

ANDRÉ RUAN FELÍCIO

**VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS DE FERRO E MANGANÊS NA
ÁGUA DO MAR EM RELAÇÃO AO REGIME DE MARÉS.**

Pontal do Paraná

Junho de 2015

ANDRÉ RUAN FELÍCIO

**VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS DE FERRO E MANGANÊS NA
ÁGUA DO MAR EM RELAÇÃO AO REGIME DE MARÉS.**

Monografia apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial à conclusão do curso superior de Tecnologia em Aquicultura, Setor de Ciências da Terra, Centro de Estudos do Mar, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ubiratã de Assis
Teixeira da Silva

3
2015 - 05

Pontal do Paraná
Junho de 2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SIBI - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar

F314v Felício, André Ruan
Variação das concentrações de íons de ferro e manganês na água do mar em relação ao regime de marés. / André Ruan Felício. – Pontal do Paraná, 2015.
42 f.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. Ubiratã de Assis Teixeira da Silva.

Monografia (graduação) – Curso Tecnólogo em Aquicultura, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Oceanografia química. 2. Água marinha. 3. Cunha salina. I. Título. II. Silva, Ubiratã de Assis Teixeira da. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.4601



CURSO TECNOLOGIA EM AQUICULTURA

Centro de Estudos do Mar

Setor de Ciências da Terra

Universidade Federal do Paraná

Avn. Beira-mar, s/nº - Pontal do Sul - Pontal do Paraná - Paraná - Brasil

CEP 83255-000 - Cx. Postal 50002

Tel. +55 (41) 3511 8644

E-mail : aquicultura@ufpr.br

TERMO DE APROVAÇÃO

André Ruan Felicio

VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÍONS DE FERRO E MANGANÊS NA ÁGUA DO MAR EM RELAÇÃO AO REGIME DE MARÉS

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para a obtenção do grau de Tecnólogo em Aquicultura, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Dr. Ubiratã Assis Teixeira da Silva (UFPR)

Dedico este trabalho à memória do meu pai, João Antônio Felício, que de certa forma foi o responsável pelo meu gosto por organismos aquáticos, pois me incentivou e apoiou até quando pôde para que eu fosse em frente e concluísse este curso.

Também dedico à minha mãe, Maria Roseli Schneider, que igualmente incentivou e apoiou as minhas escolhas, mesmo quando decidi por fazer um curso em outra cidade. Mulher guerreira, batalhadora, dedicada que só me deu bons exemplos sobre tudo na vida, a qual eu tenho orgulho de me espelhar para ser uma pessoa melhor a cada dia. Mãe eu te amo!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela conquista deste objetivo. Agradeço também a toda minha família, em especial minha mãe, que me apoiou e esteve ao meu lado mesmo em momentos de dificuldades, durante todo o tempo para que eu pudesse estudar e concluir este curso superior.

Ao meu professor, orientador e amigo Dr. Ubiratã, eu agradeço muito a tudo o que fez e faz por mim tanto na vida acadêmica quanto na vida pessoal.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Jorge de Freitas Mendes e Maicon de Lara Machado por toda a ajuda com as coletas, análise das amostras e parceria nos afazeres do dia a dia no laboratório.

Por ultimo, porém não menos importante agradeço aos vigias noturnos do CAMAR, Osmar Marcante Antunes de Lima e Sérgio Ronaldo Pontes Pasquali pela ajuda com as coletas nos horários da madrugada.

Sem todos vocês esse trabalho não seria possível. Muito obrigado!

"Aprenda como se fosse viver para sempre. Viva como se fosse morrer amanhã."

(Mahatma Gandhi)

"Escolhe um trabalho de que gostes, e não terás de trabalhar nem um dia de tua vida."

(Confúcio)

"A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez".

(George Bernard Shaw)

RESUMO

A água marinha coletada pelo Centro de Aquicultura Marinha e Repovoamento (CAMAR), quando tratada com hipoclorito de sódio, desenvolvia uma coloração escura, que afetava a tubulação, os equipamentos de reservação e de desinfecção por ultravioleta. Foi formulada a hipótese de que este fenômeno estivesse ocorrendo devido à reação do hipoclorito de sódio aos íons de ferro coletados pela ponteira do sistema de captação a partir das águas subterrâneas. Como o efeito se comportava de forma intermitente, foi elaborada uma hipótese associada, em que as concentrações destes íons pudessem variar em decorrência das variações da cunha salina onde a ponteira está instalada. Como o ferro e o manganês são metais de comportamento muito semelhantes na natureza, estes dois metais foram incluídos na análise. O objetivo deste trabalho foi identificar se eram estes elementos que estavam causando o fenômeno de coloração da água do mar e correlacionar as variações das concentrações destes íons com as variações de maré, a fim de estabelecer possíveis formas de contornar o problema de tingimento através da captação de água em momentos favoráveis de maré. Foram realizadas coletas de água proveniente do mar, bem como de um poço instalado na beira da praia. Foi definida uma grade amostral que abrangeu diferentes alturas de maré, em momentos de fases lunares distintos, tanto no inverno quanto no verão. As análises foram realizadas no laboratório do próprio CAMAR. Os resultados demonstraram que a concentração de íons de ferro na água coletada pela ponteira foi negligenciável em todos os momentos enquanto que a concentração média de íons de manganês foi de 1,57 mg/L, nunca abaixo de 1,0 nem acima de 2,14 mg/l. Nas coletas realizadas no poço, a concentração média de íons de ferro foi de 0,11 mg/L, enquanto a de manganês foi praticamente nula. Não foi encontrada nenhuma correlação entre as concentrações destes íons metálicos com as variações na altura do nível do mar, provocado pelas marés. Não houve diferenças significativas nas concentrações de manganês coletadas entre o inverno e o verão. Apesar de que, diferenças significativas foram detectadas entre as fases lunares, não foi percebido um padrão que pudesse ser explicado pelas diferenças entre os fluxos hidrodinâmicos característicos das marés de sizígia e quadratura. Os resultados sugerem que a presença do manganês foi constante e proveniente do mar, seja a partir do solo ou da coluna d'água. Em função destas informações, percebeu-se que a coleta do manganês junto com a água captada era inevitável, devendo, portanto, ser removido da água antes de sua utilização no CAM

