

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SHEISA FIN DANTAS SIERPINSKI

COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DO FERRO NO COMPLEXO ESTUARINO  
DE PARANAGUÁ

CURITIBA

2020

SHEISA FIN DANTAS SIERPINSKI

COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DO FERRO NO COMPLEXO ESTUARINO  
DE PARANAGUÁ

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2020

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sierpinski, Sheisa Fin Dantas

Comportamento biogeoquímico do ferro no complexo estuarino de  
Paranaguá / Sheisa Fin Dantas Sierpinski. – Curitiba, 2020.

1 recurso on-line : PDF.

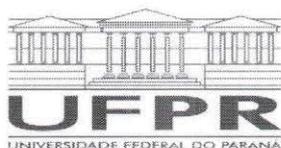
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências  
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Marco Tadeu Grassi

Coorientador:

1. Ferro. 2. Voltametria. 3. Estuários. I. Universidade Federal do Paraná.  
II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Grassi, Marco Tadeu. IV .  
Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SHEISA FIN DANTAS SIERPINSKI** intitulada: **Comportamento biogeoquímico do ferro no Complexo Estuarino de Paranaguá**, sob orientação do Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Janeiro de 2020.

MARCO TADEU GRASSI  
Presidente da Banca Examinadora

FREDERICO LUIS FELIPE SOARES  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

VANESSA EGÉA DOS ANJOS  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

GLÁUCIA PANTANO  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Dedico este trabalho à minha família, às pessoas que amo e a todos os pesquisadores que fazem das tripas, coração.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ângela e Adhemar, meu irmão Junior e meu cunhado Felipe por todo amor que me deram, abrindo mão da minha convivência, sempre apoiando minhas decisões mesmo quando pareceram loucura e por me ensinarem a ser independente e a lutar por aquilo que desejo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi agradeço por toda dedicação, ensinamentos, paciência e pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Ao Grupo de Química Ambiental (GQA), em especial à Jessica Stival, Eduardo J S. Santos, Mayara Padovan e Rafael G. Dolatto por terem me recebido de braços abertos no grupo. Além dos ex membros, mas não menos importantes, Tiago Wacheski (uma das pessoas mais iluminadas que tive o prazer de conhecer), Letícia Tereski pelas horas compartilhadas no polarógrafo e Loana M. Baika.

Aos meus colegas do LABQAM pelas parcerias nos momentos festivos e pela compreensão nos momentos de desespero mesmo quando mais ninguém podia opinar sobre a temida voltametria! Em especial à Rayta, Larissa, Beatriz, Jéssica e Renata pela amizade e pelas “terapias em grupo” nos cafés pós almoço.

Aos alunos do LQAA por aguentarem entre risadas, o meu entra e sai do laboratório e uma capela ligada o dia todo!

Aos amigos que a vida me deu, que além de dividirem os risos e as lamentações, entenderam todas as vezes que falei que não poderíamos estar juntos.

À profa. Dra. Elizabeth W. Scheffer por acreditar no meu potencial muitas vezes até mais do que eu mesma.

Ao prof. Dr. Luis M. Laglera da Universidade das Ilhas Baleares, por compartilhar tanto conhecimento comigo em tão pouco tempo, além de ser um ótimo guia turístico e companheiro de “tapas”. Seus alunos Camila e Javi por desbravarem a Ilha comigo!

Ao prof. Dr. César de Castro Martins, por ceder tão gentilmente as amostras de água sem as quais essa tese não teria se desenvolvido e por se mostrar sempre tão solícito.

Ao prof. Dr. Frederico Luis Felipe Soares pela colaboração com a análise exploratória dos dados nesse trabalho.

À Rúbia Bottini, técnica de laboratório da UTFPR pelas análises de fluorescência e as conversas até tarde enquanto dividíamos o laboratório.

Ao Programa de Pós Graduação e, Química da UFPR, aos professores do DQUI que contribuíram com grande parte do conhecimento que adquiri durante meus quatro anos e meio em Curitiba e aos funcionários do departamento,

principalmente a Fernanda, por todas as vezes em que foi paciente e dedicada com os alunos do curso.

Aos professores do Departamento de Química da UFPR Gilberto Abate, Noemi Nagata pela participação na banca de qualificação deste trabalho. Ao prof. Dr. Luis Humberto Marcolino Jr. pelas contribuições nos relatórios e exame de qualificação.

Aos professores Jarbas José Rodrigues Rohwedder (UNICAMP) e Vanessa Egéa dos Anjos (UEPG) pela participação como membros da banca externa, Frederico Luis Felipe Soares e Gláucia Pantano pela participação como membros da banca interna na defesa deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de doutorado. Às agências de fomento Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo Edital Universal CNPq 405604/2016-5) pelos recursos financeiros destinados à execução dos projetos.

“São as perguntas que não sabemos responder que mais nos ensinam. Elas nos ensinam a pensar. Se você dá uma resposta a um homem, tudo o que ele ganha é um fato qualquer. Mas, se você lhe der uma pergunta, ele procurará suas próprias respostas”.

(Patrick Rothfuss)

## RESUMO

Neste trabalho foram estabelecidas bases analíticas para a análise de especiação do ferro no Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP). Na implantação dos protocolos de especiação para ferro, a principal ferramenta analítica empregada foi a técnica de voltametria adsortiva de redissolução catódica aliada à competição por ligantes empregando 2,3-dihidroxi-naftaleno (DHN) como ligante sintético para o Fe. As condições experimentais foram otimizadas em um tempo de deposição de 90 s, realizada em um potencial de -0,1 V, concentração de ligante (DHN) de 40,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  e modo de varredura por corrente contínua. Essas condições otimizadas e procedimentos que minimizam a contaminação dos reagentes, vidrarias e equipamentos utilizados nos procedimentos, resultaram em valores de limite de detecção de 40,0  $\text{pmol L}^{-1}$  e limite de quantificação de 135,0  $\text{pmol L}^{-1}$  e faixa de trabalho linear de 135  $\text{pmol L}^{-1}$  a 95,5  $\text{nmol L}^{-1}$ , com contribuição de ferro nos reagentes de 577  $\text{pmol L}^{-1}$  de Fe(III) para 500  $\mu\text{L}$  de adição na mistura de  $\text{BrO}_3^-$  /POPSO e de 138  $\text{pmol L}^{-1}$  de Fe(III) para adições de 40  $\mu\text{L}$  de DHN. Além disso, foi investigada a distribuição espacial e sazonal de ferro dissolvido total e suas frações lábeis e complexadas; e de ligantes orgânicos nas águas do CEP. As campanhas de amostragem realizadas no inverno de 2014 e verão de 2015 em dezoito estações de amostragem permitiram entender melhor a interação entre Fe e fatores que interferem no CEP e as relações entre a concentração de espécies de Fe e diversos parâmetros físico-químicos como oxigênio dissolvido, pH, salinidade entre outros. As concentrações médias das diferentes frações de ferro dissolvido (FeD) e de sítios complexantes ( $L_i$ ) nas águas superficiais coletadas no verão foram maiores que no inverno. A concentração média de FeD durante o verão foi de  $64,6 \pm 33,9 \text{ nmol L}^{-1}$ , e no inverno foi de  $44,6 \pm 28,6 \text{ nmol L}^{-1}$ . A média da fração lábil (Fe') foi de  $3,20 \pm 3,00 \text{ nmol L}^{-1}$  durante a coleta de inverno e de  $14,8 \pm 10,7 \text{ nmol L}^{-1}$  durante o verão. As concentrações médias de  $L_i$  e os valores médios do logaritmo das constantes de estabilidade ( $\log K_{\text{Fe-L}}$ ) foram de  $103 \pm 67,4 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $12,0 \pm 0,35 \text{ nmol L}^{-1}$  para o inverno e de  $135 \pm 78,2 \text{ nmol L}^{-1}$  e  $11,6 \pm 0,50 \text{ nmol L}^{-1}$  para o verão respectivamente, indicando a presença de ligantes estáveis no estuário. Com relação à variação espacial os maiores valores das frações de ferro foram observados nos locais onde há o aporte de esgotos e locais onde ocorrem o aporte dos rios Cachoeira e Nhundiaquara, enquanto os locais mais próximos ao oceano apresentaram os menores valores de FeD, Fe' e  $L_i$ .

Palavras-chave: Ferro, especiação, voltametria, estuário

## ABSTRACT

This work established analytical frameworks for iron speciation analysis in the Paranaguá Estuarine Complex (PEC). In the implementation of iron speciation protocols, the main analytical tool employed was the technique of cathodic adsorptive stripping voltammetry combined with ligand competition using 2,3-dihydroxynaphthalene (DHN) as a synthetic ligand for Fe. Experimental conditions were optimized with a deposition time of 90 s, performed at a potential of -0.1 V, ligand concentration (DHN) of 40.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , and continuous current scan mode. These optimized conditions and procedures minimizing contamination of reagents, glassware, and equipment used in the procedure resulted in detection limits of 40.0  $\text{pmol L}^{-1}$  and quantification limits of 135.0  $\text{pmol L}^{-1}$ , with a linear working range from 135  $\text{pmol L}^{-1}$  to 95.5  $\text{nmol L}^{-1}$ . Iron contributions in the reagents were observed at 577  $\text{pmol L}^{-1}$  of Fe(III) for 500  $\mu\text{L}$  addition in the  $\text{BrO}_3^-/\text{POPSO}$  mixture and 138  $\text{pmol L}^{-1}$  of Fe(III) for 40  $\mu\text{L}$  additions of DHN. Additionally, spatial and seasonal distribution of total dissolved iron and its labile and complexed fractions, as well as organic ligands in PEC waters, were investigated. Sampling campaigns conducted in the winter of 2014 and summer of 2015 at eighteen sampling stations provided a better understanding of the interaction between Fe and factors influencing PEC and the relationships between Fe species concentration and various physicochemical parameters such as dissolved oxygen, pH, salinity, among others. Mean concentrations of different fractions of dissolved iron (FeD) and complexing sites ( $L_i$ ) in surface waters collected in summer were higher than in winter. The average concentration of FeD during summer was  $64.6 \pm 33.9 \text{ nmol L}^{-1}$ , and in winter it was  $44.6 \pm 28.6 \text{ nmol L}^{-1}$ . The mean labile fraction (Fe') was  $3.20 \pm 3.00 \text{ nmol L}^{-1}$  during winter collection and  $14.8 \pm 10.7 \text{ nmol L}^{-1}$  during summer. Mean concentrations of  $L_i$  and mean values of the logarithm of stability constants ( $\log K_{\text{Fe-L}}$ ) were  $103 \pm 67.4 \text{ nmol L}^{-1}$  and  $12.0 \pm 0.35 \text{ nmol L}^{-1}$  for winter, and  $135 \pm 78.2 \text{ nmol L}^{-1}$  and  $11.6 \pm 0.50 \text{ nmol L}^{-1}$  for summer, respectively, indicating the presence of stable ligands in the estuary. Concerning spatial variation, higher iron fraction values were observed at sites receiving sewage inputs and locations where the Cachoeira and Nhundiaquara rivers discharge, while sites closer to the ocean showed lower values of FeD, Fe', and  $L_i$ .

Keywords: Iron, speciation, voltammetry, estuary.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROCESSOS RELACIONADOS À TRANSFERÊNCIAS DE FASE DE FERRO NA ÁGUA DO MAR .....	32
FIGURA 2 – ESQUEMA DOS COMPOENENTES DA FRAÇÃO DE Fe DISSOLVIDO JÁ IDENTIFICADOS EM ÁGUA DO MAR.....	35
FIGURA 3– MECANISMO DE REOXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPLEXO Fe-DHN.....	42
FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA CLE-AdsCSV, MOSTRANDO TRÊS ESTÁGIOS DIFERENTES DE UMA TITULAÇÃO COM Fe E O PRINCÍPIO DA DETERMINAÇÃO DO COMPLEXO NA CÉLULA VOLTAMÉTRICA .....	44
FIGURA 5 – COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP).....	47
FIGURA 6 – VISÃO DE CORTE TRANSVERSAL DO DIGESTOR FOTOQUÍMICO	52
FIGURA 7 – PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DE FERRO NOS REAGENTES .....	53
FIGURA 8 – LOCAIS DE AMOSTRAGEM NO CEP .....	55
FIGURA 9– PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FERRO (III) DISSOLVIDO .....	58
FIGURA 10 –PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES LÁBEIS E ORGANICAMENTE COMPLEXADAS DO FERRO (III) DISSOLVIDO E LIGANTES .....	59
FIGURA 11 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO PARA ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÕES DE FERRO (III) DE 0 A 100 nmol L <sup>-1</sup> POR AdsCSV.....	62
FIGURA 12 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO PARA ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÕES DE FERRO (III) DE 0 A 75nmol L <sup>-1</sup> POR AdsCSV COM REAGENTES DESCONTAMINADOS POR MnO <sub>2</sub> .....	63
FIGURA 13 - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE Fe (III) EM REAGENTES DESCONTAMINADOS POR SUSPENSÃO DE MnO <sub>2</sub> OBTIDA POR AdsCSV (R <sup>2</sup> =0,95, n=3) .....	64
FIGURA 14 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO PARA ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÃO DE 100 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) PARA AVALIAR O EFEITO DO BrO <sup>3-</sup> (20 mmol L <sup>-1</sup> ) POR AdsCSV.....	65

FIGURA 15- VOLTAMOGRAMA PARA ADIÇÃO DE 0 A 200 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) EM NaCl 0,7 mol L <sup>-1</sup> POR AdsCSV E CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE Fe(III) (n=3; R <sup>2</sup> = 0,98) .....	66
FIGURA 16 - VOLTAMOGRAMA PARA LEITURAS SUBSEQUENTES DE SOLUÇÃO DE NaCl 0,7 mol L <sup>-1</sup> COM 3,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV.....	67
Figura 17 - EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR MEDITERRÂNEO COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV.....	70
FIGURA 18 – EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO vs INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR MEDITERRÂNEO COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV (n=3).....	70
FIGURA 19 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGANTE SINTÉTICO DHN EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV.....	72
FIGURA 20 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGANTE SINTÉTICO DHN vs INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO vs POTENCIA DO PICO DE REDUÇÃO DO Fe (III)-DHN EM AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe (III) POR AdsCSV (n=3) .....	73
FIGURA 21 – EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV .....	74
FIGURA 22– EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO VS INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L <sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV (n=3).....	75
FIGURA 23 - EFEITO DO MODO DE VARREDURA NA SENSIBILIDADE DO MÉTODO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 0,0 A 4,0 nmol L <sup>-1</sup> DE PADRÃO DE Fe(III) POR AdsCSV.....	77
FIGURA 24 - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE Fe(III) EM ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÕES DE PADRÃO DE 0 A 2,0 nmol L <sup>-1</sup> POR AdsCSV (R <sup>2</sup> =0,994).....	79

