

UM BALANÇO DE MASSAS PARA Pb E Zn NA BAIÁ DE GUANABARA

Sergio de J. Alevato, Simon Arras Acebal, Angela de Luca Rebello

Depto. de Química
Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro, Brasil

(Recebido em 19/12/1980)

As concentrações naturais de elementos metálicos em água do mar são bastante baixas, na maioria dos casos não atingindo décimos de ppb. No caso de Pb e Zn, elementos de alto interesse do ponto de vista ambiental devido à sua ação tóxica, tais níveis naturais são provavelmente de cerca de 1 ppt¹ e 10 ppt², respectivamente. Concentrações assim reduzidas podem ser facilmente alteradas pela atividade humana mais intensificada no presente século. Estima-se³ que presentemente a introdução de Pb nos mares, proveniente do desenvolvimento industrial, já exceda em uma ordem de grandeza aquela consequente do intemperismo.

Devido ao enorme volume dos oceanos, ao seu padrão de circulação vertical lenta e à reatividade química desses elementos, o efeito antropogênico é mais evidente em águas costeiras e de estuários.

Os dados disponíveis na literatura relativos a concentrações de elementos metálicos em águas são bastante discordantes e presentemente vêm sendo questionados em função dos processos de contaminação das amostras desde a etapa da coleta à análise. Patterson⁴ realizou um exaustivo estudo sobre erros de ordens de grandeza associados à análise de Pb, derivados de contaminações provenientes de recipientes de coleta, poeira atmosférica, reagentes e outros. Sabe-se hoje que erros semelhantes são também afetos à análise de muitos outros elementos, como o Zn, Cu, Cd, Ni, Hg, As, etc.

Assim sendo as determinações analíticas de metais em água do mar requerem métodos sensíveis para detecção e técnicas dispendiosas e exaustivas para evitar e controlar possíveis contaminações. Entre os métodos com sensibilidade adequada para a determinação destaca-se a voltametria de redissolução anódica, que permite detecção de unidades de ng/kg sem aplicação de métodos de pré-concentração.

Para estudos de meio ambiente a determinação dos níveis de metais em águas deve ser acompanhada de estudos de especiação, da dinâmica do elemento no ambiente em questão e da transferência do mesmo para outros compartimentos ambientais. Em vista disto o presente trabalho procurou relacionar os dados obtidos para Pb e Zn na baía de Guanabara, com parâmetros relativos à circulação de águas na mesma, para avaliar o seu potencial como fonte destes elementos metálicos para os oceanos.

Amostras de águas de superfície da baía de Guanabara foram tomadas em vários pontos selecionados e que estão registrados na Figura I. Na amostragem foram utilizados frascos de polietileno previamente limpos de acordo com