ABSTRACT

The seawater collected by the Marine Aquaculture Center & Resettlement (CAMAR) when treated with sodium hypochlorite, developed a dark color. The water in turn stained all the pipes, the water reservoirs wall and the ultraviolet disinfection equipment. It was formulated an hypothesis in that this phenomenon could be occurring due the reaction between sodium hypochlorite and the ionized iron ions, collected together with an undetermined amount of groundwater. Since the effect behaved intermittently, it was offered a hypothetical explanation in which the tidal variations in the salt wedge at the place where the tip of the inlet pipe was installed cyclic altered the concentration of metallic ions. Since iron and manganese have a very similar behavior in nature, the two metals ions were included in the analysis. The objective of this study was to identify the elements causing the coloring phenomenon of seawater and correlate the concentrations of these ions with the tidal variations in order to establish possible ways to work around the problem, like avoiding the collection of ocean water during unfavorable times of the tide cycle. Water samples were taken from the sea through the pipe and from a well installed in the beach, in the side of the pump station. A sampling grid was set covering different tide heights and different lunar phases times, both in winter and in summer. Analyses were performed at the premises of CAMAR. The results showed that the concentration of iron ions in the water collected by the inlet pipe was negligible at all times while the concentration of manganese ions was never below 1.0, averaging 1.57 mg / L. In the samples taken from the well, in the other hand, the average concentration of iron ions was 0.11 mg / L, while manganese was nearly null at all times. No correlation between the concentrations of these metal ions and the variations in the height of sea level caused by tides was found. There were no significant differences in manganese concentrations collected between winter and summer. The results suggest that the presence of manganese in the inlet water, either from the ground or in the water column has been fairly constant. Because of that, its collection could not be avoided by chosing apropiated times during the tide cycle. This information implied that ions would have to be removed from the water prior to use in CAMAR. An oxidation-based system, flocculation and precipitation, filtration and then was developed, installed and has proven very effective.

Keywords: Iron. Manganese. Seawater. Salt Wedge. Íons.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - O CAMAR está situado em um ponto equidistante entre as principais baías paranaenses. 4
- Figura 2 - Vista lateral do Centro de Aquicultura Marinha e Repovoamento (CAMAR). 5
- Figura 3 - (a) Instalação da tubulação de recalque das bombas ao laboratório; (b) Escavação e locação da casa de bombas de concreto na areia da praia junto ao posto do corpo de bombeiros. 6
- Figura 4 - Escavação da vala e instalação dos tubos de coleta de água marinha. A ponteira filtrante permite a sucção da água ao mesmo tempo em que impede a entrada da areia (a) Ponteiras que foram instaladas; (b) vala com as tubulações sendo instaladas. 6
- Figura 5 - Visão geral do sistema de captação com as coordenadas dos pontos de coleta. (a) coletas de água do poço; (b) coletas de água do mar. 7
- Figura 6 - Corte em perfil mostrando a profundidade de cada uma das estruturas instaladas na praia. 7
- Figura 7 - A água coletada tem excelente aparência e não apresenta significativas quantidades de particulados sólidos. 8
- Figura 8 - Água em tratamento no CAMAR com coloração escura adquirida após adição de NaClO. 8
- Figura 9 - Esquema dos momentos de coleta em relação à movimentação de maré de sizígia. As coletas nos momentos de maré intermediária não foram realizadas em luas de quadratura. 9
- Figura 10 - Ponto de chegada da água do mar ao CAMAR e as cisternas de tratamento e armazenamento da mesma. No detalhe: Registros que ficam ao lado das cisternas, aonde eram feitas as coletas da água do mar para os testes. 12
- Figura 11 - Sequência de instalação do poço na praia para coleta de água do lençol freático. (a) e (b) Colocação do tubo de 100 mm com ajuda de jatos de água para enterrá-lo; (c) Colocação de pedra brita dentro do tubo enterrado; (d) Tubo de 75 mm com elemento 13
- Figura 12 - Equipamentos utilizados para aferições dos parâmetros físicos das amostras. A) Oxímetro; Refratômetro; Termometro; e pHmetro. B) Turbidímetro. 14
- Figura 13 - Kits utilizados para aferição dos parâmetros químicos das amostras. A) kit de amônia. B) kit de ferro. C) kit de manganês. D) aparelho de fotolorímetro utilizado para as leituras das amostras.

Figura 16 - Série de campanhas de inverno - 2014. Acima, As linhas representando as curvas de maré. Nas linhas, os pontos representando o momento da coleta. Abaixo, o horário das coletas, o número da coleta para cada campanha, a data, a lua e, por último, o número da campanha. Ao lado os valores da altura de maré. 18

Figura 17 - Série de campanhas de verão. Acima, As linhas representando as curvas de maré. Nas linhas, os pontos representando o momento da coleta. Abaixo, o horário das coletas, o número da coleta para cada campanha, a data, a lua e, por último, o número da campanha, ao lado os valores da altura de maré. 20

Figura 18 - Acima, a representação gráfica da cunha salina existente na interface entre a água marinha e água do lençol freático. Em baixo, o posicionamento da ponteira do CAMAR. 23

Figura 19 - Correlação de todos os dados de Manganês com alturas de maré. 24

Figura 20 - Correlação entre a altura das marés, em metros, e o índice de turbidez para o poço, dado em NTU para a campanha de lua cheia numero 6. Regressão linear ($R^2 = 0,530$). 26

Figura 21 - Resultados médios para pH da água coletada na ponteira e no poço. Mann-Whitney ($p < 0,05$). 27

Figura 22 - Alcalinidade total da água coletada na ponteira e no poço. Mann-Whitney ($p < 0,05$). 28

Figura 23 - Comparação entre as concentrações de Manganês e Ferro mensurados na água da ponteira e no poço. Anova unifatorial ($p > 0,05$). 28

Figura 31 - Concentrações de oxigênio dissolvido mensuradas no poço. As letras agrupam dados significativamente semelhantes. Anova unifatorial ($p < 0,05$). 34