FIGURA 25– CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA COM ADIÇÕES DE 20 nmol L <sup>-1</sup> DE PADRÃO DE Fe(III) EM 10,0 mL DE ÁGUA ULTRAPURA E ÁGUA DO MAR, NA PRESENÇA DE POPSO/KBrO <sub>3</sub> POR AdsCSV 80	
FIGURA 26 - VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA COM ADIÇÕES DE 20 nmol L <sup>-1</sup> DE PADRÃO DE Fe(III) EM 10,0 mL DE ÁGUA ULTRAPURA E ÁGUA DO MAR, NA PRESENÇA DE POPSO/KBrO <sub>3</sub> POR AdsCSV.....	81
FIGURA 27 - VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS PARA A TITULAÇÃO DA AMOSTRA SIMULADA POR ADIÇÃO DE Fe(III) POR CLE-AdsCSV.....	82
FIGURA 28 - CURVA DE TITULAÇÃO DA AMOSTRA SIMULADA POR ADIÇÃO DE PADRÃO PARA ESPECIAÇÃO DE Fe(III) POR CLE-AdsCSV (R <sup>2</sup> = 0,981).....	83
FIGURA 29 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DO Fe(III), BASEADA NA LINEARIZAÇÃO DE RUZIC EM AMOSTRA SIMULADA (n=3; R <sup>2</sup> = 0,979).....	85
FIGURA 30 - PARÂMETROS AQUÁTICOS DETERMINADOS NAS CAMPANHAS DE INVERNO DE 2014 E DE VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MEDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO □ E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR ♦. ...	88
FIGURA 31 – VALORES DE SALINIDADE (UPS) PARA AS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015).....	89
FIGURA 32 – VALORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (mL L <sup>-1</sup> ) PARA AS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015).....	90
FIGURA 33 – VALORES DE SÉSTON (mg L <sup>-1</sup> ) PARA AS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015).....	91
FIGURA 34 - ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA EM UNIDADES ARBITRÁRIAS PARA A AMOSTRA P.17 E P.7 DE VERÃO SEM DIGESTÃO, APÓS DIGESTÃO NA PRESENÇA DE HCl E DIGESTÃO NA PRESENÇA DE HCl E H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .(-) ÁGUA ULTRA-PURA,	

(-) AMOSTRA NÃO DIGERIDA, (-) DIGESTÃO COM HCl, (-) DIGESTÃO COM HCl E H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. .....94

FIGURA 35 – FeD EM nmol L<sup>-1</sup> DETERMINADO NAS CAMPANHAS DE INVERNO DE 2014 E DE VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MÉDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO □ E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR ♦. ....97

FIGURA 36 - FeD EM nmol L<sup>-1</sup> DETERMINADO NAS CAMPANHAS DE INVERNO DE 2014 E DE VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MÉDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO □ E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR ♦ ....98

FIGURA 37 - ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO FeD DAS FRAÇÕES LÁBIL [Fe'] E ORGANICAMENTE COMPLEXADA [FeL], E A CONCENTRAÇÃO DE LIGANTES TOTAL [L] EM nmol L<sup>-1</sup> E AS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS DAS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE COLETAS DE INVERNO DE 2014 E VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MÉDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO □ E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR ♦..... 101

FIGURA 38 - Gráfico de autovalores para cada componente principal e variância explicada..... 103

FIGURA 39 - GRÁFICO DE ESCORES E PESOS PARA AS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 2 GERADAS ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS PARA AS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015) NO CEP..... 104

FIGURA 40 – Mapa de correlação baseado em parâmetros da coluna de água e dados de especiação de ferro da campanha de amostragem de inverno (2014). OD =% de oxigênio dissolvido; Salinidade (UPS); Rainfall_8 = precipitação acumulada em 8 dias antes da amostragem; Seston (mg L <sup>-1</sup> ); Depth = profundidade (m) e Temp. = temperatura (°C).....	106
FIGURA 41 – Mapa de correlação baseado em parâmetros da coluna de água e dados de especiação de ferro da campanha de amostragem de verão (2015). DO =% de oxigênio dissolvido; Salinidade (UPS); Rainfall_8 = precipitação acumulada em 8 dias antes da amostragem; Seston (mg L <sup>-1</sup> ); Depth = profundidade (m) e Temp. = temperatura (°C) .....	107
Figura 42 - SALINIDADE (UPS) E FeD (nmol L <sup>-1</sup> ) PARA AMOSTRAS COLETADAS NO INVERNO (A) E NO VERÃO (B) NO CEP .....	108

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - TÉCNICAS DE ASV E AdsSV USADAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS E SEUS RESPECTIVOS ALCANCE DE CONCENTRAÇÃO. $t_d$ = TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO; I = CORRENTE DE PICO; E= POTENCIAL.....	41
---	----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1– PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS PARA O ESTUDO DO MODO DE VARREDURA PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe(III) .....	54
TABELA 2 - PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS FIXOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe(III) POR AdsCSV .....	58
TABELA 3 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DOS MODOS DE VARREDURA PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe (III) POR AdsCSV (n=3).....	77
TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES DE FERRO DISSOLVIDO NA AMOSTRA SIMULADA PELO MÉTODO DE AdsCSV OTIMIZADO ..	84
TABELA 5 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS <i>IN VITRO</i> E VOLUME ACUMULADO DA PRECIPITAÇÃO DE OITO E DOIS DIAS ANTES DAS COLETAS PARA INVERNO (I) E VERÃO (V) .....	86
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE FeD EM nmol L <sup>-1</sup> E µg L <sup>-1</sup> DETERMINADO POR AdsCSV (n=3) NAS AMOSTRAS DIGERIDAS FOTOQUIMICAMENTE NAS CAMPANHAS DE COLETAS DE INVERNO DE 2014 E VERÃO DE 2015. ....	96
TABELA 7 - ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO FeD NA FRAÇÕES LÁBIL [Fe <sup>e</sup> ] E ORGANICAMENTE COMPLEXADA [FeL], A CONCENTRAÇÃO DE LIGANTES TOTAL [L] EM nmol L <sup>-1</sup> E AS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS DAS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE COLETAS DE INVERNO DE 2014 E VERÃO DE 2015. ....	100
TABELA 8 - PARÂMETROS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS.....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AdsCSV	– Voltametria adsortiva de redissolução catódica
ASS	– Água Subterrânea Submarina
CEM	– Centro de Estudos do Mar
CEP	– Complexo Estuarino de Paranaguá
CLE-AdsCSV	– Voltametria adsortiva de redissolução catódica aliada à competição de ligantes
DFO	– deferrociamina mesilato
DHN	– 2,3 – dihidroxinaftaleno
Fe'	– Ferro lábil
FeD	– Ferro dissolvido
FeDHN	– Complexo do ferro (III) com o ligante sintético DHN
FeL	– Ferro organicamente complexado
HMDE	– Eletrodo de gota pendente de mercúrio
HNLC	– regiões altas em nutrientes e baixas em clorofila
ICP-MS	– Espectrometria de massas com plasma indutivamente
$I_p$	– Intensidade da corrente de pico
IronEx	– Experimento de Enriquecimento de Ferro
K	– Constante de estabilidade
$K_{FeL}$	– Constante de estabilidade condicional do complexo FeL
$K_i$	– Constante de estabilidade do complexo metálico
$L_1$	– Ligantes orgânicos fortes
$L_2$	– Ligantes orgânicos moderados
$L_3$	– Ligantes orgânicos fracos
$L_A$	– Ligantes adicionados
$L_e$	– Excesso de ligantes
$L_i$	– Ligantes orgânicos naturais
$L_i'$	– Ligantes naturais não complexados
LOD	– Limite de detecção
Log K	– Logaritmo da constante de estabilidade
Log $K_{FeDHN}$	– Logaritmo da constante de estabilidade condicional do complexo FeDHN
LOQ	– Limite de quantificação

M'	– Metal livre
ML <sub>i</sub>	– Complexo metálico com ligantes orgânicos
MOD	– Matéria orgânica dissolvida
OD	– Oxigênio Dissolvido
PC	– Componente Principal (do inglês “ <i>Principal Component</i> ”)
PCA	– Análise de Componentes Principais
POPSO	– Solução tampão de peperazina -1,4 – bis (ácido 2- hidroxipropanossulfônico) dihidratado
SH	– Substâncias Húmicas
SIMEPAR	– Serviço Meteorológico do Paraná
SOIREE	– Experimento de Liberação de Ferro no Oceano do Hemisfério
UPS	– Unidades Práticas de Salinidade
UV	– Ultra Violeta
VDHN	– Complexo de vanádio com o ligante sintético DHN

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha_{Fe}$	– Coeficiente para complexação de Fe <sup>3+</sup>
$\alpha_{FeDHN}$	– Coeficiente do complexo DHN
$\alpha_{MLi}$	– Coeficiente de complexação de metais com ligantes naturais
$\Delta_i$	– Diferença de corrente por pulso
$\lambda_{em}$	– Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{exc}$	– Comprimento de onda de excitação
®	– Marca registrada
$\Sigma$	– Somatório de números

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1 JUSTIFICATIVA .....	23
1.2 OBJETIVOS .....	24
1.2.1 Objetivos específicos.....	24
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>25</b>
2.1 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO FERRO.....	28
2.2 ESPECIAÇÃO E SOLUBILIDADE DO FE DISSOLVIDO NA ÁGUA DO MAR....	34
2.3 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE FERRO 39	
2.3.1 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS.....	40
2.3.2 INTERPRETAÇÃO DE DADOS DE TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA. ....	43
2.4 O COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP) .....	47
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>50</b>
3.1 LIMPEZA DE FRASCOS E VIDRARIAS .....	50
3.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS .....	50
3.3 DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE FE(III) NOS REAGENTES.....	52
3.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO E PARÂMETROS DE DESEMPENHO .....	53
3.5 LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAGEM.....	55
3.6 DIGESTÃO DE AMOSTRAS .....	56
3.7 ANÁLISE DO PROCESSO DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS POR FLUORESCÊNCIA.....	57
3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FERRO DISSOLVIDO POR VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA.....	57
3.9 TITULAÇÃO DE FE(III) EM AMOSTRAS .....	58
3.10 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS .....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>62</b>
4.1 ESTUDOS PRELIMINARES DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO .....	62
4.2 EFEITO CATALÍTICO DO OXIDANTE.....	65
4.3 QUANTIFICAÇÃO DE FE(III) POR ADSCSV COM DHN COMO LIGANTE EM NACL.....	66
4.4 ESTÁGIO NA UNIVERSIDADE DAS ILHAS BALEARES - ESPANHA .....	68

4.5 OTIMIZAÇÃO E FIGURAS DE MÉRITO .....	69
4.5.1 Tempo de Deposição .....	69
4.5.2 Concentração de Ligante Sintético DHN .....	71
4.5.3 Potencial de Deposição .....	73
4.5.4 Avaliação do Modo de Varredura .....	76
4.5.5 Limites de Detecção e de Quantificação .....	78
4.5.6 Linearidade e Faixa de Trabalho .....	79
4.6 DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE FE(III) NOS REAGENTES UTILIZADOS .....	81
4.7 TITULAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE AMOSTRA SIMULADA .....	82
4.8 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS .....	86
4.9 AVALIAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO E ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA .....	93
4.10 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FE (III) DISSOLVIDO .....	96
4.11 ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO FERRO DISSOLVIDO .....	99
4.12 COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DO FERRO NO CEP .....	102
4.12.1 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DAS ESPÉCIES DE FERRO NO CEP .....	108
4.12.2 DISTRIBUIÇÃO E QUALIDADE DE LIGANTES COMPLEXANTES DE FERRO .....	111
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>113</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>116</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O ferro (Fe) é um elemento essencial para muitos processos fisiológicos, como respiração, absorção de nitrato, fixação de nitrogênio e fotossíntese (GEIDER; LA ROCHE, 1994; HOGLE; BARBEAU; GLEDHILL, 2014). Apesar de ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, após oxigênio, silício e alumínio (WEDEPOHL, 1995), com uma abundância de 5 a 6% (TAYLOR, 1964; LAGLERA; DOWNES; SANTOS-ECHEANDÍA, 2013), sua concentração em águas oceânicas é bastante reduzida em níveis de nanomol (nmol) a picomol (pmol) por litro. Isso ocorre devido a uma combinação de fatores, que inclui desde sua baixa solubilidade, sua absorção pela biota na fotossíntese e sua partição para o material particulado em suspensão e consequente remoção por floculação desse material particulado (LIU AND MILLERO, 2002).

Concentrações baixas de Fe podem limitar o crescimento do fitoplâncton em regiões com alto teor de nutrientes e baixo teor de clorofila, demonstrando a importância desse elemento para o processo de fotossíntese nos oceanos e a consequente influência nos níveis atmosféricos de CO<sub>2</sub> (MARTIN, 1990; KUMA et al., 1998; BOYD; LAW, 2001).

Conjuntos totais de Fe incluem espécies como Fe (II) (ferroso) e Fe (III) (férico), Fe dissolvido (FeD), complexos orgânicos e inorgânicos de Fe, Fe coloidal e Fe particulado. Apesar de sua baixa solubilidade em águas oceânicas, as concentrações de FeD são mais altas do que o esperado, variando amplamente na coluna d'água e nas superfícies oceânicas devido às facilidades do ferro em formar complexos orgânicos (WAITE; MARCH, 2001). Mais de 99% do FeD nos oceanos encontra-se complexado por ligantes orgânicos naturais (GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1994; RUE; BRULAND, 1995; WU; LUTHER, 1995; OZTURK; BIZSEL; STEINNES, 2003; IBISANMI et al., 2011; KONDO; TAKEDA; FURUYA, 2012).

A complexação geralmente aumenta a solubilidade do Fe em relação à formação de seus hidróxidos e óxidos insolúveis (LIU; MILLERO, 2002), minimizando a adsorção pelo material particulado, reduzindo a remoção de Fe da água do mar por sedimentação, aumentando significativamente o tempo de residência do Fe na coluna de água marinha e, assim, beneficiando a comunidade biológica marinha (JOHNSON et al., 1997; SUNDA, 1997).

Aproximadamente metade do aporte global de Fe em águas superficiais oceânicas ocorre por meio da descarga de rios e cerca de 10% a 30% de toda a produção primária marinha global tem lugar nesses ambientes (GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998; HAAS; VAN WEERING; STIGTER, 2002; HUTCHINS et al., 2002). A elevada produtividade primária e processos como sedimentação e remineralização implicam que os ambientes costeiros também são reservatórios importantes de carbono e suprimento de nutrientes (HEDGES, 1992; ANDERSSON; MACKENZIE, 2004). Assim, os estuários e as regiões costeiras desempenham um papel importante na biogeoquímica do ferro nos oceanos.