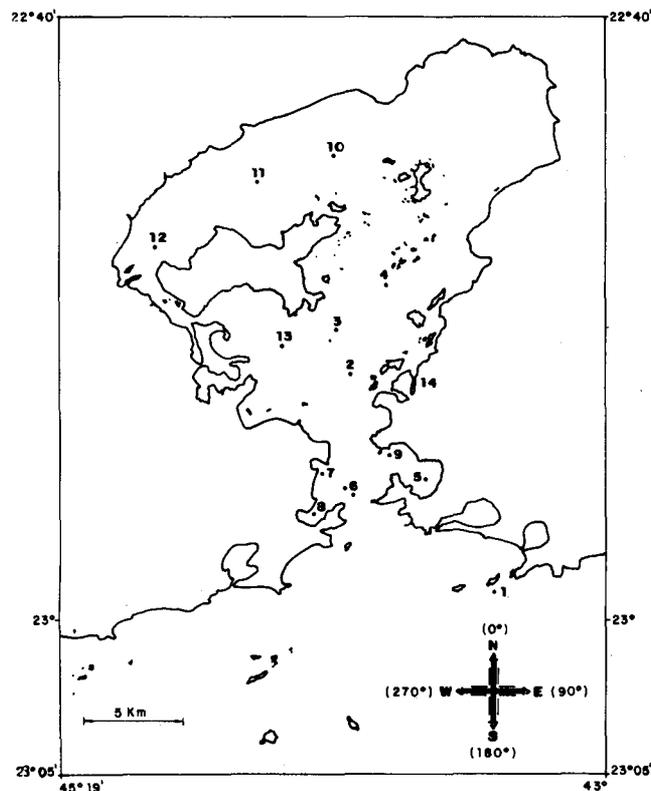


Figura 1

Patterson⁴, mantidos constantemente vedados em sacos de polietileno. As águas foram coletadas com auxílio de um barco inflável ou de uma lancha Fórmula-1, remando-se contra o vento até cerca de 50 metros do ponto onde o motor havia sido desligado.

O único tratamento normalmente aplicado às amostras era a acidulação com ácido clorídrico ou nítrico. Suprapur Merck à pH ~ 2 no próprio frasco de coleta. Testes para verificar liberação total de zinco e chumbo a partir de complexos e particulados foram realizados indicando a eficiência desta acidulação.

As determinações analíticas do Pb e Zn foram realizadas por voltametria de redissolução anódica em rampa linear para o Pb e em pulso diferencial para o Zn. Utilizou-se o polarógrafo PAR.174A nas mediações e como eletrodo de trabalho, o de filme de mercúrio para o Pb e o de gota pendente de mercúrio para o Zn. As otimizações de condi-

ções analíticas, testes de adsorção e discussão dos fenômenos eletroquímicos observados se encontram descritos em outras publicações⁶⁻⁶. A Tabela I mostra os parâmetros ótimos utilizados em todas as determinações em águas da baía de Guanabara e que podem ser aplicados para águas com características semelhantes e altos teores de matéria orgânica. Para identificação das concentrações utilizou-se o método das adições de padrão.

PARÂMETRO	Pb	Zn	
Modo	VDARL*	VDAPD**	VDAPD
Eletrodo de trabalho	EFM	EFM	EGPM
Potencial de pico (ECS)	-0,44/-0,47V	-0,52/-0,56V	-0,997/-0,087V
Velocidade de agitação	430 rpm		780 rpm
Amplitude de modulação	-	25 e 50mV	50mV
Repetição de pulso	-	0,5s	0,5s
Velocidade de varredura	50mV/s	5mV/s	5mV/s
Tempo de eletrodeposição	5-30 min.		2:30-10min
pH	1,4-1,7		4,9
Concentração de Hg	2,2.10 ⁻⁵ - 4,4.10 ⁻⁵ M		-

* Voltmetria de dissolução anódica com varredura linear
 ** Voltmetria de dissolução anódica com pulso diferencial

Tabela I - Parâmetros experimentais utilizados nas análises voltamétricas de Pb e Zn em águas da baía de Guanabara.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

As concentrações de Pb e Zn obtidas nas diversas estações de coleta, juntamente com o desvio padrão observado, encontram-se listadas na Tabela II. Como se pode verificar, dois pontos de concentrações anormalmente altos foram identificados, um próximo ao rio S. João de Meriti e outro próximo a ilha de Mocangué, onde encontram-se fábricas de sardinhas e estaleiros de reparos navais. Os demais resultados são bastante concordantes com aqueles registrados, por exemplo, por Nünberg⁷ e Branica⁸ para o Mar Mediterrâneo e Adriático respectivamente.

Os valores encontrados para a maioria das estações na baía ainda estão situados abaixo do especificado pela EPA (Environmental Protection Agency)⁹ e adotados pela FEEMA, correspondentes a cerca de 0,1 mg/l e 0,05mg Pb/l para água salgada destinada à preservação e propagação de espécies para alimentação humana.

É importante ainda registrar que uma amostragem onde cuidados especiais de ultra-limpeza dos frascos e outros (mãos enluvasadas com polietileno na coleta e no laboratório, ultra-limpeza do material analítico, etc.) não foram tomados, encontram-se concentrações uma ordem de grandeza maiores do que nas amostragens e análises segundo o método de Patterson.

O balanço de massas de saída de Pb e Zn da baía de Guanabara foi realizado com base no efluxo de águas na embocadura da baía.