Figura 32 - Procedimento de aeração da água coletada do mar nas cisternas de tratamento antes de serem utilizadas no CAMAR. (a) Sem a injeção de ar; (b), (c) e (d) Etapas do desenvolvimento do processo de injeção de ar. 37

Figura 33 - Demonstração do sistema de aeração da água coletada pelas ponteiras do CAMAR. (a) Espuma, com material orgânico e metais complexados flocculados, que se forma com a forte aeração da água; (b) Sistema de "Nozzle" desenvolvido e montado no CAMAR; (c) Visão interna do "Nozzle". 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grade amostral proposta para a execução do experimento. (*) coleta interrompida.	10
Tabela 2 – Data, horário e maré de cada coleta.	11
Tabela 3. Resultados das análises realizadas a partir das coletas do inverno. (LN) lua Nova; (CS) Lua Crescente (LC); Lua Cheia; (MG) Lua Minguante; (*) não feito.	19
Tabela 4 - Resultados das análises realizadas à partir das coletas do verão. (LN) lua Nova; (CS) Lua Crescente (LC); Lua Cheia; (MG) Lua Minguante; (*) não feito.	21
Tabela 5. Resultados das análises realizadas a partir das coletas no poço. (LN) lua Nova; (CS) Lua Crescente (LC); Lua Cheia; (MG) Lua Minguante; (*) não feito.	25

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E UNIDADES.

‰ - Salinidade
% - Porcentagem
°C - Graus Celsius
® - Marca registrada
µg/l – Microgramas por litro
AP – Alcalinidade Parcial
AT – Alcalinidade Total
CAMAR – Centro de Aquicultura Marinha e Repovoamento
CEP – Complexo Estuarino de Paranaguá
CV - Cavalos
cm - Centímetro
Fe - Ferro
g – Grama
HNO³ - Ácido Nítrico
NaClO – Hipoclorito de Sódio
Km/s – Quilômetros por Segundo
L - Litro
LPM – Linha de Preamar Média
m/s – Metros por Segundo
min - Minuto
ml - Mililitro
mm – Milímetro
mg - Miligrama
Mn – Manganês
NH³ - Amônia
OD – Oxigênio Dissolvido
pH – Potencial Hidrogeniônico
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PVC - Policloreto de vinila
ppm – Partes por Milhão
SPU – Secretaria do Patrimônio da União
TB – Turbidez
UFPR – Universidade Federal do Paraná
UPS – Unidade Padrão de Salinidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. MATERIAL E MÉTODOS	4
3.1. Local do experimento	4
3.1.1. Caracterização do local:	4
3.2. Coletas	9
3.2.1. Do mar:	12
3.2.2. Do poço:	13
3.3. Processamento das amostras	14
3.4. Procedimento de análise	16
3.5. Tratamento estatístico	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1. Água da ponteira	18
4.2. Água do poço	24
4.3. Ponteira X Poço	27
4.4. Ponteira - Inverno X Verão	29
4.5. Comparação entre luas	32
4.6. Remoção de Íons metálicos da Água	35
5. CONCLUSÕES	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

1. INTRODUÇÃO

O Centro de Aquicultura Marinha e Repovoamento (CAMAR) é um laboratório de produção e propagação de formas larvais de organismos

filtros de 25 micrômetros para reservatórios elevados dentro do laboratório, de onde era distribuída para uso através da gravidade.

No

lençol freático cria uma cunha salina, que é fortemente influenciada pelo regime de marés (Barlow, 2003).

Considerando as informações acima, foi proposta a hipótese de que a coloração indesejável da água coletada no CAMAR e consequente tingimento de tubulações e equipamentos, seria resultado da reação do hipoclorito de sódio com íons metálicos de ferro e/ou manganês advindos da água do lençol freático e que a intermitência da sua presença na água coletada está correlacionada com a variação da cunha salina em resposta aos movimentos de maré.

O objetivo deste trabalho foi testar esta hipótese e, a partir dos resultados, evitar a captação desta água nos períodos em que os níveis de concentração destes íons metálicos forem mais elevados ou buscar alternativas para eliminar estes elementos da água que acabam se tornando um problema recorrente no cotidiano do CAMAR.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho fica estipulado em entender como as variáveis químico-físicas da água marinha coletada pelo CAMAR variam em relação ao regime de marés, levando em consideração os diferentes estágios lunares, afim de tentar resolver ou contornar os problemas da realidade deste laboratório, decorrentes da água afluyente.

2.2. Objetivos Específicos

- Monitorar a variação na concentração de compostos químicos, como ferro, manganês, alcalinidade e amônia, bem como as características físicas de salinidade, pH, temperatura, oxigênio dissolvido e turbidez na água do mar coletada pelo sistema de captação assim como da água subterrânea, próxima do local de captação;
- Tentar estabelecer um índice de correlação entre os dados físico-químicos coletados com o regime de marés;
- Sugerir possíveis alternativas de se evitar ou corrigir o problema.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1

O verão é a estação mais chuvosa com precipitações, em 24 horas, de cerca de 100 mm, podendo chegar a 400 mm (Angulo, 1992). Os dados obtidos entre 1983-86 em Pontal do Sul indic

Por uma determinação da Secretaria do Patrimônio da União - SPU/PR, para evitar a instalação de novas edificações na linha da costa, sobre a área de restinga, a

Os tubos adentram cerca de 30 metros em direção ao mar, a partir da linha de preamar-m



3.2. Coletas

Foram

lado da casa de bombas. Ao todo, também foram realizadas 24 coletas para a água do poço, oito

Na tabela 2 é possível observar os dados detalhados de datas, horários e alturas de maré em cada uma das coletas de todas as campanhas realizadas.

Tabela 2 – Data, horário e maré de cada coleta.