Devido à conexão do ferro com a produtividade primária nos oceanos e, portanto, o ciclo do carbono, estimar a especiação de Fe tem notável importância, pois fornece informações a respeito da biodisponibilidade do ferro nesses ambientes e sua atuação nos modelos climáticos globais (VÖLKER; TAGLIABUE, 2015). A especiação de ferro (III) pode ser realizada por titulações nas quais o ferro que não está complexado com o ligante natural, se complexa a um ligante adicionado e é detectado por voltametria adsorptiva de redissolução catódica aliada à competição de ligantes (CLE- AdsCSV - do inglês "*Competitive Ligand Exchange Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry*") (GLEDHILL; van den BERG, 1994; RUE; BRULAND, 1995; WU; LUTHER, 1995; ABUALHAIJA; VAN DEN BERG, 2014).

Na titulação, a concentração de metal aumenta e o ligante natural livre é gradualmente saturado, de modo que a curva de titulação resulta em um intervalo linear que é usado para representar a sensibilidade do método e usado para transformar intensidades de sinal em medidas de concentração (TUROCZY; SHERWOOD, 1997; KOGUT; VOELKER, 2001; VOELKER; KOGUT, 2001; HUDSON; RUE; BRULAND, 2003; WU; JIN, 2009; LAGLERA et al., 2013).

A partir da curva de titulação, os dados são processados por cálculos termodinâmicos e de balanço de massas que permitem determinar a distribuição de ferro entre diferentes espécies (íons aquosos, espécies inorgânicas e complexos de ferro orgânico) e os parâmetros de complexação (concentrações totais de ligantes e constantes de estabilidade condicional) (ACHTERBERG et al., 2001; LAGLERA; MONTICELLI, 2017). A equação matemática de Ružić-van den Berg (RUZIC, 1982; VAN DEN BERG, 1982) fornece uma estimativa fácil dos parâmetros de complexação.

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), localizado no Atlântico Sul do Brasil, é uma região de grande importância devido às suas dimensões sua grande área de preservação ambiental e suas intensas atividades pesqueiras, turísticas, industriais e portuárias que influenciam fortemente a economia da região sul do país (DAUNER; MARTINS, 2015). Coleta e tratamento inadequados de esgoto e despejo de esgoto clandestino por meio de drenos e canais também são fontes de poluição na região do CEP (LANA et al., 2001; KOLM et al., 2002). Estudos anteriores nessa região identificaram essas atividades como possíveis fontes de poluentes inorgânicos, e a presença de bactérias indicadoras fecais (CABRAL et al., 2018).

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A biogeoquímica do ferro é um tópico muito discutido na oceanografia química. Isto decorre, por um lado, das baixas concentrações deste elemento em vastas áreas dos oceanos, o que limita o aumento da biomassa de fitoplâncton e, em consequência, a fixação do carbono e, por outro, em função das grandes incertezas sobre como diferentes climas e ambientes podem afetar o ciclo biogeoquímico do ferro (LAGLERA; FILELLA, 2015).

A motivação para a compreensão da especiação do ferro, portanto, resulta de um desejo de entender como as diferentes frações podem influenciar a biogeoquímica do Fe.

Além disso, a ampla variedade de atividades que ocorrem no CEP pode atuar como fontes de ferro e de ligantes, o que pode influenciar na biodisponibilidade desse metal.

Apesar dos avanços nos estudos sobre biogeoquímica do ferro, atualmente há um número limitado de estudos publicados sobre sua especiação química em estuários, o que justifica a realização deste trabalho no CEP, de forma que se possa contribuir para elucidar questões importantes sobre a presença e biodisponibilidade desse metal no meio ambiente de suma importância para os ecossistemas costeiros, onde diferentes atividades coexistem e podem influenciar a biodisponibilidade do Fe no CEP.

## 1.2 OBJETIVOS

A presente tese tem como principal objetivo avaliar o comportamento biogeoquímico do ferro no CEP por meio do estudo da sua especiação química, empregando-se a técnica de CLE-AdsCSV.

Este objetivo central demandou a realização das seguintes etapas, durante o desenvolvimento do projeto de tese de doutorado.

### 1.2.1 Objetivos específicos

Implantação e avaliação de figuras de mérito de um protocolo analítico para determinação da especiação de ferro empregando voltametria adsortiva de redissolução catódica aliada à técnica de competição por ligantes.

Avaliação da especiação biogeoquímica do ferro em água marinha em ambientes distintos do CEP.

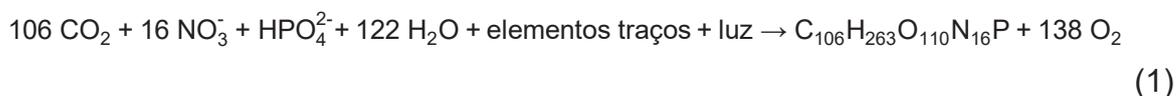
Avaliação da influência de efeitos sazonais na biodisponibilidade do ferro em ambiente marinho.

Avaliação do comportamento do Fe em correlação com as características físico-químicas das águas do CEP.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

O ferro é necessário para muitos processos celulares importantes, pois, sendo um metal de transição pode funcionar como um mediador de elétrons em processos metabólicos específicos, como por exemplo, na fixação de nitrogênio durante a fotossíntese desempenhando um papel importante na reação de remoção de oxigênio, além de atuar na respiração e na redução de nitratos (SU et al., 2015).

Nitrato e fosfato, além de dióxido de carbono, água e micronutrientes como zinco, cobre e ferro são essenciais para o adequado metabolismo do fitoplâncton. O fitoplâncton é a comunidade vegetal de tamanho microscópico que serve como base da cadeia alimentar de ecossistemas aquáticos. Durante o processo de fotossíntese os nutrientes necessários são incorporados pelo fitoplâncton transformando compostos inorgânicos dissolvidos na água em matéria orgânica particulada, ou, tecido vegetal como demonstrado pela Equação Geral da Fotossíntese (1) (CAMPOS, 2010).



O processo de fotossíntese exerce grande influência sobre o clima e a atmosfera da Terra, pois é através dele que plantas, algas e certas espécies de bactérias sintetizam compostos orgânicos utilizando a energia solar (CAMPOS, 2010). Como o Fe também é um micronutriente necessário para proteínas envolvidas em processos celulares fundamentais, como a fotossíntese, esse elemento, por consequência, influencia no teor de  $\text{CO}_2$  da atmosfera e, portanto, no clima global (SU et al., 2015). Como o fitoplâncton influencia o modo como o  $\text{CO}_2$  atmosférico é absorvido pelos oceanos e também no ciclo biológico do carbono, os impactos da limitação na disponibilidade do ferro nos sistemas marinhos afetam também os ciclos biogeoquímicos de elementos (como, C, N, S, Si) a biodiversidade, estoques de peixes e processos climáticos, justificando seu estudo intensivo.

Aproximadamente 40% das águas superficiais do planeta estão repletas de macronutrientes, mas, possuem biomassa fitoplanctônica relativamente baixa (MOORE et al., 2002; BOYD et al., 2007). Essas áreas são conhecidas como,

regiões altas em nutrientes e baixas em clorofila do termo em inglês “*high nutrient, low chlorophyll*” (HNLC).

Martin e Fitzwater (1988) revelaram que a adição de ferro às águas HNLC do Pacífico Nordeste, na região próxima ao Ártico, resultou em um aumento expressivo na atividade fitoplanctônica e uma diminuição concomitante na concentração de nutrientes. Em 1990 John Martin desenvolveu a hipótese do ferro afirmando que:

“*A fertilização de todo o oceano do sul com 430 mil toneladas de Fe, é o montante necessário para a eliminação de 3 Gt de carbono por ano*”, (MARTIN, 1990).

A afirmação atraiu atenção generalizada de pesquisadores, para as ligações potenciais entre as mudanças nas concentrações de ferro nos oceanos e consequente modulação da produtividade biológica. No entanto, para testar a hipótese do ferro, ficou claro que a comunidade científica teria que projetar uma melhor abordagem experimental (BOYD; BAKKER; CHANDLER, 2012).

A limitação do crescimento do fitoplâncton nessas regiões é agora reconhecida como o resultado da baixa concentração de ferro (Fe) biodisponível (BOYD et al., 2007; GLEDHILL; BUCK, 2012).

A partir das constatações iniciais de Martin (1990) diferentes grupos de pesquisa e consórcios científicos realizaram experimentos de fertilização com Fe em áreas HNLC em que os pioneiros foram o IronEx I (Experimento de Enriquecimento de Ferro do inglês “*Iron Enrichment Experiment*”), em 1993, IronEX II, em 1996, ambos no oceano Pacífico Equatorial. O Experimento de Liberação de Ferro no Oceano do Hemisfério Sul, (do inglês “*Southern Ocean Iron Release Experiment*” - SOIREE) em 1999, que impulsionaram outros pesquisadores ao redor do mundo a estudarem a biogeoquímica do ferro (BOYD et al., 2007).

Experimentos voltados para a fertilização dos oceanos com ferro têm demonstrado que sua adição altera características das comunidades fitoplanctônicas, aumentando sua biomassa e contribuindo no sequestro do dióxido de carbono atmosférico (WATSON et al., 2000). Esta limitação provocada pela baixa disponibilidade de ferro tem implicações no ciclo global do carbono, dado que

interfere na capacidade dos oceanos em agir como um mitigador no aumento da concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico (LAGLERA; BATTAGLIA; VAN DEN BERG, 2011).

Os resultados obtidos por esses diversos experimentos aumentaram substancialmente a compreensão da dinâmica ecológica e biogeoquímica do ferro em ambientes oceânicos. Importantes resultados como a relação inversa entre a concentração de clorofila e a profundidade e, mais especificamente, a verificação de que a fertilização por Fe aumenta a produção primária em águas HNLC, além da confirmação de que a disponibilidade de Fe tem um papel fundamental na fotossíntese (BOYD et al., 2007).

Além disso, também foi demonstrado que o ferro exerce um papel importante nos processos de ciclagem de nutrientes, como a fixação de nitrogênio (SCHLOSSER et al., 2014) além de limitar o crescimento de fitoplânctons em regiões não HNLC e áreas costeiras de ressurgência (CHASE et al., 2005; CAPONE; HUTCHINS, 2013).

O ferro dissolvido atua mais na produtividade primária em regiões onde o fitoplâncton está ativo e, simultaneamente, recebe entradas mais significativas de ferro, como por exemplo, as regiões superficiais dos oceanos que recebem deposição de poeira atmosférica rica em Fe (JICKELLS et al., 2005; MAHOWALD et al., 2005). Dessa forma o ferro dissolvido geralmente exibe um perfil de profundidade do tipo nutriente no oceano, representando a remoção em águas superficiais por captação biológica e o aumento das concentrações em profundidade até as regiões na coluna d'água onde ocorrem os processos de remineralização (BOYD; ELLWOOD, 2010).

O ciclo do Fe na água do mar é determinado pela interação de processos que ocorrem em componentes químico, biogeoquímicos, biológicos e ecológicos do ecossistema (WELLS; PRICE; BRULAND, 1995). No componente químico, as concentrações são limitadas principalmente por reações de oxidação que promovem a precipitação de Fe como óxidos-hidróxidos insolúveis (BYRNE; KESTER, 1976; KUMA; SUZUKI; MATSUNAGA, 1993; MILLERO; PIERROT, 2002). A complexação de Fe com substâncias orgânicas, que representa aproximadamente 99% da fração dissolvida de Fe e aumenta sua solubilidade na coluna d'água, pode compensar essa remoção (GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1994; RUE; BRULAND, 1995). Do ponto de vista biológico, a biodisponibilidade do Fe depende de aspectos relacionados à bioquímica e fisiologia dos organismos fitoplanctônicos, que utilizam

diferentes estratégias de assimilação, como a produção de ligantes fortes que permitem a solubilização do Fe coloidal (KUMA et al., 1998) ou sorção da fração particulada (GOLDBERG, 1952; RUBIN; BERMAN-FRANK; SHAKED, 2011; SUGIE et al., 2013). No contexto ecológico, a fertilização artificial e natural com Fe em áreas onde esse elemento é limitante modifica a abundância relativa das espécies (WELLS; PRICE; BRULAND, 1995), resultando em maior dominância de grupos específicos (ZHUO-PING et al., 2009; SILVER et al., 2010; TRICK et al., 2010).

## 2.1 CICLO BIOGEOQUÍMICO DO FERRO

Interações complexas entre fontes naturais e antropogênicas, transformações, especiação química do ferro, e os processos de remoção e de reciclagem participam do ciclo desse metal nos oceanos (BOYD; ELLWOOD, 2010).

As fontes externas ao oceano incluem poeira atmosférica, estuários e rios, fontes hidrotermais e descarga de águas subterrâneas submarinas. Como fontes antropogênicas inclui-se especialmente a contaminação por rejeitos das atividades de exploração e processamento de minério de Fe.

A atmosfera é a principal fonte de ferro nas regiões fóticas dos oceanos (DUCE; TINDALE, 1991; JOHNSON et al., 1997). Essa fonte é representada pelo transporte e deposição de poeira proveniente de regiões áridas e semiáridas. A entrada atmosférica de Fe nos oceanos por deposição seca corresponde a 70% dessa fonte, entretanto a deposição úmida é mais relevante para a entrada de ferro dissolvido, que é a forma mais biodisponível deste elemento (DE BAAR; DE JONG, 2001). A solubilidade e a contribuição dos minerais atmosféricos para a concentração de Fe dissolvido nos oceanos aumentam devido à presença de poluentes ácidos (RAVELO-PÉREZ et al., 2016), complexação com compostos orgânicos presentes na solução de aerossol marinho (MESKHIDZE et al., 2017) e presença de produtos de combustão (WOZNIAK et al., 2015).

As fontes hidrotermais são enriquecidas em muitos oligoelementos, e o Fe é encontrado predominantemente como partículas insolúveis de óxido/ hidróxido (FEELY et al., 1990; MOTTTL; MCCONACHY, 1990). A taxa de precipitação dessas partículas chega a 95% (GERMAN; CAMPBELL; EDMOND, 1991) e como resultado, a entrada líquida de Fe dissolvido nessa rota é considerada insignificante por alguns autores (GERMAN; CAMPBELL; EDMOND, 1991; DE BAAR; DE JONG, 2001). No

entanto, o fluxo de Fe dissolvido das fontes hidrotermais é constante e a forte complexação do Fe com a matéria orgânica, cuja concentração geralmente é alta nessas áreas, impede sua oxidação e precipitação, permitindo que esse elemento permaneça em suspensão e disponível na coluna de água (TAGLIABUE et al., 2010; KLEINT; PICHLER; KOSCHINSKY, 2017).

