, 38: 69-90.
- Durst, R.A., Davison, W. e Koch, W.F., 1994. Recommendations for the eletrometric determination of the pH of atmospheric wet deposition (acid rain). *Pure & Appl Chem.*, 66 (3): 649-658.
- Florence, T. M e Batley, G. E., (1980). Chemical especiation in natural waters. *CRC, Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 9 (3): 219-296.
- Fornaro, A., Isolani, P.C. e Gutz, I.G.R., (1993). Low-cost automated rain collector and its application to the study of wet only deposition in São Paulo (Brazil). *Atmospheric Environment*, 27B(3): 307-312.

- Gélinas, Y., Lucotte, M. e Schmit, J.P., (2000). History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St. Lawrence Valley, Quebec, Canada. *Atmospheric Environment*, 34: 1797-1810.
- Graedel, T.E. e Crutzen, P.J., (1995). *Atmosphere, Climate e Change*. Scientific American Library, New York.
- Halstead, M.J.R., Cunninghame, R.G. e Hunter, K.A., (2000). Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand. *Atmospheric Environment*, 34: 665-676.
- Huang, S., Arimoto, R. e Rahn, K.A., (1996). Changes in atmospheric lead and other pollution elements at Bermuda. *Journal of Geophysical Research*, 101 (D15): 21033-21040.
- Jickells, T.D., (1995). Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Marine Chemistry*, 48: 199-214.
- Kim, G., Scudlark, J.R. e Church, T.M., (2000). Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake and Delaware Bays. *Atmospheric Environment*, 34: 3437-3444.
- Lakowics, J.R., (1983). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, New York, pp.341-381.
- Lee, B.K., Hong, S.H. e Lee, D.S., (2000). Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment*, 34: 563-575.
- Likens, G.E., Edgerton, E.S. e Galloway, J.N., (1983). The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, 35B: 16-24.

- Maring, H.B. e Duce, R.A., (1989). The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater: 2. Copper. *Journal of Geophysics Research*, 94: 1039-1045
- Mayer, L.M., Schick, L.L. e Loder III, T.C., (1999). Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries. *Marine Chemistry*, 64: 171-179.
- Mirlean, N., Vanz, A. e Baisch, P., (2000). Níveis e origem da acidificação das chuvas na região do Rio Grande, RS. *Química Nova*, 23 (5): 590-593.
- Nimmo, M. e Fones, G.R., (1994). Application of adsorptive cathodic stripping voltammetry for the determination of Cu, Cd, Ni and Co in atmospheric samples. *Analytica Chimica Acta.*, 291: 321-328.
- Nimmo, M. e Fones, G.R., (1997). The potencial pool of Co, Ni, Cu, Pb and Cd organic complexing ligands in coastal and urban rain waters. *Atmospheric Environment*, 31 (5): 693-702.
- Odebrecht, C. e Caruso Júnior, F., (1987). Hidrografia e matéria particulada em suspensão na Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil. *Atlântica*, 9 (1): 83-104.
- Rocha, F.R., Silva, J.A.F., Gutz, I.G.R. Lago, C.L., (1999). Avaliação da composição iônica de chuvas da megalópole de São Paulo por eletroforese capilar com detecção oscilométrica. In: 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG.
- Rozan, T.F., Benoit, G., Marsh, H., Chin, Y., (1999). Intercomparison of DPASV and ISE for measurement of Cu complexation characteristics of NOM in freshwater. *Environment Science Technology* (33): 1766-1770.
- Sanusi, A., Wortham, M.M. e Mirabel, P., (1996). Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, 30 (1): 59-71.

- Satsangi, G.S., Lakhani, A., Khare, P., Singh, S.P., Kumari, K.M. e Srivastava, S.S., (1998). Composition of rain water at a semi-arid rural site in India. *Atmospheric Environment*, 32 (21): 3783 - 3793.
- Spokes, L.J., Campos, M.L.A.M. e Jickells, T.D., (1996). The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. *Atmospheric Environment*, 30: 3959-3966.
- Sunda, W. G. e Guillard, R. R. L. (1976). The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *J. Mar. Res.*, 43: 511-529.
- Sunda, W. G. e Ferguson, R. L. (1983). Sensitivity of natural bacteria communities to additions of copper and cupric ion activities: a bioassay of copper complexation in seawater. In: *Trace Metals in Seawater*, Wong et al. (Eds). Nato Conference Series.
- van den Berg, C. M. G. (1982). Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO_2 . I. Theory. *Marine Chemistry*, 11: 307-322.
- van den Berg, C.M.G., (1986). Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic voltammetry of complexes with 8-hydroxyquinoline. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 215: 111-121.
- van den Berg, C.M.G., (1989). Electroanalytical chemistry of sea-water. In: *Chemical Oceanography*, vol.9. (J.P.Riley ed), Academic Press, London, p.198-245.
- van den Berg, C. M. G. e Donat, J. R. (1992). Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows. *Analytica Chimica Acta.*, 257: 281-291.

- Williams, M.R., Fisher, T.R. e Melack, J.M., (1997). Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, 31 (2): 207-217.
- Williams, M.R., Millward G.E., Nimmo, M. e Fones, G., (1998). Fluxes of Cu, Pb and Mn to the North-Eastern Irish Sea: the importance of sedimental and atmospheric inputs. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (5): 366-375.
- Yokoi, K., Tomisaki, T., Koide, T. e van den Berg, C.M.G., (1995). Effective UV photolytic decomposition of organic compounds with a low-pressure mercury lamp as pretreatment for voltammetric analysis of trace metals. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 352: 547-549.