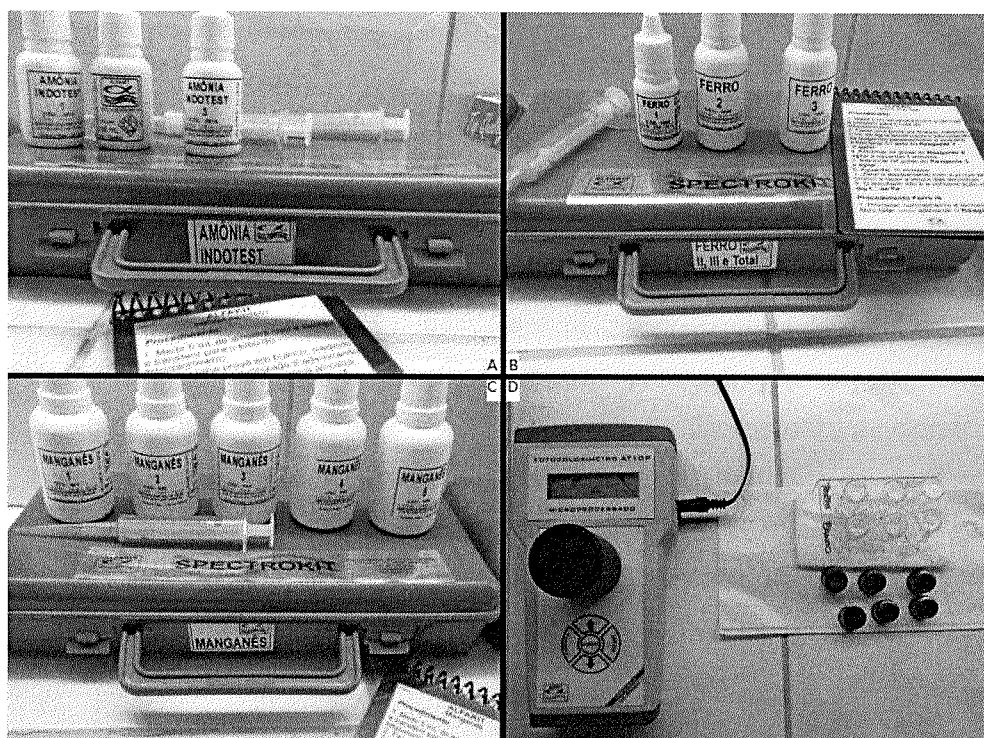
Campanha	Lua	Data	Coleta	Horário	Maré
1	Nova	Sab 26/07/14	1	15:13	1,5
			2	18:00	0,9
			3	20:47	0,3
			4	00:00	0,8
			5	02:54	1,4
			6	05:40	0,7
			7	08:30	0,1
2	Quarto Crescente	Dom 27/07/14	8	12:10	0,8
			1	07:28	1,1
		Dom 03/08/14	2	11:56	0,6
			3	20:	

		3	21:09	1,1

3.2.2. Do poço:

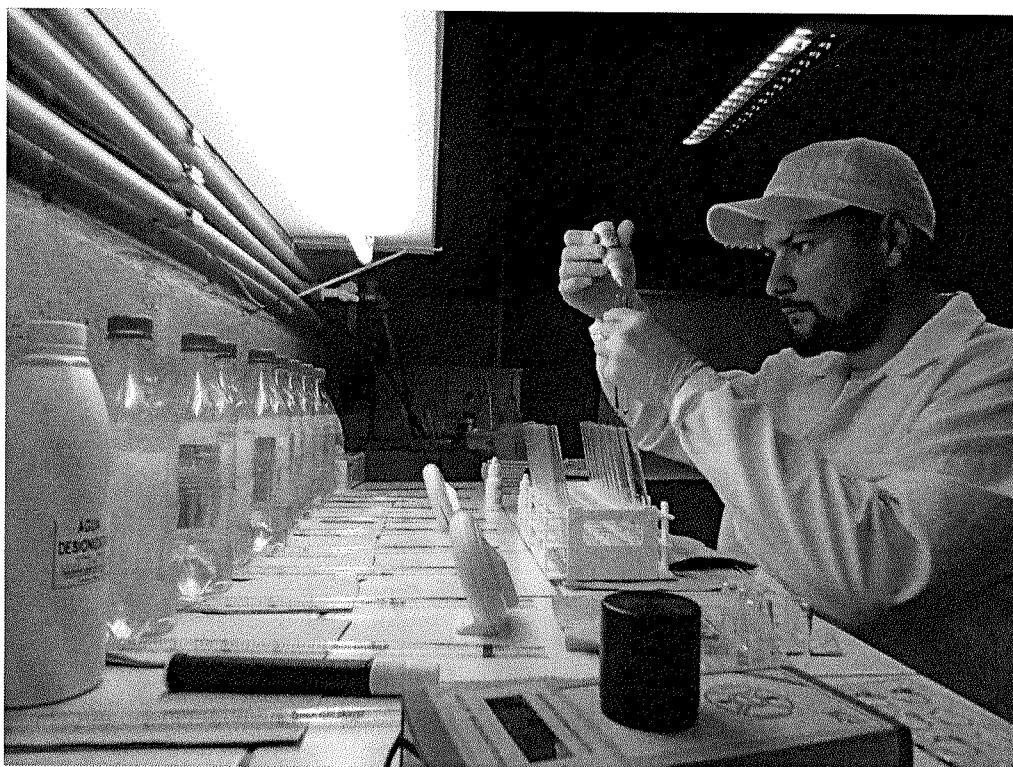
As coletas do poço só tiveram início a partir da campanha de número