A descarga de água subterrânea submarina (ASS) é o processo em que a água do mar se infiltra na parte inferior dos aquíferos costeiros devido a diferenças de densidade, mistura-se com uma pequena fração da água subterrânea e depois flui de volta para o oceano (MULLIGAN; CHARETTE, 2009). Devido às reações químicas e biológicas nos aquíferos, a ASS é enriquecida com nutrientes, matéria orgânica, metais e patógenos que são transportados para o ambiente marinho. A ASS constitui a principal fonte de Fe dissolvido para a plataforma continental sul do Brasil (WINDOM et al., 2006; NIENCHESKI; WINDOM; MOORE, 2014).

Os rios e estuários contribuem para o aporte fluvial de Fe nos oceanos principalmente na forma de partículas (RICKARD, 2012), sendo limitada pela deposição de metais associados ao material particulado, bem como pela floculação do Fe dissolvido na porção estuarina (BOYLE; EDMOND; SHOLKOVITZ, 1977; JOHNSON et al., 1997). As concentrações totais de ferro nas águas costeiras são geralmente várias ordens de magnitude superiores aos valores do oceano aberto. Portanto, à primeira vista, a limitação pelo ferro na produção primária nas áreas costeiras parece pouco provável. Apesar disso, a limitação temporal do crescimento fitoplanctônico por ferro pode ocorrer em algumas regiões costeiras de ressurgência (BRULAND; RUE; SMITH, 2001; HUTCHINS et al., 2002) e sistemas de fiorde (OZTURK; BIZSEL; STEINNES, 2003).

Nas águas fluviais, o Fe dissolvido está presente na forma de colóides que são estabilizados pela associação da matéria orgânica dissolvida cromofóra (ácidos húmicos) e de carbono orgânico (ácidos fúlvicos) com óxidos / hidróxidos de Fe. Quando essas fases atingem a água salina costeira, esses colóides carregados negativamente são neutralizados pelos cátions presentes na água do mar, ocorrendo a floculação e a formação dos precipitados que removem o Fe dissolvido (BOYLE; EDMOND; SHOLKOVITZ, 1977). A taxa de remoção por mistura estuarina pode variar de 90 a 95% devido à floculação com matéria orgânica, principalmente ácidos húmicos de alto peso molecular (BOYLE; EDMOND; SHOLKOVITZ, 1977; SHOLKOVITZ; BOYLE; PRICE, 1978). Porém, a contribuição dessa fonte para a

entrada de Fe tende a aumentar devido à sua complexação com ácidos fúlvicos de baixo peso molecular (KRACHLER; JIRSA; AYROMLOU, 2005). O ferro associado à fração fúlvica apresenta pouca agregação (STOLPE; HASSELLÖV, 2007) e sobrevive ao sequestro sequencial da coluna de água durante a mistura gradual com água do mar (KRACHLER; JIRSA; AYROMLOU, 2005). Com o ácido fúlvico como um importante mecanismo de transporte para o Fe ribeirinho, a influência dessa fonte de Fe tende a alcançar regiões mais abertas do mar (LAGLERA; VAN DEN BERG, 2009). Além disso, os grupos de ligantes fracos de ferro também podem impedir a precipitação do metal em estuários ao se misturar com a água do mar quando a concentração de ligantes fortes é insuficiente (GERRINGA et al., 2007) de forma que a presença de ligantes é importante no controle da solubilidade do ferro dissolvido em sistemas ribeirinhos e costeiros.

Quando chegam às áreas estuarinas, uma fração significativa do material particulado de origem do rio se dissolve na água do mar devido a reações de troca de ligantes com ligantes de complexação de ferro marinho e desempenha um papel importante na biodisponibilidade de Fe e outros oligoelementos nas regiões costeiras (JEANDEL; OELKERS, 2015).

Entre os grandes rios do mundo, a Bacia do Rio Amazonas é responsável por 5 a 30% do transporte fluvial total de Fe para os oceanos (POITRASSON et al., 2014). Segundo estimativas de de Baar e de Jong (2001), a entrada de Fe dissolvido nos oceanos por descarga continental, já descontando a taxa de remoção estuarina, é de  $1,5 \times 10^9$  mol.ano<sup>-1</sup>. De acordo com dados de modelos compilados por Tagliabua et al., (2016), os fluxos de Fe dissolvido dos rios para o oceano variaram de 0,06 a  $2,5 \times 10^9$  mol de ferro dissolvido por ano.

Os processos de ressuspensão na plataforma continental e o transporte de sedimentos da margem continental também são fontes importantes de Fe para as regiões costeiras (TAGLIABUE; BOPP; AUMONT, 2009; DE JONG et al., 2015; GRAHAM et al., 2015).

Estuários e regiões costeiras possuem características bem particulares. Nessas áreas ocorre um gradiente de salinidade. Nesses casos a concentração total de ferro pode diminuir em mais de uma ordem de magnitude, desde a baixa salinidade até sua parte final, formando assim um gradiente natural de concentração de ferro bem definido (GELTING et al., 2010).

Nas regiões costeiras a fração dissolvida do ferro pode ser consumida rapidamente durante as condições de floração, se essa fração for pequena e os processos de troca com o material particulado coloidal forem lentos. Portanto, o conhecimento sobre a distribuição e ciclagem de ferro entre essas fases na zona costeira é fundamental para previsões sobre a limitação do ferro para o crescimento de plâncton e é fundamental para entender os caminhos de exportação de ferro para o oceano aberto (BREITBARTH et al., 2010).

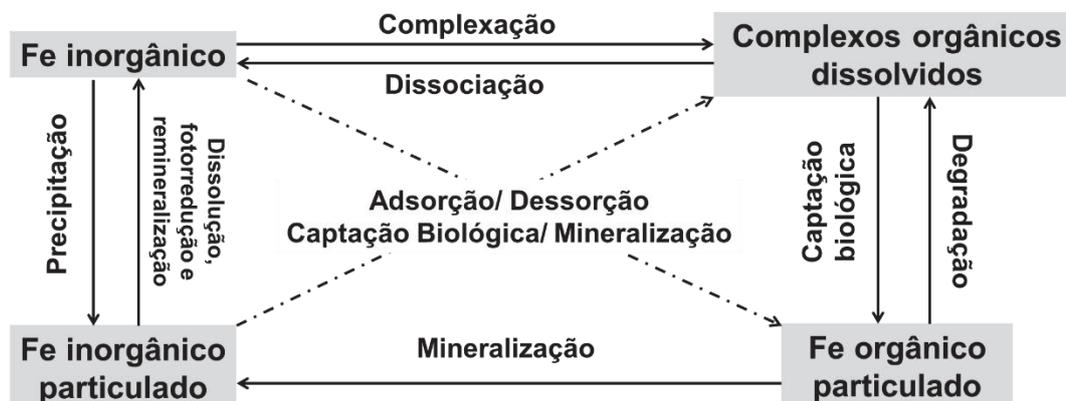
Obviamente, a especiação de Fe em águas estuarinas e costeiras não pode ser tratada de maneira generalizada, pois cada sistema possui particularidades dependendo das características da bacia como hidrodinâmica, conservação e impactos.

Os rejeitos da extração e processamento do minério de Fe atuam como uma importante fonte antropogênica de metais, principalmente Fe e Mn, para os ambientes circundantes às áreas de extração e barragens de rejeitos (ZABOWSKI et al., 2001; PEREIRA et al., 2008). Assim, além do transporte fluvial, é provável que o material concentrado nas áreas expostas seja transportado para as áreas marinhas por transporte atmosférico ou que se infiltre no solo e contamine as águas subterrâneas, o que levaria a um aumento da contribuição da ASS (LONGHINI; SÁ; NETO, 2019).

Outras atividades antropogênicas como atividades industriais, portuárias, pesqueiras, também podem contribuir para o aporte de ferro nos ambientes aquáticos marinhos e estuarinos. Em grandes cidades como Paris, grande parte do Fe antropogênico pode ser derivada dos sistemas de esgoto. Embora tenha sido evidenciada a existência de vários óxidos metálicos, silicatos e outras partículas metálicas, como fragmentos de aço inoxidável (EL SAMRANI et al., 2004; FRANKE et al., 2009), o sedimento de esgoto é substancialmente enriquecido em minerais de sulfeto, representando até 40% dos transportadores de metais (HOUHOU et al., 2009). Além dos sulfetos, a entrada antropogênica também pode ser caracterizada por alta concentração de matéria orgânica contendo Fe (CHEN et al., 2014).

Outro aspecto importante no ciclo biogeoquímico do ferro é sua remoção e reciclagem nos ambientes aquáticos marinhos. A Figura 1 mostra os fluxos de reciclagem interna e remoção de Fe dissolvido nos oceanos.

FIGURA 1 – PROCESSOS RELACIONADOS À TRANSFERÊNCIAS DE FASE DE FERRO NA ÁGUA DO MAR



FONTE: Adaptado de USSHER; ACHTERBERG e WORSFOLD, (2004).

Os mecanismos para remover o ferro das águas superficiais incluem sorção, precipitação, captação biológica e sedimentação. O ferro tem fortes interações com partículas orgânicas e inorgânicas e pode ser removido da coluna de água através da eliminação de elementos por adsorção superficial de partículas (BRULAND; LOHAN, 2003). Para o Fe dissolvido, a importância desse processo é determinada pelo equilíbrio físico-químico entre a concentração de partículas inorgânicas (HONEYMAN; BALISTRERI; MURRAY, 1988) e partículas orgânicas (DEUSER et al., 1995) e a concentração de Fe na água (DE BAAR; DE JONG, 2001).

No mar aberto, a sedimentação está diretamente relacionada à maior produtividade primária (DEUSER et al., 1995). Durante eventos de maior produção no Oceano Antártico, o krill se alimenta da floração do fitoplâncton e as partículas fecais incorporam outras pequenas partículas, inclusive partículas mineralógicas de alta densidade, o que constitui a via de sedimentação dominante nesses períodos, podendo acelerar o processo de deposição e a remoção de Fe no fundo do oceano (DE BAAR; DE JONG, 2001).

É muito mais difícil determinar as formas de remoção das frações dissolvidas do ferro. Em regiões com alto fluxo de partículas minerais inorgânicas (por exemplo, em algumas águas costeiras e bem misturadas), o ferro dissolvido pode ser removido abioticamente por sorção nas superfícies dessas partículas. Da mesma forma, o afundamento de partículas orgânicas também pode eliminar o ferro solúvel das águas superficiais. O ferro dissolvido também é removido via assimilação direta pelo fitoplâncton. A deposição subsequente de células vivas ou matéria fecal

transporta uma porção desse ferro biogênico das águas superficiais (MOREL e HUDSON, 1985).

Além da assimilação direta e sorção em partículas que se depositam (minerais e biogênicas), o ferro pode absorver a matéria orgânica coloidal que é abundante nas águas superficiais. A natureza reativa do ferro sugere que a agregação de coloides orgânicos pode ser importante para remover o ferro (WELLS; GOLDBERG, 1992, 1994).

Questões não resolvidas significativas relacionadas à remoção de ferro incluem:

(1) identificar os mecanismos específicos de sorção de ferro para partículas abióticas e bióticas que depositam, o que esclarecerá como as mudanças na especiação de ferro podem afetar essa via de remoção;

(2) mudanças na eficiência da exportação de ferro, da via de assimilação com mudanças na produtividade primária; e

(3) abundância e reatividade do ferro na fração coloidal. A importância relativa dos processos de remoção da agregação abiótica, biótica e colóide varia conforme o regime e a estação do ano (WELLS; PRICE; BRULAND, 1995).

Os processos de assimilação biológica, regeneração e reciclagem também controlam a distribuição de Fe dissolvido no ambiente marinho (HUTCHINS, 1998; ELLWOOD et al., 2014). Ellwood et al. (2014) mostraram uma mudança na partição de Fe da fase dissolvida para a fase de partículas em apenas alguns dias durante a fase inicial e final de uma floração de fitoplâncton, o que foi associado à eficiência na reciclagem e retenção de Fe pela biota. As contribuições das diatomáceas nesta fase são relevantes, considerando o seu papel na assimilação e exportação de nutrientes e carbono (BRULAND; LOHAN, 2003). A remineralização do Fe na coluna de água também é significativamente aprimorada como resultado das atividades de pastejo do zooplâncton, que tornam disponíveis os traços de metais presentes nas células do fitoplâncton predadas novamente (HUTCHINS; DITULLIO; BRULAND, 1993).

## 2.2 ESPECIAÇÃO E SOLUBILIDADE DO FERRO DISSOLVIDO NA ÁGUA DO MAR

A concentração de ferro em águas oceânicas varia tipicamente entre 0,1 a 0,8 nmol L<sup>-1</sup>, aproximadamente 100 vezes maior do que a sua solubilidade, o que tem sido explicado por sua complexação com ligantes orgânicos (LAGLERA; BATTAGLIA; VAN DEN BERG, 2011). Por esse motivo a especiação química do ferro é fundamental para entender a dinâmica desse metal em ambiente oceânico.

A análise de especiação consiste na determinação das atividades analíticas de identificação e (ou) medição das quantidades de uma ou mais espécies químicas em uma amostra enquanto que a especiação de um elemento avalia a distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema (TEMPLETON; FUJISHIRO, 2017).

Já o fracionamento é o processo de classificação de um analito ou grupo de analitos de uma determinada amostra de acordo com propriedades físicas (por exemplo, tamanho, solubilidade) ou químicas (por exemplo, ligação, reatividade). As frações químicas são assim definidas operacionalmente, e não definidas estruturalmente como as espécies químicas (TEMPLETON; FUJISHIRO, 2017).

O fracionamento pode fornecer muitas informações úteis, por exemplo, quando as considerações de um elemento fracionado por tamanho, carga, hidrofobicidade ou solubilidade se tornam importantes para entender a biodisponibilidade. Assim, o fracionamento pode ser o primeiro passo em uma análise de especiação (TEMPLETON; FUJISHIRO, 2017).

A fração de FeD inclui Fe (II), Fe (III), ferro coloidal, ferro inorgânico e ferro complexado organicamente. Essas frações possuem mobilidade ambiental e biológica diferentes (KUMA et al., 1998; BOYD; ELLWOOD, 2010; HASSLER et al., 2011).

O ferro dissolvido tem sido definido operacionalmente por filtração, com estudos empregando filtros de membrana de 0,45 µm, e de 0,22 µm de porosidade (DE BAAR; DE JONG, 2001). No entanto, foi demonstrado que uma proporção significativa de FeD é coloidal (BOYE et al., 2010; KONDO; TAKEDA; FURUYA, 2012). A fração coloidal não é medida diretamente, mas deduzida da diferença entre frações dissolvidas (<0,2 µm) e solúveis (<0,02 µm) (SCHLOSSER; CROOT, 2008).