O efluxo foi calculado através dos dados obtidos em 1973 pela Marinha do Brasil relativos a correntes de marés. Infelizmente estes dados só incluem uma estação de medida dentro da área de interesse, localizada a 22-55.1 sul e 43-09.1 oeste. As medições foram realizadas com correntógrafo, a profundidades de 0, 5, 10 e 15 metros, enquanto a profundidade total da estação é de 17 metros.

A partir desse perfil puntual de taxas e direções de fluxos, calculou-se a taxa de fluxo total através da linha vertical no ponto para cada hora (= frequência das medições de campo) do seguinte modo:

- 1) Definiu-se uma direção de referência, perpendicular à embocadura considerada. Esta direção foi de 340° e resultou ser aquela mais frequente para o fluxo no ponto.
- 2) Em cada vetor de fluxo (diferentes profundidades) somente aquele componente proveniente da direção de 340° foi considerado. Isto foi feito computando-se a diferença angular contra 340° e tomando-se o cosseno da mesma. Deste modo um componente negativo representa o fluxo do oceano para a baía e um componente positivo, o fluxo da baía para o oceano.
- 3) Cada um destes vetores de fluxo foi multiplicado pela parcela apropriada do perfil total no qual ele atuava. Assim as várias contribuições no ponto considerado foram somadas histogramicamente.

As etapas (1), (2) e (3) foram executadas para cada conjunto de observações realizadas a cada hora e para um total de 11 dias de observação.

Após, a média destes 234 dados foi calculada resultando num valor de 0,57 m²/s. as dimensões deste dado provém do produto da velocidade [m/s] pela profundidade [m].

De maneira a obter o fluxo total real de águas através da embocadura da baía, o valor acima foi multiplicado pela largura efetiva, L_{ef}, da embocadura no ponto considerado. Esta largura pode tão somente ser estimada, levando-se em consideração os seguintes pontos:

- A largura geográfica (topográfica) é de cerca de 3000m.
- A profundidade varia entre 9 e 26 m, com uma média razoavelmente estável na porção principal da embocadura, de cerca de 25m.
- Em períodos de fluxo unidirecional (não afetado pela transição de maré) no perfil vertical inteiro encontra-se um padrão de fluxo claramente laminar com perfil parabólico de velocidade. Assim, a fricção a partir do soalho marinho é dominante sobre as influências das margens costeiras.

Estações de Coleta	[Pb]	Desvio Padrão Relativo (%)	[Zn]	Desvio Padrão Relativo (%)
1	0,07	5,7	0,28	11,6
2	0,16	3,7	1,17	6,0
3	0,24	5,0	1,58	77,0
4	0,15	10,0	1,44	7,8
5	0,13	14,6	0,59	3,6
6	0,22	9,1	1,53	2,4
7	0,26	6,9	1,49	3,8
8	0,29	5,2	1,70	3,3
9	0,12	16,7	0,98	10,1
10	0,19	7,4	1,00	5,0
11	0,64	2,9	2,91	1,1
12	5,4	1,5	2,21	5,1
13	0,46	3,7	2,38	5,7
14	0,73	2,7	8,90	2,5

Tabela II - Concentrações de Pb e Zn (ppb) nas águas da superfície da baía de Guanabara.

A partir do exposto acima pode-se estimar uma L_{ef} de 2000m com um intervalo de incerteza de cerca de 500 metros. Isto levou a um efluxo médio de cerca de $1100 \pm 300 \text{ m}^3/\text{s}$.

Sabendo-se que o volume total da baía é de $19,7 \times 10^8 \text{ m}^3$ pode-se estimar em 20 ± 5 dias o tempo de residência médio das águas da baía.