A água do poço era coletada através de um tubo de PVC soldável, de 32 mm de



3.4. Procedimento de análise

Para a medi



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

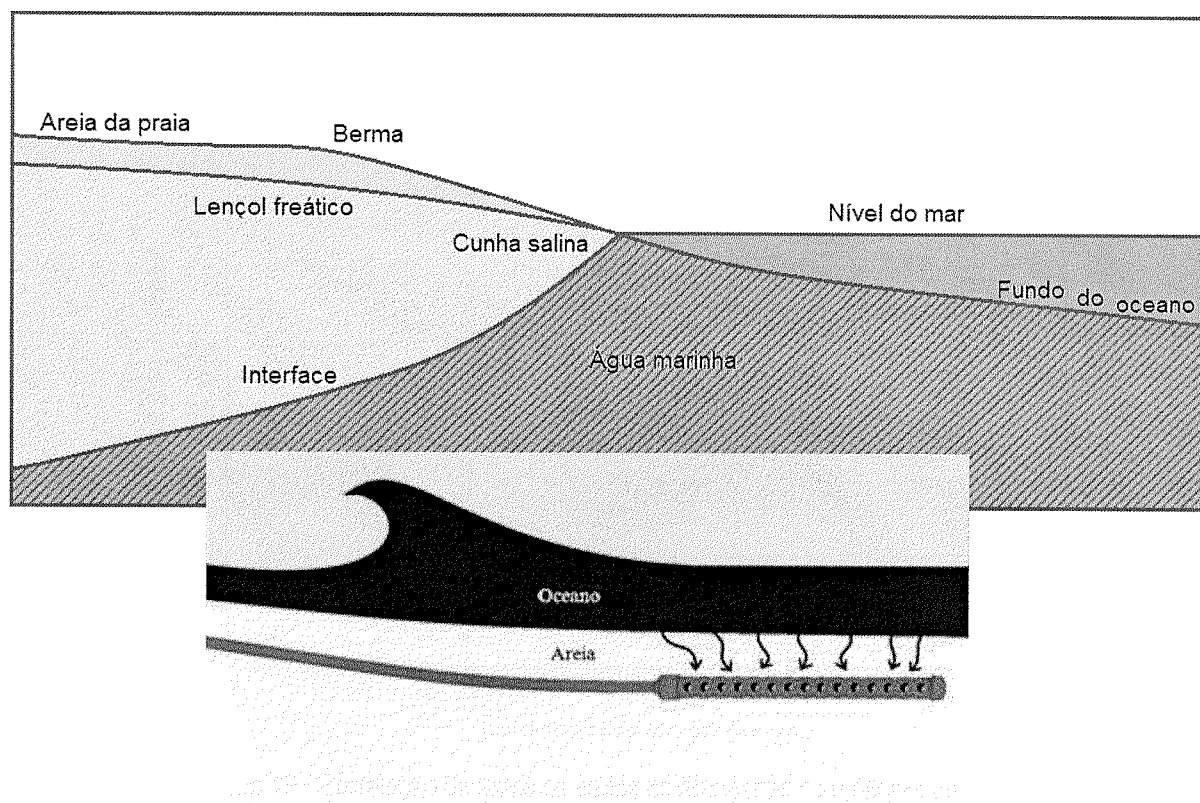
4.1. Água

Tabela 3. Resultados das análises realizadas a partir das coletas do inverno. (LN) lua Nova; (CS) Lua Crescente (LC); Lua Cheia; (MG) Lua Minguante; (*) não feito.

As curvas de altura de maré obtidas para a segunda série de campanhas de coleta, realizadas durante o verão de 2015 (Janeiro e Fevereiro) são apresentadas no gráfico abaixo.

Tabela 4 - Resultados das análises realizadas à partir das coletas do verão. (LN) lua Nova; (CS) Lua Crescente (LC); Lua Cheia; (MG) Lua Mingu

A primeira constatação resultante da simples tabulação dos resultados é que as concentrações de ferro total



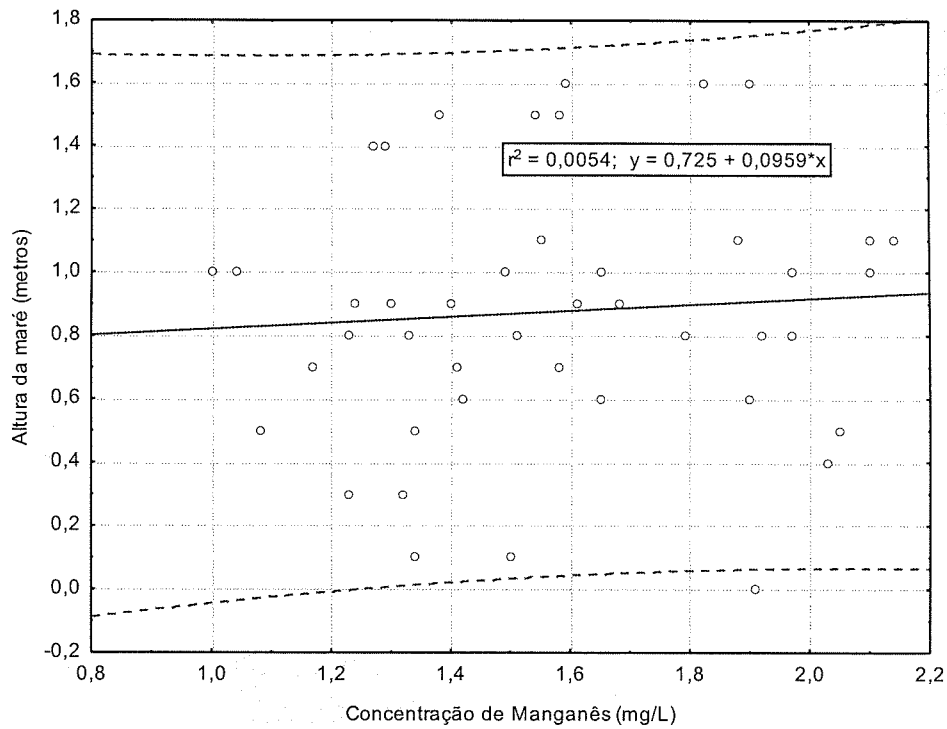


Tabela 5. Resultados das análises realizadas a partir das coletas no poço. (LN) lua Nova; (CS) Lua Crescente (LC); Lua Cheia; (MG) Lua Mingu

Mais uma vez, a análise dos resultados da tabela chama a atenção para o fato de que, no po