Os balanços de massa de Fe ao considerar sua distribuição física podem ser descritos conforme a equação (2)

$$Fe_{total} = Fe_{particulado} + Fe_{coloidal} + Fe_{solúvel} \quad (2)$$

enquanto o balanço de massa de uma perspectiva química pode ser descrito conforme a equação (3)

$$Fe_{total} = Fe' + FeL + Fe_{inerte} \quad (3)$$

onde  $Fe'$  representa o ferro lábil,  $FeL$  representa o ferro organicamente complexado e  $Fe_{inerte}$  representa a fração de  $Fe$  ligada a matrizes que são essencialmente não lábeis.

A especiação de  $Fe$  dissolvido é regulada pelo potencial de redução, pelo pH e pelas interações iônicas deste metal com íons inorgânicos e ligantes orgânicos (MILLERO; PIERROT, 2002). Os conjuntos totais de  $Fe$  incluem espécies como  $Fe$  (II) (ferroso) e  $Fe$  (III) (férico),  $FeD$ , complexos orgânicos e inorgânicos de  $Fe$ ,  $Fe$  coloidal e  $Fe$  particulado (WAITE; MARCH, 2001), conforme demonstrado na FIGURA 2:



FONTE: Adaptado de GLEDHILL e BUCK (2012)

A forma particulada de  $Fe$  ( $> 0,45 \mu m$ ) inclui organismos (fitoplâncton e zooplâncton), estruturas cristalinas (hematita,  $Fe_2O_3$  e magnetita,  $Fe_3O_4$ ) além de

aluminossilicatos e detritos celulares (MILLERO; PIERROT, 2002; NORMAN et al., 2014).

Na fração particulada, o metal pode se associar às partículas sólidas em suspensão através de processos de adsorção, floculação e sedimentação podendo por isso se depositar no sedimento, sendo este seu destino final. Entretanto, com a ressuspensão dos sedimentos o metal pode ser remobilizado para a coluna de água (CHURCH, 1986).

O Fe (III) é a forma química termodinamicamente estável sob as condições naturais da água do mar (potencial redox alto e pH próximo a 8,0), e a especiação inorgânica desse metal é determinada predominantemente por reações de hidrólise (MILLERO; PIERROT, 2002). Os hidróxidos de ferro produzidos a partir da hidrólise de Fe (III) apresentam baixa solubilidade, sendo rapidamente precipitados e removidos da coluna de água (BYRNE; KESTER, 1976; KUMA; SUZUKI; MATSUNAGA, 1993).

Porém, para que o Fe influencie de forma significativa a produtividade do fitoplâncton marinho, é necessária maior quantidade de Fe na forma dissolvida, ou seja, estejam biodisponíveis. Existem evidências de que mais de 99 % do ferro dissolvido encontra-se complexado por ligantes orgânicos no oceano, e uma fração significativa do FeD (30-70 % em águas profundas) está presente na forma de coloides, partículas muito pequenas que passam através de filtros de 0,45 e 0,22  $\mu\text{m}$  e que, embora sejam de natureza sólida, acabam sendo contabilizadas na fração dissolvida (BERGQUIST; WU; BOYLE, 2007), reiterando-se, assim a relevância dos estudos envolvendo a especiação do Fe em oceanos.

Na fração dissolvida (<0,45  $\mu\text{m}$ ), o material coloidal (1 nm - 0,45  $\mu\text{m}$ ) é representado por grandes ligantes orgânicos, óxidos de Fe e hidróxidos de Fe, e o material solúvel (<1 nm) é composto por íons livres, inorgânicos complexos e complexos com ligantes orgânicos pequenos como substâncias exopoliméricas (EPS, biofilmes produzidos por microorganismos) (NORMAN et al., 2014).

A complexação do Fe com ligantes orgânicos limita a formação de hidróxidos pouco solúveis desse metal ao mesmo tempo que minimiza sua adsorção nas partículas, minimizando a remoção de Fe da água do mar por sedimentação, aumentando significativamente o tempo de residência do Fe na água do mar e beneficiando assim, a comunidade biológica (Johnson et al., 1997; Sunda, 1997) de forma que as concentrações de ferro dissolvido sejam maiores que aquelas

previstas por cálculos de solubilidade do Fe inorgânico (LIU; MILLERO, 2002; BUCK; SOHST; SEDWICK, 2015).

Os ligantes orgânicos que formam complexos com o ferro são provavelmente uma mistura heterogênea de complexos que se originam de diferentes fontes, incluindo remineralização de partículas (BOYD et al., 2010), lise viral (POORVIN et al., 2011), exopolissacarídeos (HASSLER et al., 2011) e produção de sideróforos por bacterioplâncton (VELASQUEZ et al., 2011).

A presença de ligantes orgânicos naturais ( $L_i$ ) é avaliada principalmente pelo equilíbrio complexo de ligantes com detecção por CLE-AdsCSV (GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1994; RUE; BRULAND, 1995; WU; LUTHER, 1995) e podem ser classificado de acordo com o valor da constante de estabilidade ( $K$ ) entre o ligante e o  $Fe^{3+}$ , o que reflete a afinidade do ligante pelo metal: a classe de ligantes mais fortes ( $L_1$ ) é definida por  $\log K > 12$ , ligantes moderados ( $L_2$ )  $\log K = 11-12$ , e ligantes fracos ( $L_3$ ) possuem  $\log K < 11$  (GLEDHILL; BUCK, 2012), onde  $K$  é:

$$K = [FeL] / [FeD] [L_i] \quad (4)$$

A produtividade biológica é possivelmente um dos fatores que determina as variações sazonais na força de complexação de ligantes orgânicos no Mar da China Oriental (SU et al., 2015). Os compostos orgânicos naturais que complexam com Fe na água do mar variam de substâncias de baixo peso molecular produzidas por bactérias heterotróficas e cianobactérias, como sideróforos (GLEDHILL et al., 2004), até complexos macromoleculares representados por substâncias húmicas (SH) (LAGLERA; VAN DEN BERG, 2009) e substâncias exopoliméricas (HASSLER et al., 2015). As substâncias húmicas (SH) são importantes quelantes de Fe dissolvidos em ambientes estuarinos e costeiros (LAGLERA; VAN DEN BERG, 2009; LAGLERA; BATTAGLIA; VAN DEN BERG, 2011; ABUALHAIJA; WHITBY; VAN DEN BERG, 2015; BUNDY et al., 2015), que podem ser atribuídos à natureza multifuncional de seus grupos moleculares (predominantemente polifenóis e ácidos benzóicos / ácidos carboxílicos), bem como sua alta refratividade (LAGLERA; van den BERG, 2009; LAGLERA; BATTAGLIA; van den BERG, 2011).

Laglera e van den Berg (2009) mostraram que SH de fontes continentais mantêm ferro em solução nas regiões costeiras do mar da Irlanda. A capacidade de complexação de Fe dissolvida nessas amostras foi igual à capacidade total de

ligação avaliada para SH (7,5 a 11,5 nmol L<sup>-1</sup> e 6,5-11,9 nmol L<sup>-1</sup>, respectivamente), indicando que a SH é o principal ou único agente complexante nessas águas. Na Baía de São Francisco (Califórnia, EUA), aproximadamente 23% do Fe dissolvido é complexado com substâncias húmicas, que contribuem para a entrada desse elemento e fortes ligantes nas águas da corrente da Califórnia (BUNDY et al., 2015).

Outros autores descreveram a importância da produção de quelantes por comunidades biológicas para a complexação de Fe dissolvido (KUMA et al., 1998; OZTURK; BIZSEL; STEINNES, 2003). Buck et al. (2007) encontraram uma forte correlação direta entre as concentrações de ligantes orgânicos fortes e ferro dissolvido na fração coloidal. Segundo esses autores, esses ligantes provavelmente são produtos da associação de sideróforos com partículas coloidais. Rue e Bruland (1995) associaram ligantes orgânicos fortes em águas superficiais à presença de sideróforos ou outras biomoléculas, como porfirinas, produzidas pelo fitoplâncton e / ou bactérias heterotróficas.

A biodisponibilidade do ferro está relacionada ao Fe complexado mais fracamente à ligantes naturais sendo assim, potencialmente mais biodisponíveis ao fitoplâncton, porém alguns ligantes fortes como os sideróforos também biodisponibilizam o Fe (HASSLER et al., 2011; GLEDHILL; BUCK, 2012).

Na ausência de ligantes naturais a solubilidade do hidróxido de Fe (III) é de aproximadamente 0,15-0,20 e 0,07-0,09 nM na água do mar costeira e água do oceano aberto, respectivamente (KUMA et al., 1998). Rios e sedimentos são conhecidas fontes de ligantes orgânicos (CROOT; JOHANSSON, 2000; BUCK et al., 2007; GERRINGA et al., 2007), e as concentrações e solubilidade das espécies dissolvidas de Fe são mais altas nas águas estuarinas e costeiras do que nas regiões oceânicas (KUMA et al., 1998; SU et al., 2015), o que torna importante medir a concentração de ligantes orgânicos complexados ao FeD em estuários e ambientes costeiros e a constante de estabilidade do complexo formado para a interpretação de seu papel no ciclo do Fe.

A proporção de ferro na fase dissolvida no oceano varia fortemente entre as regiões. Nas águas costeiras, o ferro ocorre predominantemente na forma de partículas (por exemplo, 0,05–10 µmol L<sup>-1</sup> no Mar do Norte relatado por SCHOEMANN et al., (1998)) com menores concentrações dissolvidas entre 5 e 400 nmol L<sup>-1</sup>. Em contraste, na região oligotrófica do Pacífico Norte central, as concentrações de ferro dissolvido (0,02–0,4 nmol L<sup>-1</sup>) excedem a fração de ferro

particulado na maioria da coluna de água (BRULAND; ORIANS; COWEN, 1994). Wu e Luther (1995) utilizaram duas etapas de filtração e classificaram o ferro na fração de 0,2-0,4  $\mu\text{m}$  como “ferro coloidal”, relatando baixas concentrações em águas abertas do oceano (Oceano Atlântico Noroeste; 0,15–0,25  $\text{nmol L}^{-1}$ ) em comparação com a concentração dissolvida (<0,2  $\mu\text{m}$ ; 0,2–0,9  $\text{nmol L}^{-1}$ ).

Entender como essas diferentes frações influenciam a biogeoquímica do ferro nos oceanos, tem levado pesquisadores ao redor do mundo a estudar a especiação do ferro. Como nossos métodos analíticos para a determinação da especiação físico-química do Fe tendem a se concentrar tanto na perspectiva física (por exemplo, SCHLOSSER; CROOT, 2008) quanto na química (por exemplo, GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1994; RUE; BRULAND, 1995; VAN DEN BERG, 1995; WU; LUTHER, 1995; LAGLERA; BATTAGLIA; VAN DEN BERG, 2007; VELASQUEZ et al., 2011) conciliar essas duas abordagens continua sendo um grande desafio aos biogeoquímicos do Fe.

### 2.3 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE FERRO

Diferentes abordagens experimentais têm sido sugeridas nas últimas décadas para determinar espécies metálicas em matrizes complexas de composição desconhecida, como águas oceânicas. Nesse contexto, o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas analíticas que obtenham resultados confiáveis, de forma que possibilitem a avaliação do comportamento dos metais em ambientes aquáticos, tem representado um papel de destaque no cenário científico (GRASSI, 2001; VAN LEEUWEN, et. al, 2005).

Os avanços das várias técnicas analíticas para a especiação de metais e metalóides em concentrações traços em águas naturais têm permitido ampliar o conhecimento quanto ao transporte, à reatividade, a dinâmica e a biodisponibilidade de tais espécies (LUCIA et al., 1994). Assim, a determinação das concentrações de ferro dissolvido em águas naturais tem sido realizada utilizando-se diversas técnicas analíticas como a quimiluminescência (BOWIE; SEDWICK; WORSFOLD, 2004; USSHER et al., 2010), a espectrofotometria (STOOKEY, 1970; RUENGSITAGOON, 2008), espectrometria de absorção atômica (GROTTI et al., 2003), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (WU, 2007; DE JONG et al., 2008), fluorescência (DU et al., 2013) e por métodos voltamétricos. A maioria desses

métodos requer equipamentos analíticos complexos e caros, limitando sua aplicação potencial, a voltametria, no entanto, é um método extremamente sensível para a determinação de Fe, com vários benefícios, incluindo requisitos simples de equipamentos, baixo custo, baixo limite de detecção, entre outros.

### 2.3.1 MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

Métodos voltamétricos e potenciométricos têm sido empregados na detecção de espécies de ferro em águas naturais, sendo os métodos potenciométricos dedicados apenas à especiação redox.

As técnicas voltamétricas são muito adequadas para a determinação e especiação de ferro em águas oceânicas devido as suas características vantajosas, tais como elevada frequência analítica, resposta dependente das formas químicas de um mesmo elemento, alta sensibilidade, repetibilidade e reprodutibilidade, além da disponibilidade de instrumentação portátil e de baixo custo (NUNES; ANJOS; QUINÁIA, 2018; SERRANO et al., 2018). Outro aspecto vantajoso da técnica é a eliminação do pré-tratamento e redução do volume de amostra (LAGLERA; MONTICELLI, 2017).

Na voltametria as informações sobre o analito são obtidas pela medida da corrente em função de um potencial aplicado, o que possibilita a polarização do eletrodo de trabalho. A corrente do eletrodo é monitorada em função de uma varredura sistemática de potencial, proporcionando uma curva de registro de corrente em função do potencial, chamada de voltamograma. A magnitude da corrente é proporcional à concentração do analito possibilitando uma determinação analítica precisa e representativa (HARRIS, et. al. 2001).

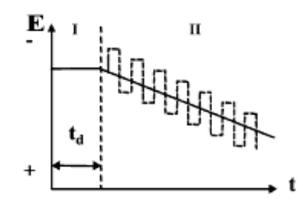
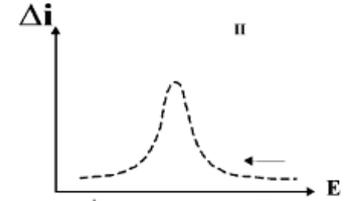
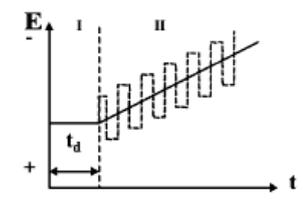
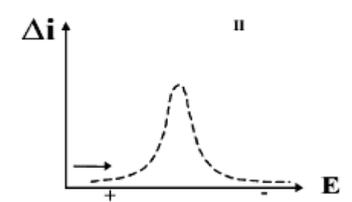
Dentre os eletrodos de trabalho utilizados na voltametria, o eletrodo de gota pendente de mercúrio, do inglês *hanging mercury drop electrode* (HMDE), por ser renovável apresenta excelente reprodutibilidade, uma superfície extremamente lisa e uniforme a cada gota. Além disso, possui um elevado sobrepotencial à redução de hidrogênio, uma ampla faixa negativa de potencial de 0 a -2 V dependendo do eletrólito suporte e do pH (ARSLAN; ÇAKIR, 2010).