As concentrações de Pb e Zn tomadas para cálculos da taxa de saída desses elementos foram de $0,21 \mu\text{g}/\text{kg}$ e $1,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ respectivamente, referentes à estação de coleta nº 6. As taxas de saída foram obtidas multiplicando-se a vazão de águas acima calculada pelas concentrações, resultando em:

$$T(\text{Zn}) = 142 \text{ kg}/\text{dia} \pm 39 \text{ kg}/\text{dia}$$

$$e \quad T(\text{Pb}) = 20 \text{ kg}/\text{dia} \pm 6 \text{ kg}/\text{dia}$$

Estes dados acima devem ser considerados como uma estimativa, uma vez que as concentrações utilizadas para o cálculo foram medidas apenas nas águas superficiais. É provável que alguns desvios desses valores possam se encontrar em maiores profundidades. Outra incerteza é gerada pela falta de mais dois pontos de medições de correntes na mesma latitude. Estes pontos adicionais, quando disponíveis no futuro, podem melhorar o nível de segurança em relação à manutenção das velocidades em toda a extensão da embocadura e à largura efetiva.

¹C. Patterson, e M. Burnett – Analysis of Natural and Industrial Lead in Marine Ecosystems. Proceedings of an International Experts Discussion on Lead: Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment. M. Branica (ed.), Pergamon Press England, 1978.

²K. W. Bruland, G. A. Kanauer, and J. H. Martin – Zinc in North – East Pacific Water, Nature, 271, 741-748, 1978.

³C. Patterson, D. Settle, B. Schaule e M. Burnett – Transport of Pollutant Lead to the Oceans and Within Ocean Ecosystems. Marine Pollutant Transfer, H. L. Windor e R. A. Duce editors, Lexington Books, Toronto, 1976.

⁴C. Patterson, D. Settle – The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extend and sources of industrial lead contamination. National Bureau of Standars Special Publication, "Acuracy in Trace Analysis", (1978).

⁵S. J. Alevado – Determinação de zinco em algumas amostras da água do mar da baía de Guanabara por Voltametria de dissolução anódica com pulso diferencial com EGPM. – Tese de Mestrado, PUC/RJ, 1980.

⁶S. R. Arras – Otimização do Método de Voltametria de Dissolução anódica para Determinação de Pb em água do mar e aplicação deste método à análise de algumas amostras da baía de Guanabara – Tese de Mestrado – PUC/RJ – 1980.

⁷W. Nürnberg – Dados apresentados no VI Symposium on the Chemistry of the Mediterranean sea, Rovinj, 1980.

⁸M. Branica – Dados apresentados no VI Symposium on the Chemistry of the Mediterranean sea, Rovinj, 1980.

⁹FEEMA – Manual do Meio Ambiente, SLAP: Manual de procedimentos, normas, legislação – FEEMA, Rio de Janeiro, 1979.

ARTIGO

GEOQUÍMICA ORGÂNICA APLICADA

Jari N. Cardoso e Irene T. Gabardo

*Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ. – Brasil*

(Recebido em 02/04/81)

Introdução:

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica da crosta terrestre (geoquímica orgânica) é fato relativamente recente, tendo experimentado grande aceleração nos últimos 20 anos, notadamente em conseqüência do notável desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais que vieram permitir a caracterização, em micro-quantidades, de misturas orgânicas de grande complexidade. Historicamente, seus primeiros resultados foram a caracterização de porfirinas fósseis por Treibs^{1,2}, evidenciando que complexas estruturas orgânicas poderiam sobreviver milhões de anos incorporadas a rochas e sedimentos. Mais recentemente, o isolamento de oxi-alobetul-2-eno (I)* de duas amostras de óleo cru^{3,4} representou importante etapa na aceitação generalizada de uma origem biológica para o petróleo. Tais êxitos preliminares conduziram esta nova ciência ao exame de rochas e sedimentos de elevada idade, na tentativa de estabelecer a evolução de estruturas biológicas e, conseqüentemente, as próprias origens da vida em nosso planeta⁵. Assim, a identificação de pristano (III) e fitano (IV) (provavelmente originários da estrutura do fitol (V), presente, esterificado, na estrutura da clorofila) em diversos xistos e estromatolitos do Pré-Cambriano, foi interpretada como evidência de atividade fotossintética há pelo menos 3×10^9 anos⁵.

* Provável produto de transformação de betulina (II), triterpeno de ocorrência comum em plantas.