4.3. Ponteira X Poço

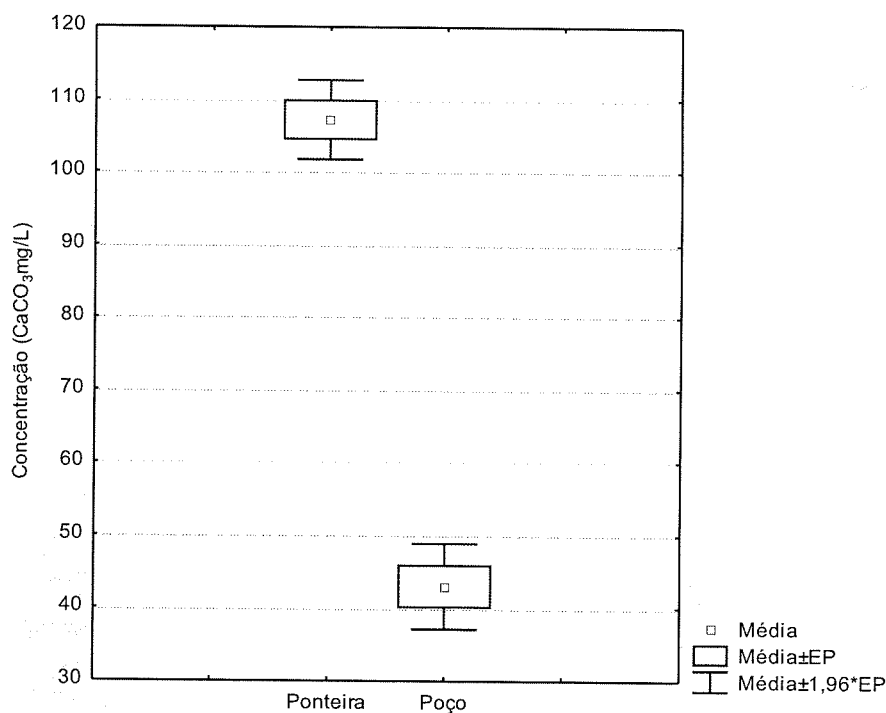
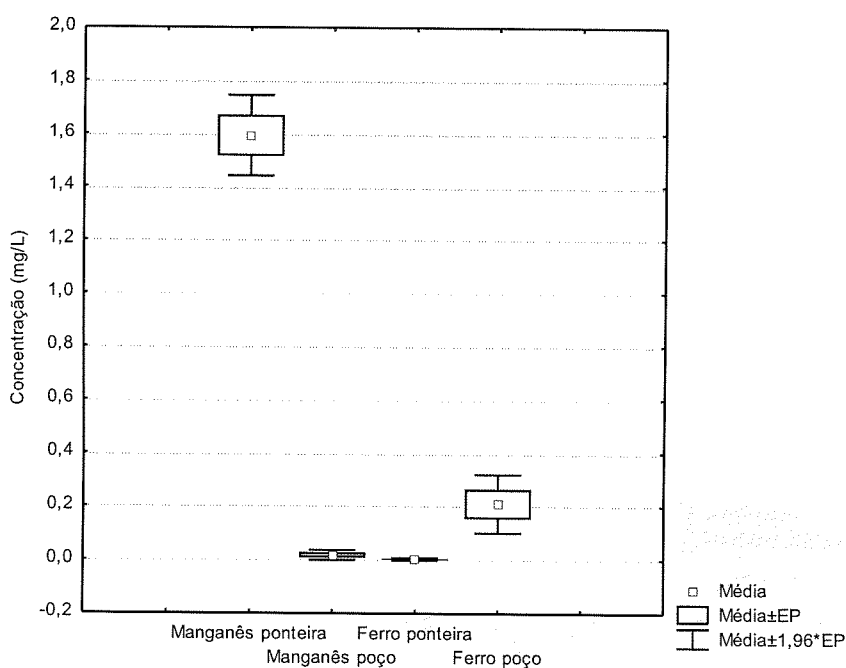


Figura 22 - Alcalinidade total da água coletada na ponteira e no poço. Mann-Whitney ($p < 0,05$).

O principal resultado da comparação estatística entre os dados coletados da ponteira e do poço são as diferenças nas concentrações de ferro e manganês. A análise estatística demonstra que a concentração de ferro foi significativamente maior no poço em comparação à ponteira e a concentração de manganês, por sua vez, foi significativamente maior na ponteira que no poço (figura 23).



Os resultados demonstram que a presença de manganês na água da ponteira tem origem marinha, por isso não é encontrada em

A salinidade durante o inverno ($31,43 \pm 0,7464$) foi significativamente mais alta que

Conforme se pode ver no gráfico da figura 27, foi encontrada uma diferença significativa na alcalinidade ($112,16 \pm 4,041$ no inverno e $106,66 \pm 3,339$ no verão).

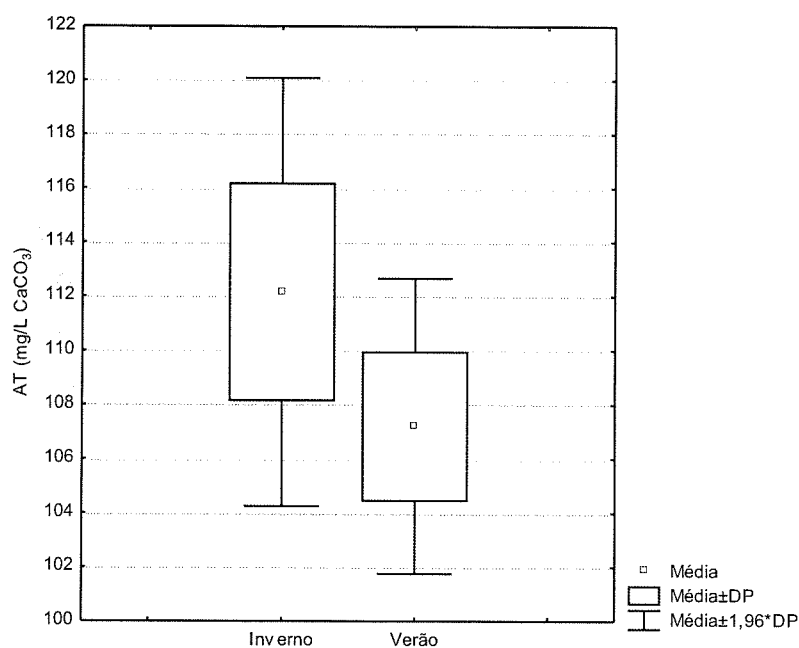
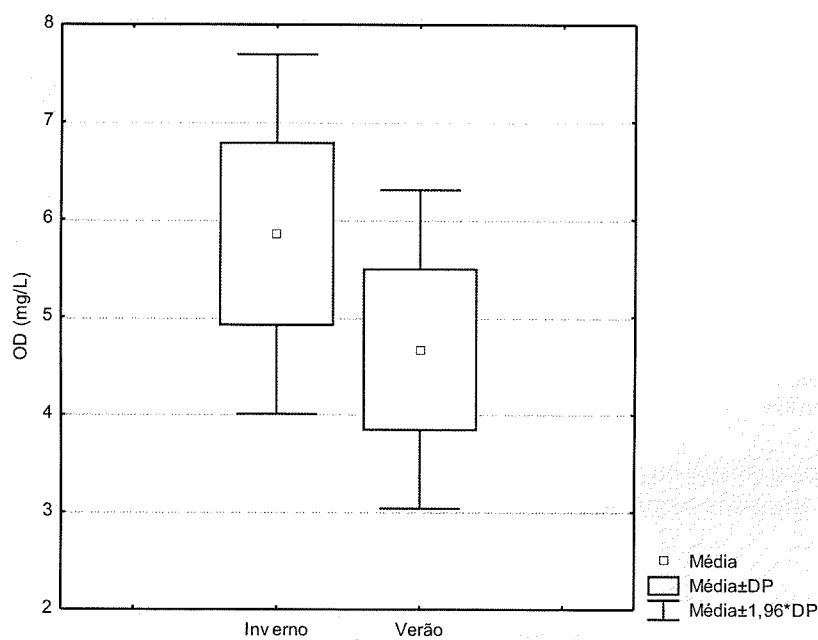