Os métodos voltamétricos baseados no eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio para o estudo da biogeoquímica do ferro têm apresentado significativos melhoramentos devido a sua alta sensibilidade analítica de forma que

são indicados para a determinação de concentrações traço desse metal. Entretanto, a quantificação de ferro é limitada devido à sua baixa solubilidade em mercúrio de forma que os métodos eletroquímicos empregados são baseados na voltametria adsortiva de redissolução catódica (*AdsCSV*).

Os modos de voltametria de redissolução são indicados na determinação de concentrações traço devido a sua alta sensibilidade analítica. Nesse modo, o analito é quantificado através da varredura de potencial, após a aplicação do tempo de deposição do analito no eletrodo de mercúrio (QUADRO 1). As técnicas de redissolução, nas quais é realizada a eletrodeposição da espécie de interesse em uma etapa chamada de pré-concentração eletroquímica, proporcionam ainda a detecção de espécies metálicas em várias faixas de concentração, que podem abranger desde  $\text{nmol L}^{-1}$  até  $\text{pmol L}^{-1}$  (LAGLERA; MONTICELLI, 2017).

QUADRO 1 - TÉCNICAS DE ASV E *AdsSV* USADAS PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS E SEUS RESPECTIVOS ALCANCE DE CONCENTRAÇÃO.  $t_d$  = TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO;  $I$  = CORRENTE DE PICO;  $E$  = POTENCIAL

Técnica Voltamétrica	Função Imposta	Voltamograma	Concentração (mol/L)
Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)			$10^{-6} - 10^{-11}$
Voltametria Adsortiva de Redissolução ( <i>AdsCSV</i> )			$10^{-6} - 10^{-12}$

Fonte: adaptado de BUFFLE; TERCIER-WAEBER, (2005).

Nos métodos de voltametria de redissolução catódica, inicialmente é formado um complexo eletroativo entre um ligante sintético específico e o Ferro (III) livre, e em seguida ocorre a adsorção desse complexo na superfície do eletrodo de trabalho. Com a varredura de potencial no sentido catódico o complexo ou o elemento é reduzido, gerando uma intensidade de corrente que pode ser

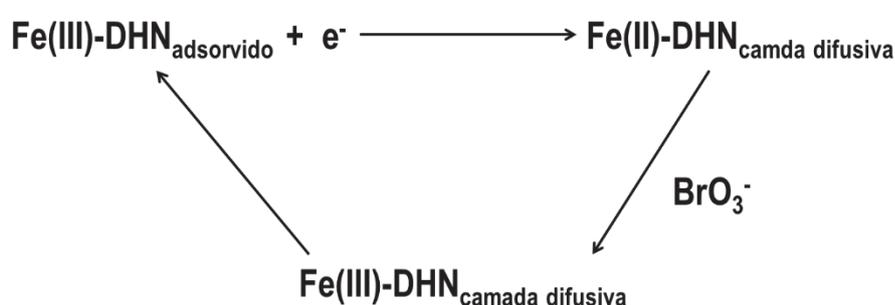
correlacionada com a concentração da espécie metálica (COLOMBO; VAN DEN BERG, 1997).

Dentre os ligantes utilizados para a determinação de Fe por AdsCSV, estão o 1-nitroso-2-naftol (GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1995), o 2-(2-tiazolilazo)-p-cresol (CROOT; JOHANSSON, 2000), a salicilaldoxima (RUE; BRULAND, 1995) e o 2,3-di-hidroxinaftaleno (DHN) (van den BERG, 2006). Todos eles têm sido utilizados com sucesso.

Outro avanço na técnica ocorreu com a introdução de agentes oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{ClO}_2^-$  (GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1994; ALDRICH; VAN DEN BERG, 1998) que apresentam um efeito catalítico amplificando a corrente de redução do analito de forma a melhorar significativamente a sensibilidade da técnica e um decréscimo nos limites de detecção a níveis de picomol por litro, o que apresenta uma grande vantagem na determinação do ferro em níveis traço (van den BERG, 1991).

No mecanismo de reação proposto por Obata e van den Berg (2001) (FIGURA 3), o ferro (III) forma um complexo com DHN  $[\text{Fe}(\text{DHN})_n]$ , que subsequentemente adsorve no eletrodo de gota de mercúrio durante a etapa de deposição que ocorre a  $-0,1$  V. Durante a varredura voltamétrica, o ferro (III) no complexo é reduzido a ferro (II), para assim ser reoxidado quimicamente a ferro (III) pelo bromato. O ferro (III) reoxidado contribui então, novamente, para um incremento na corrente de redução, o que melhora expressivamente a sensibilidade analítica.

FIGURA 3– MECANISMO DE REOXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO COMPLEXO Fe-DHN



FONTE: Adaptado de OBATA e van den BERG (2001)

O potencial do pico cataliticamente aumentado está na mesma localização que na ausência de bromato, indicando que o ferro recentemente reoxidado está complexado com DHN. Em vista do tempo de reação muito curto na camada de difusão próxima à superfície do eletrodo, é provável que o ferro (II) permaneça complexado com DHN durante todo o processo redox. Portanto, o seguinte mecanismo de reação indicado anteriormente é provável (OBATA; van den BERG, 2001).

Uma comparação de voltamogramas na presença de bromato mostrou linhas de base e um formato de pico muito melhorados e o aumento na sensibilidade foi cerca de 290 vezes maior do que na ausência do agente oxidante (OBATA; van den BERG, 2001).

A alta sensibilidade, a capacidade de avaliar diretamente a fração mais biodisponível do metal na amostra e ainda o baixo custo de aquisição e operação de um sistema voltamétrico, são características que têm impulsionado significativamente essa técnica no estudo da especiação química em águas naturais. O que torna esse método vantajoso para o estudo da biogeoquímica do ferro.

### 2.3.2 INTERPRETAÇÃO DE DADOS DE TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA.

A análise de especiação de Ferro (III) em águas oceânicas tem sido realizada por titulações em que o ferro se complexa a um ligante adicionado ( $L_A$ ) com constante de estabilidade conhecida, que compete com os ligantes naturais da amostra pelo ferro. Após um período para se estabelecer o equilíbrio, as frações de ferro livre e os complexos originalmente mais fracos que  $Fe-L_A$  são detectados por CLE-AdsCSV (ABUALHAIJA; VAN DEN BERG, 2014). A concentração de  $L_A$  adicionado determina a chamada “janela de detecção” do método CLE-AdCSV.

Operacionalmente, a titulação é realizada em alíquotas de amostras separadas com quantidades crescentes de ferro suficiente para complexar completamente todos os ligantes presentes na amostra. São então, adicionados ligantes sintéticos e as amostras são equilibradas por 10-12 h. A competição pelo ferro entre o ligante adicionado e o ligante natural é a base para os métodos de especiação (LAGLERA; MONTICELLI, 2017). A FIGURA 4 demonstra esquematicamente como isso ocorre.

FIGURA 4 – REPRESENTAÇÃO DA CLE-AdsCSV, MOSTRANDO TRÊS ESTÁGIOS DIFERENTES DE UMA TITULAÇÃO COM Fe E O PRINCÍPIO DA DETERMINAÇÃO DO COMPLEXO NA CÉLULA VOLTAMÉTRICA



Fe = ferro; L = Ligante natural; LA= Ligante adicionado

FONTE: Adaptado de SLAGTER (2018)

Devido à titulação ocorre o aumento na concentração de metal e o ligante natural livre é gradativamente saturado de forma que a curva de titulação resulta em uma faixa linear que é frequentemente usada para representar a sensibilidade do método e é usada para transformar intensidades de sinal em concentrações medidas para calcular outros parâmetros como concentração de ligantes naturais e constante de estabilidade de complexos (TUROCZY; SHERWOOD, 1997; KOGUT; VOELKER, 2001; VOELKER; KOGUT, 2001; HUDSON; RUE; BRULAND, 2003; WU; JIN, 2009; LAGLERA; DOWNES; SANTOS-ECHEANDÍA, 2013).

A partir da curva de titulação realiza-se o tratamento desses dados por meio de cálculos termodinâmicos padrão que permitem determinar a distribuição de ferro entre diferentes espécies (íons aquosos, espécies inorgânicas e complexos orgânicos de ferro) e os parâmetros de complexação (concentrações totais de ligantes e constantes de estabilidade condicional) (ACHTERBERG et al., 2001; LAGLERA; MONTICELLI, 2017).

A análise das características cinéticas da CLE-AdCSV, quando aplicada a amostras ambientais, tem demonstrado que em muitos casos a interpretação baseada no equilíbrio é questionável. Quando o equilíbrio com o ligante adicionado não é obtido, as constantes de estabilidade resultantes superestimam os valores

reais. Esta situação é particularmente preocupante para Fe(III), Ni(II), Co(II) e Cu(II) (VAN LEEUWEN, et. al, 2005)

Diversas abordagens e programas personalizados têm sido usadas entre a comunidade de pesquisadores envolvidos na análise da especiação metais traços, para a interpretação direta da titulação de águas naturais com metais. A precisão dos modelos matemáticos, no entanto, depende fortemente dos métodos de análise de dados utilizados e das habilidades com as quais eles são aplicados (PIŽETA et al., 2015).

Quando se considera essas abordagens para a especiação de metais, são necessárias realizar algumas suposições e simplificações. Primeiramente os cálculos baseiam-se no 'modelo discreto de forças de ligação' (uma ou mais classes de ligantes naturais,  $L_i$ ) (OMANOVIĆ; GARNIER; PIŽETA, 2014). Como os tipos mais comuns de compostos orgânicos dissolvidos presentes em águas naturais (como o ácido húmico, por exemplo), formam complexos com o metal livre ( $M'$ ) numa estequiometria de 1: 1 (CABANISS e SHUMAN, 1988), a reação de equilíbrio para a complexação pode ser descrita como:



Outra suposição que deve ser considerar é que para que se possa relacionar as intensidades medidas pela técnica selecionada apenas com a concentração das espécies presentes, é necessário que o equilíbrio completo tenha sido atingido antes da medição, negligenciando-se o efeito de outras reações competitivas pelo metal que possam alterar sua concentração (OMANOVIĆ; GARNIER; PIŽETA, 2014).

Sendo assim, a equação de equilíbrio é dada por:

$$K_i \equiv \frac{[ML_i]}{[M'][L_i']} \quad (6)$$

onde  $K_i$  é a constante de estabilidade do complexo metálico com  $L_i$ ,  $ML_i$  compreende todos os complexos de M com ligantes orgânicos,  $L_i'$  todos os ligantes não complexados e  $M'$  os metais não complexados.

A concentração total de ligantes naturais é determinada pelo balanço de massas:

$$[L_i] = [L_i'] + [ML_i] \quad (7)$$

Além dos parâmetros de complexação  $[L_i]$  e  $K_i$ , é possível determinar o coeficiente de correlação linear que é a constante de estabilidade do complexo  $ML_i$  ( $\alpha_{ML_i}$ ) que exprime a capacidade de cada ligante em competir por um metal e pode ser expressa pela razão da concentração do metal complexado pela concentração de metal livre:

$$\alpha_{ML_i} = \frac{[ML_i]}{[M']} = K_i \cdot [L_i] \quad (8)$$

As equações acima têm sido amplamente transformadas matematicamente nas equações de Ružić-van den Berg, Scatchard e de Langmuir-Gerringa quando se tem um modelo para apenas um ligante (RUZIC, 1982; VAN DEN BERG, 1982; GERRINGA; HERMAN; POORTVLIET, 1995), pois seu uso permite a fácil estimação dos parâmetros de complexação.

O método proposto por Ruzic/ van den Berg (1982) relaciona a razão entre a concentração do metal na forma lábil e a concentração do metal complexado vs. a concentração do metal lábil, e a linearização de van den Berg - Ruzic é obtida pela equação (9):

$$\frac{[M']}{[ML_i]} = \frac{1}{K'_{ML_i}[L_i]} + \frac{1}{[L_i]} \cdot [M'] \quad (9)$$

As transformações de van den Berg - Ruzic e de Scatchard são adequadas para uma regressão linear simples para estimar parâmetros de complexação para uma classe de ligantes. Já a transformação de Langmuir- Gerringa na aplicação direta da curva de titulação um ajuste não linear é favorecido. Além disso, essa última transformação permite obter os parâmetros de complexação para modelos com dois e até três classes de ligantes (LAGLERA; DOWNES; SANTOS-ECHEANDÍA, 2013; OMANOVIĆ; GARNIER; PIŽETA, 2014; PIŽETA et al., 2015).

O uso dessas equações possibilitou avanços significativos no estudo de curvas de titulação complexométrica, pois esses modelos permitem determinar os

parâmetros de complexação, especial metais em concentrações traços e ultra-traços em amostras de águas oceânicas fornecendo, assim, informações relevantes para o estudo da biogeoquímica do ferro. Entretanto, a exatidão e precisão satisfatórias dos dados medidos são essenciais para a obtenção de parâmetros finais confiáveis.

#### 2.4 O COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP)

O CEP está localizado na costa sul do Brasil ( $25^{\circ} 30'S$ ,  $48^{\circ} 25'W$ ) e é o terceiro ambiente estuarino mais importante da costa brasileira devido à sua dimensão, possui uma área de aproximadamente  $551,8 \text{ km}^2$ , à sua grande área de preservação ambiental e à suas intensas atividades humanas e portuárias que influenciam fortemente na economia do Sul do Brasil (BET, 2010; COMBI et al., 2013) (FIGURA 5).

FIGURA 5 – COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ (CEP)



FONTE: Projeto litoral nota CEM (2020) disponível em <http://www.litoralnotacem.com.br/textos.htm> acessado em 07/01/2020.

O clima é classificado como mesotérmico úmido subtropical, com uma precipitação média anual de 2000 mm e temperaturas variando de 16 ° C no inverno a 34 ° C no verão. Existem duas estações características; uma seca no final do outono até o final do inverno, mas geralmente interrompida no início do inverno por uma estação chuvosa curta e leve; e outra estação chuvosa durante o final da primavera e a maior parte do verão em que as chuvas são em média três vezes mais altas que no inverno (LANA et al., 2001; MARTINS et al., 2010).

A hidrodinâmica é influenciada pelas marés, mas principalmente pelo escoamento de água doce, onde os rios Cachoeira e Nhundiaquara contribuem com 82% da vazão total de água continental no CEP (MANTOVANELLI et al., 2004). O sistema é parcialmente misturado com um tempo de permanência em água doce de 3 dias e um escoamento médio de 200 m. As principais fontes de material particulado em suspensão nas águas superficiais são o escoamento da drenagem durante eventos de alta precipitação e a Zona de Turvação Máxima localizada entre a Ilha Teixeira e a seção transversal do Porto de Paranaguá (ANGULO; SOUZA; LAMOUR, 2006).