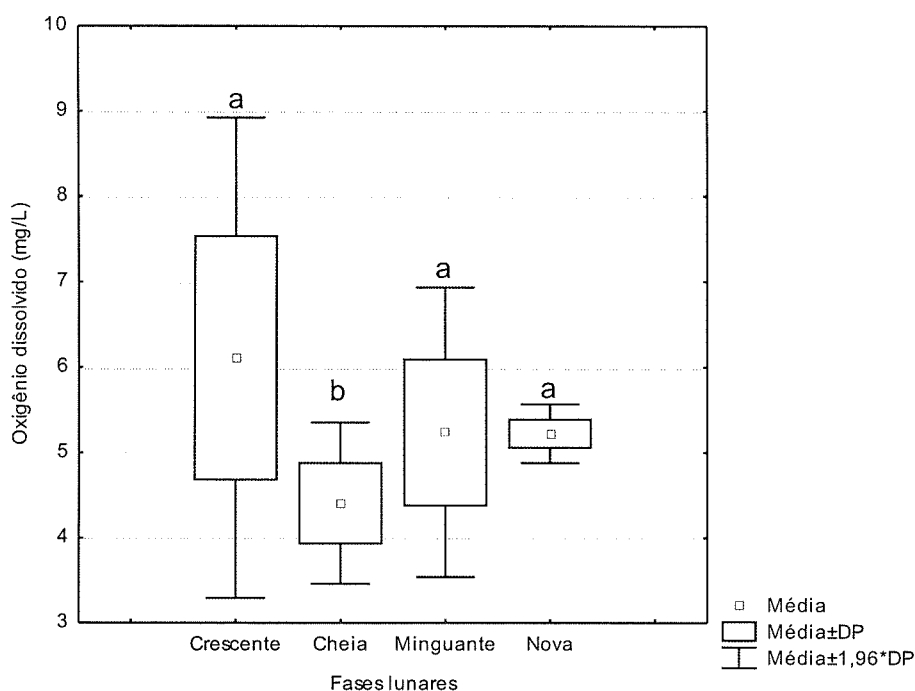
Figura 27 - Variação de alcalinidade total, em mg/l de CaCO_3 , da água coletada pela ponteira entre o inverno e verão. Mann-Whitney ($p < 0,05$).

Como apresentado no gráfico da figura 28, os dados relacionados à concentração de oxigênio dissolvido variaram significativamente ($5,85 \text{ mg/L}$, $\sigma 0,9410$ e $5,64 \text{ mg/L}$, $\sigma 1,665$) entre as coletas de inverno e verão.



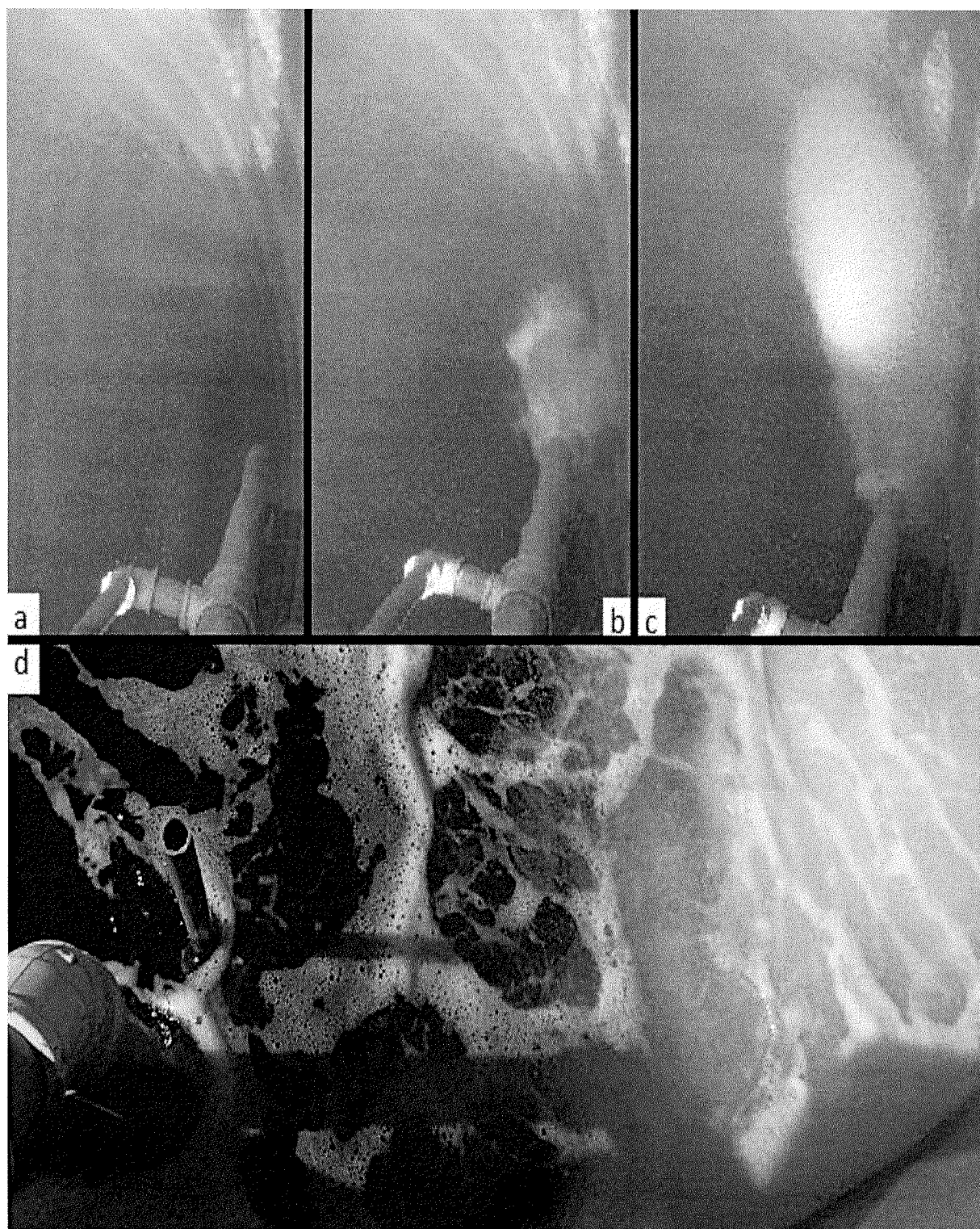
Por fim, os dados obtidos para a amônia mostram que esta variável não apresentou variação significativa entre o inverno e o verão