O CEP é uma região ambientalmente importante porque possui uma grande área de Mata Atlântica que abriga espécies ameaçadas de flora e fauna, além de Unidades de Conservação Ambiental estaduais e federais, com a Área de Proteção Ambiental de Guaraqueçaba, Estação Ecológica de Guaraqueçaba, Parque Nacional Superagüi e Estação Ecológica da Ilha do Mel (NIMAD, 1994).

A população estimada é de 201.200 pessoas (IBGE, 2019) e, durante o período de verão, atividades turísticas intensas podem aumentar esse valor em seis vezes (DAUNER; MARTINS, 2015). Além do turismo, na região ocorre intensa atividade portuária de exportação de grãos no Porto de Paranaguá, o maior para embarque de grãos da América do Sul, e transporte de ferro, madeira, produtos congelados e fertilizantes no porto de Antonina (LANA et al., 2001).

Com relação às atividades humanas predominantes na região, observa-se que são intensas as atividades desenvolvidas no âmbito do CEP, pois nele coexistem atividades pesqueiras, urbanas, portuárias e industriais, tais como indústria de fertilizantes e estocagem de produtos químicos (ARÉVALO, 2012).

O município de Antonina localiza-se no setor interno do estuário, e a economia da cidade se concentra no turismo, na pesca e nas atividades portuárias, que vêm crescendo devido à reativação de suas instalações portuárias. No setor

mediano do CEP, o município de Paranaguá é o principal centro urbano, industrial e portuário desse sistema, sendo o maior exportador de grãos do país. O município de Pontal do Paraná localiza-se na desembocadura sul do CEP e as principais atividades econômicas estão ligadas ao turismo e a pesca (ARÉVALO, 2012).

As áreas de extensos empreendimentos urbanos e portos como Antonina e Paranaguá resultam em pontos distintos de água de baixa qualidade com possível contaminação por poluentes nas margens desta baía (KOLM et al., 2002; DAUNER; MARTINS, 2015). A situação é mais grave no entorno da cidade de Paranaguá, que possui maior índice demográfico do litoral e onde a rede de coleta e tratamento de esgoto é inexistente ou ineficiente e muitas vezes o esgoto *in natura* é lançado em rios e canais, como por exemplo, nos rios Itiberê, Enboguauçu e canal do Anhaia, ou ainda diretamente na baía (KOLM et al., 2002). Recentemente, três estações de tratamento de esgoto foram instaladas na cidade de Paranaguá, mas ainda não atendem a toda a população, principalmente no verão, quando as chuvas e o número de habitantes aumentam consideravelmente, causando um transbordamento de esgoto não tratado no estuário (CABRAL et al., 2018).

Estudos anteriores nessa região identificaram essas atividades como possíveis fontes de poluentes inorgânicos, como metais e a presença de bactérias indicadoras fecais. Arsênio e cobre se encontram majoritariamente na fração dissolvida das águas superficiais com concentrações mais altas próximas às regiões com densas populações (ANJOS, 2006; ANJOS; MACHADO; GRASSI, 2012).

Processos biológicos, ingestão de água doce, interações água-sedimento e descarga de esgoto definem as condições nutricionais e tróficas da CEP juntamente com os processos hidrodinâmicos (LANA et al., 2001). Levando todos estes aspectos em consideração, estudos sobre o comportamento biogeoquímico e dinâmica do ferro são essenciais na avaliação dos efeitos da presença desses elementos na coluna de água no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá. Acredita-se que o conhecimento acerca das formas nas quais estes se encontram no ambiente, assim como seu comportamento, sejam determinantes na compreensão de seus efeitos para a biota aquática e igualmente.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais descritos nesse trabalho foram realizados nos laboratórios do Grupo de Química Ambiental da Universidade Federal do Paraná e nos laboratórios do grupo FI-TRACE & Laboratori Interdisciplinari sobre Canvi Climàtic do Departamento de Química da Universidad de las Islas Baleares.

#### 3.1 LIMPEZA DE FRASCOS E VIDRARIAS

Uma vez que esse trabalho envolve o estudo de elementos em concentrações traço em águas estuarinas, foram adotados procedimentos baseados em técnicas limpas validados internacionalmente (CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, 2002; U.S. EPA, 1996).

Todos os materiais utilizados nas análises foram previamente lavados com água corrente, detergente comercial e escova. Em seguida os frascos foram enxaguados exaustivamente com água corrente e 3 vezes com água destilada. Os frascos foram deixados imersos durante uma semana em banho de HCl 5 % (v/v).

A etapa subsequente ao banho ácido consistiu em enxaguar os frascos com água ultrapura por 5 vezes. Após isso, o material foi colocado em cabine de fluxo laminar até a secagem. Os materiais foram então armazenados em embalagens plásticas ainda dentro da capela e, posteriormente, ao abrigo de poeira e de outros contaminantes em potencial.

Durante todo o processo de limpeza, os materiais não foram colocados diretamente na bancada e sim em bandejas plásticas limpas e o manuseio do material foi realizado com auxílio de luvas de borracha sintética (nitrílica) com superfície microtexturizada.

#### 3.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e purificados quando necessário. Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm a 25°C) purificada pelo sistema Milli-Q, Millipore®. O hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) foi purificado por destilação isotérmica (CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, 2002) e o HCl foi purificado utilizando-se um destilador modelo *distillacid* da marca Berghof®. A solução estoque de Fe(III) foi

preparada pela diluição da solução padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Tritisol, Merck®), em meio ácido (HCl pH 2,0) nas concentrações 0,3; 3,0 e  $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ .

O ligante sintético 2,3-Dihidroxi-naftaleno (DHN) (Sigma-Aldrich®  $\geq 98 \%$ ) utilizado nas determinações de Fe(III) foi preparado pela sua dissolução em solução de HCl  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , nas concentrações de 1,0 e  $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . A solução tampão Piperazina-1,4-bis(ácido-2-hidroxi-propano-sulfônico) dihidratado (POPSO; Sigma-Aldrich®) foi preparada juntamente com o agente oxidante  $\text{KBrO}_3$  (Sigma-Aldrich®  $\geq 98\%$ ) em meio alcalino (pH 8,5) nas concentrações  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente (LAGLERA; BATTAGLIA; van den BERG, 2011).

A eventual presença de ferro na mistura POPSO/ $\text{KBrO}_3$  foi removida por sorção em uma suspensão de  $\text{MnO}_2$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , que foi preparada adicionando-se volumes iguais de uma solução de  $\text{NaOH}$   $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  a uma solução de  $\text{KMnO}_4$   $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e, posteriormente, lentamente sob agitação, adicionou-se  $\text{MnCl}_2$   $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Centrifugou-se a suspensão por 30 minutos a 3500 rpm e desprezou-se o sobrenadante. O precipitado foi lavado com água ultrapura e novamente centrifugado até que o sobrenadante se apresentasse incolor. Por fim, adicionou-se 250 mL de água ultrapura para atingir a concentração final de aproximadamente  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{MnO}_2$ . Adicionou-se 100  $\mu\text{L}$  da suspensão de  $\text{MnO}_2$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  para cada 100 mL de solução a ser purificada. Deixou-se sob agitação em mesa agitadora (TECNAL®, modelo TE-420) durante uma noite, e filtrou-se (van den BERG, 2006).

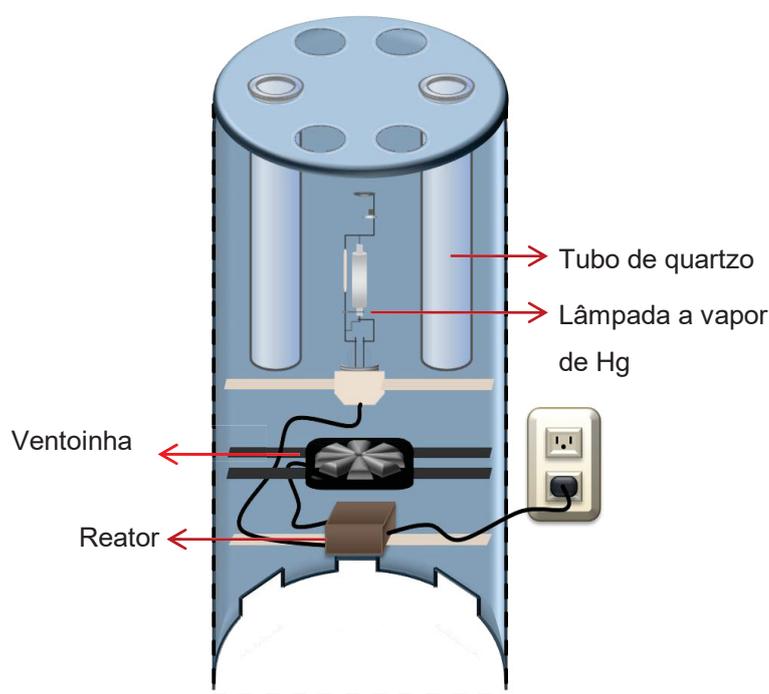
Para a condução dos experimentos foram utilizados um pHmetro Thermo Scientific® modelo Orion 3 Star e as medidas voltamétricas foram realizadas em um Analisador Voltamétrico modelo 797 VA Computrace Control da Methrom® com sistema de 3 eletrodos, modo multi-eletrodos, com eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio e eletrodo auxiliar de Pt. As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro de fluorescência da marca Varian®, modelo Cary Eclipse.

Na digestão das amostras de água marinha foi utilizado um reator de fotodegradação de matéria orgânica construído artesanalmente baseado nos trabalhos de CAMPOS et al., (2001) e ACHTERBERG; van den BERG, (1994).

Para a construção do corpo do reator, foi utilizado um tubo de PVC com tampa, de 25 cm de diâmetro e 55 cm de altura (FIGURA 6). Na tampa foram recortados seis orifícios circulares no diâmetro dos tubos de quartzo utilizados para

as amostras (26 mm de diâmetro, 1,0 mm de espessura e 20 cm de altura) de forma que a tampa do reator também serviu de suporte para os tubos. Centralizada entre os tubos de quartzo foi colocada como fonte de radiação ultravioleta, uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (Philips®, HPL-N), cujo bulbo externo foi removido para maior exposição das amostras à radiação. A superfície interna do reator foi recoberta com papel alumínio para maior reflexão da radiação nas amostras.

FIGURA 6 – VISÃO DE CORTE TRANSVERSAL DO DIGESTOR FOTOQUÍMICO



FONTE: O autor (2019).

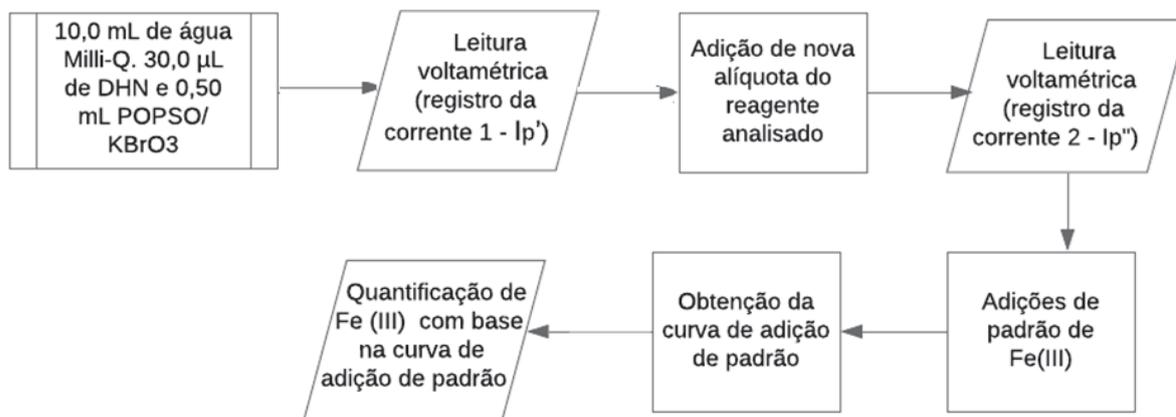
Para evitar a evaporação das amostras causada pela elevação da temperatura da lâmpada, o sistema foi resfriado pela adaptação de uma ventoinha (AC 115/230 v; 15/17 W) logo abaixo da lâmpada. Além disso, a base do reator foi mantida aberta para auxiliar no resfriamento.

### 3.3 DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE Fe(III) NOS REAGENTES.

A possível contaminação de Fe(III) oriunda dos reagentes utilizados foi determinada nas soluções POPSO/ $\text{KBrO}_3$  e no ligante sintético, para posteriormente

poder ser descontada dos resultados obtidos nas amostras. O procedimento utilizado está demonstrado conforme a FIGURA 7.

FIGURA 7 – PROCEDIMENTO PARA A DETERMINAÇÃO DE FERRO NOS REAGENTES



FONTE: O autor (2019).

Após a realização da primeira leitura voltamétrica, fez-se uma nova adição do reagente analisado de forma a triplicar sua concentração inicial. Na sequência, realizou-se 3 adições de padrão de Fe(III) para a construção de uma curva de adição de padrão para, por fim, determinar a concentração de ferro (LAGLERA; CAPRARA; MONTICELLI, 2016).

Para determinar a concentração de ferro nos reagentes utilizou-se a intensidade da corrente de pico ( $I_p'$  e  $I_p''$ ) dividida pelo coeficiente angular da reta obtida pela curva de adição de padrão. Neste caso, assume-se que a corrente de fundo é zero.

### 3.4 OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO E PARÂMETROS DE DESEMPENHO

Para se encontrar as melhores condições experimentais na determinação da concentração do ferro em águas estuarinas realizou-se o estudo dos parâmetros tempo de deposição, concentração de ligante sintético, potencial de deposição e sinal de excitação.

Para isso realizou-se o procedimento conforme descrito no item 3.3 deste documento, com a adição de  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  do padrão de Fe(III). Em seguida, as soluções foram submetidas a leituras voltamétricas.

Para avaliar o efeito do tempo de deposição, testou-se diferentes tempos de pré-concentração (0, 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 150 s). A influência do ligante DHN foi avaliada nas concentrações de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Para determinar o melhor potencial de deposição, testou-se os valores de 0,0; -0,1; -0,2; -0,3; -0,4; -0,5 e -0,6 V. Três modos de varredura (linear, varredura com pulso diferencial e com pulso de onda quadrada) foram estudados com o objetivo de determinar a melhor sensibilidade. Os parâmetros fixos utilizados foram os apresentados na Tabela 1.