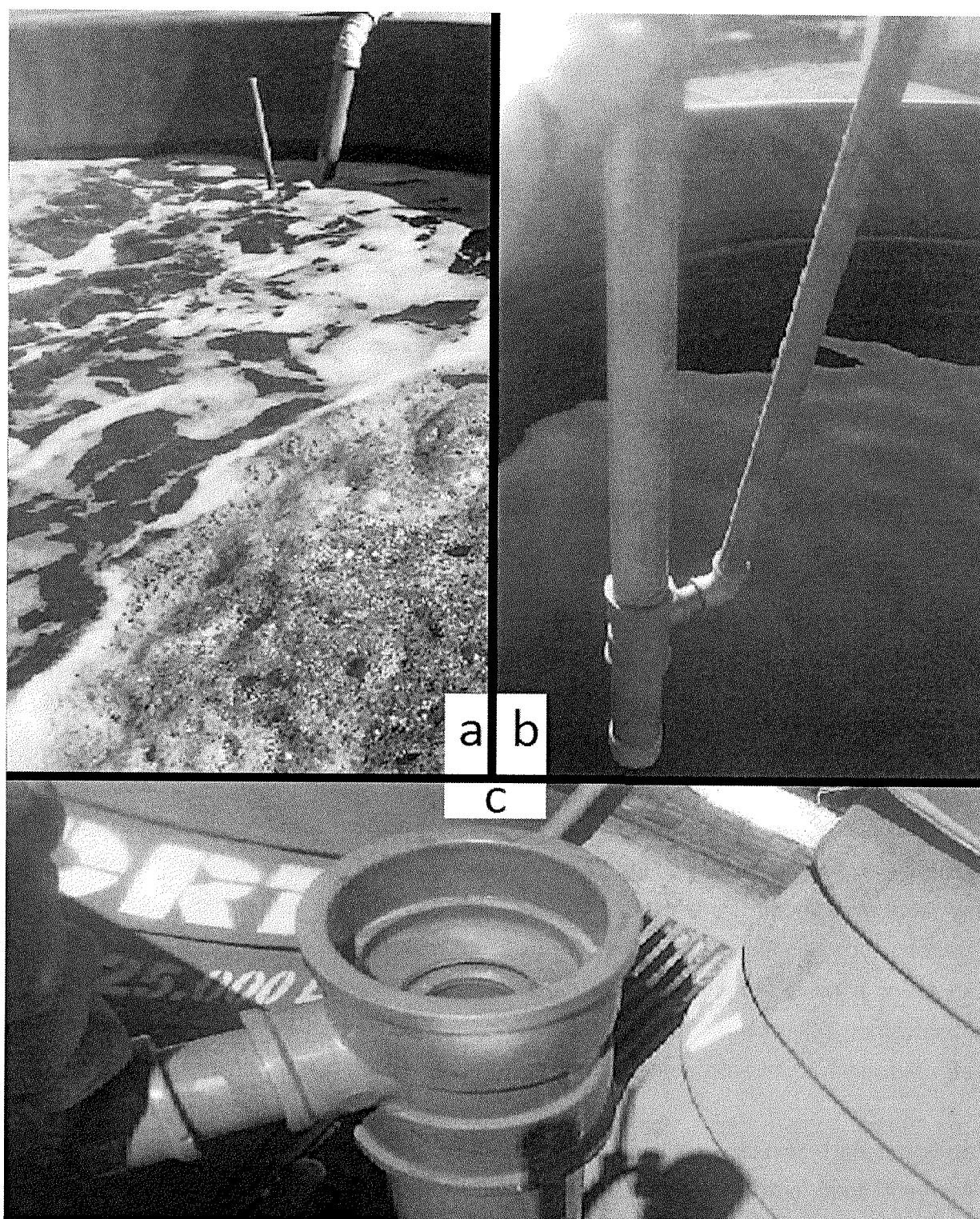
para comparar a sua variação em relação às fases lunares de sizígia e de quadratura, os dados das diferentes esta



Quase que a totalidade dos depósitos mais importantes de manganês podem ser classificados em dois tipos: depósitos de sedimentação marinha ou depósitos secundários de enriquecimento residual (Sampaio *et al.*

reagia com os íons de manganês, formando cloreto de manganês ($Mn(ClO)_2$) que, além





5. CONCLUSÕES

Os problemas decorrentes

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGULO

- LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. 2000. **The subtropical est**

PORTOBRAS - EMPRESA DE PORTOS DO BRASIL S.A. 1988. **Relatório de apresentação das medições meteorológicas observadas em Pontal do Sul, Paranaguá-PR, período set.**