TABELA 1– PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS PARA O ESTUDO DO MODO DE VARREDURA PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe(III)

Parâmetros	Valores
Purga inicial	300 s
Potencial inicial de varredura	-0,10 V
Potencial final de varredura	-1,15 V
Tempo de equilíbrio	7 s
Amplitude de pulso	0,05 V
Frequência	10 Hz

FONTE: CAPRARA; LAGLERA; MONTICELLI(2015)

Os parâmetros de desempenho avaliados foram os limites de detecção e de quantificação, a linearidade e a faixa de trabalho linear. Estes estudos foram realizados utilizando-se soluções contendo 30,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  do ligante sintético DHN, 0,5 mL da solução de POPSO/ $\text{KBrO}_3$ , de forma que a concentrações finais fossem de 5,0  $\text{mmol L}^{-1}$  e 20,0  $\text{mmol L}^{-1}$ , respectivamente.

As determinações dos limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram realizadas a partir da reta obtida pela regressão linear de adições padrão de 0,5; 1,0 e 2,0  $\text{nmol L}^{-1}$  de ferro ( $n=3$ ) e foram calculados conforme as equações (10) e (11), respectivamente (ANVISA,2017).

$$\text{LOD} = \frac{3xs}{S} \quad (10)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10xs}{S} \quad (11)$$

onde  $s$  é a estimativa do desvio padrão de 7 leituras do branco e  $S$  o coeficiente angular da curva analítica.

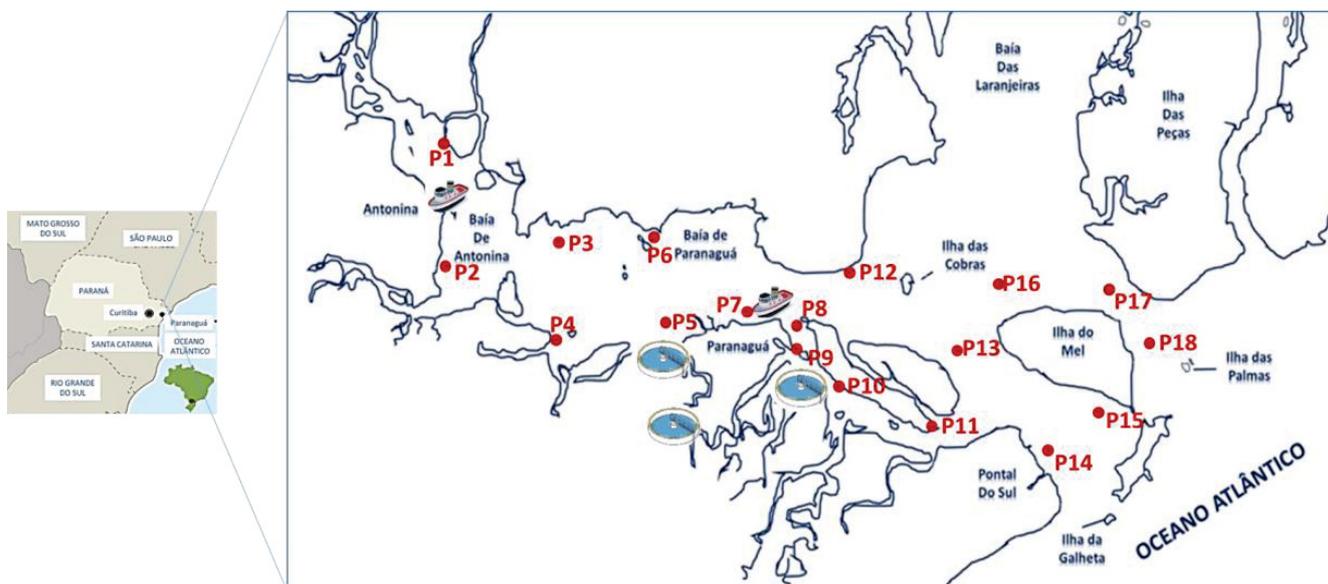
A faixa de trabalho linear foi avaliada aumentando-se a concentração de Fe(III) pela adição sucessiva de alíquotas de padrão com concentração conhecida à célula voltamétrica, juntamente com os demais reagentes analíticos. Foram construídas duas curvas analíticas, sendo a primeira utilizando-se água ultrapura e para a segunda com água do Mar Mediterrâneo digerida contendo baixo teor de ferro para avaliar o efeito da matriz.

A partir da curva analítica foi possível determinar a faixa linear de trabalho. Assim, em uma alíquota de 10 mL de água ultrapura ou água marinha, foram realizadas adições com intervalos de  $20 \text{ nmolL}^{-1}$  de padrão de Fe(III). Em cada adição do padrão foram realizadas três leituras da corrente de pico ( $I_p$ ) e o cálculo da concentração foi feito por meio das médias geradas dessas leituras.

### 3.5 LOCAIS DE COLETA E AMOSTRAGEM

A região de estudo desse trabalho foi o Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá, situado no litoral paranaense, mostrado na FIGURA 8.

FIGURA 8 – LOCAIS DE AMOSTRAGEM NO CEP



FONTE: O autor, (2020)

As campanhas de amostragem de águas superficiais foram coordenadas pelo professor César de Castro Martins, do Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha do Centro de Estudos do Mar, CEM, da Universidade Federal do

Paraná. Uma campanha de amostragem de inverno austral (agosto / 2014) e uma campanha de verão (janeiro e fevereiro / 2015) foram realizadas durante as marés baixas. Em cada uma das campanhas foram coletadas amostras em 18 pontos, para uma ampla cobertura espacial.

As amostras de águas superficiais foram coletadas com o auxílio de um frasco de polietileno que foi ambientado com a própria água a ser coletada. As amostras foram transferidas para frascos de polietileno, de capacidade de um litro, limpos (U.S.EPA, 1996). Após a amostragem todos os frascos foram acondicionados em sacos plásticos e armazenados em caixas térmicas preenchidas com gelo para minimizar a atividade biológica (CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, 2002). Durante toda a amostragem foram utilizadas luvas cirúrgicas sem talco. No laboratório as amostras foram armazenadas em freezer até o momento da realização das análises.

Temperatura, salinidade e profundidade foram medidas em cada local com perfis de CTD (do inglês “Conductivity, Temperature and Depth”), (CastAway P / N 400313 SonTek). Amostras de água também foram coletadas para determinação do oxigênio dissolvido (OD), determinado pelo método de titulação usando um titulador automático (Metrohm 702SM Titrino), séston (método gravimétrico) e pH (usando um medidor de pH digital - PHTEK). Os dados de precipitação foram fornecidos pelo Serviço Meteorológico do Paraná (SIMEPAR) (CABRAL et al., 2018).

### 3.6 DIGESTÃO DE AMOSTRAS

As amostras coletadas no CEP foram descongeladas sob temperatura ambiente dentro da capela de fluxo laminar e em seguida filtradas em sistema fechado de polissulfona por gravidade utilizando membranas de acetato de celulose de poro 0,22  $\mu\text{m}$ . As alíquotas reservadas para análise de metal dissolvido total foram acidificadas para pH 2 com HCl purificado.

Em seguida, as amostras foram submetidas à irradiação ultra violeta (UV) em tubos de quartzo tampados com papel filme por 6 horas.

### 3.7 ANÁLISE DO PROCESSO DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS POR FLUORESCÊNCIA

Para a avaliação da eficiência do método de digestão empregado, as amostras de água coletadas no CEP foram submetidas à análise por espectroscopia de fluorescência molecular nos modos emissão e sincronizado.

Os espectros de emissão de fluorescência foram obtidos na faixa entre 345 e 600 nm, com comprimento de onda de excitação de 330 nm. Os espectros de fluorescência sincronizada foram obtidos entre 250 e 600 nm, utilizando um intervalo de 18 nm entre os comprimentos de onda de excitação e emissão, ou seja,  $\lambda_{em} = \lambda_{exc} + 18$  nm. A largura de fenda dos monocromadores foi de 5 nm para todos os espectros obtidos com velocidade de varredura fixada em  $240 \text{ nm min}^{-1}$  e resolução espectral de 0,2 nm (SODRÉ; PERALTA-ZAMORA; GRASSI, 2004).

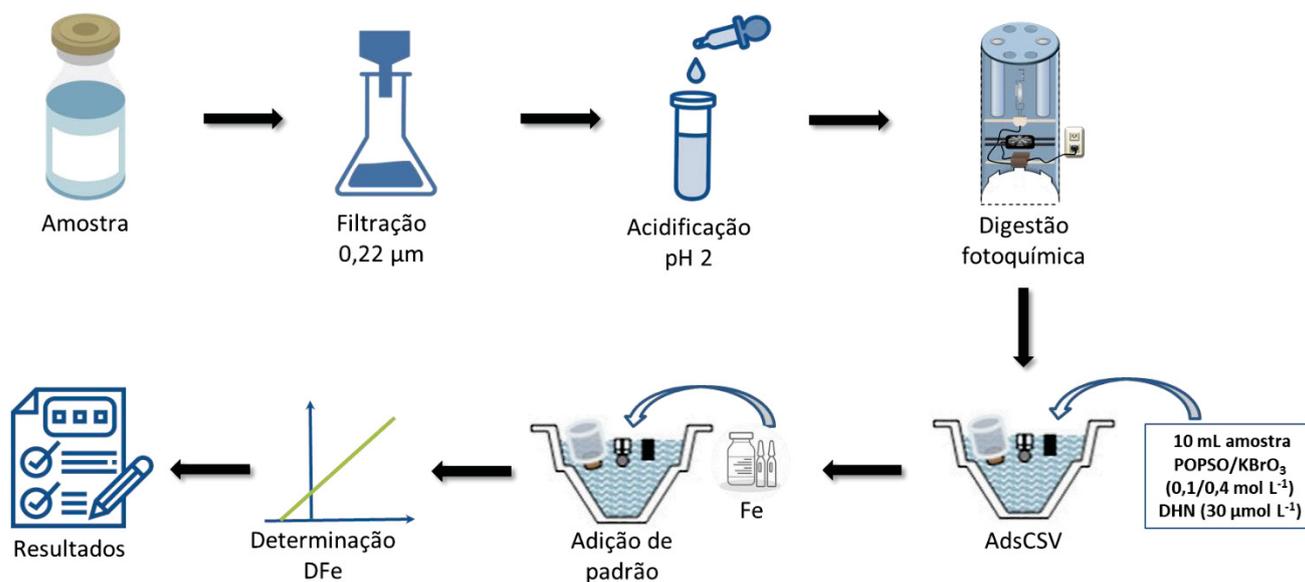
### 3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FERRO DISSOLVIDO POR VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE REDISSOLUÇÃO CATÓDICA.

A quantificação do FeD nas amostras do CEP digeridas foi realizada por Voltametria Adsorptiva de Redissolução Catódica utilizando-se o 2,3-Dihidroxi-naftaleno (DHN) como ligante sintético (LAGLERA; BATTAGLIA; van den BERG, 2011). A FIGURA 9 representa esquematicamente o procedimento adotado.

Foram transferidos 10,0 mL da solução ou amostra a ser analisada para a célula do analisador voltamétrico, adicionou-se  $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  DHN e 0,50 mL da solução mix de POPSO/ $\text{KBrO}_3$ , de forma que a concentração final fosse de  $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente.

Após as leituras das intensidades de corrente ( $I_p$ ) geradas, foram realizadas três adições de padrão de ferro e novamente para cada adição foram registradas as intensidades de corrente em triplicata. A construção da curva de adição de padrão foi realizada com os valores médios das correntes amostras nas triplicatas.

FIGURA 9– PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FERRO (III) DISSOLVIDO



FONTE: Adaptado de LAGLERA et al (2013)

As condições experimentais apresentadas na Tabela 2 descrevem as condições voltamétricas fixas para a quantificação de ferro, visto que alguns dos parâmetros foram avaliados (tempo de deposição, concentração de ligante sintético, potencial de deposição e sinais de excitação).

TABELA 2 - PARÂMETROS VOLTAMÉTRICOS FIXOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe(III) POR AdsCSV

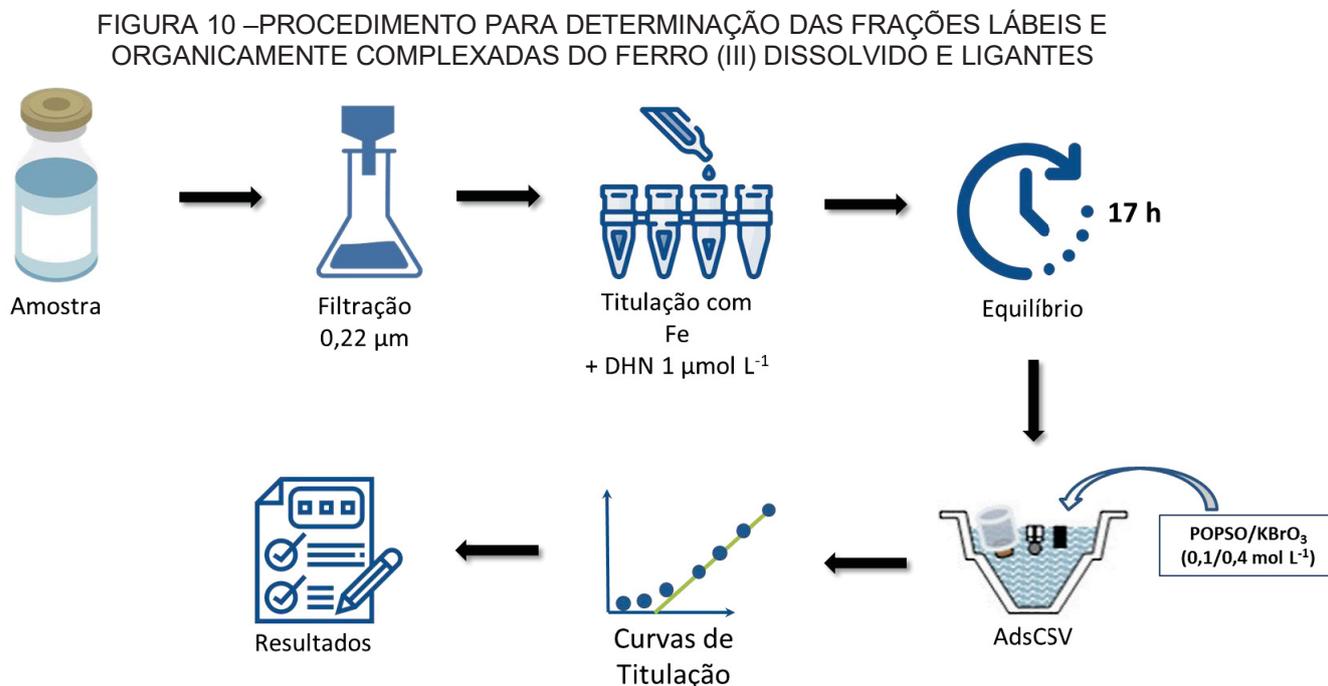
Parâmetros	Valores
Purga inicial com N <sub>2</sub>	300 s
Potencial inicial de varredura	-0,10 V
Potencial final de varredura	-1,15 V
Tempo de equilíbrio	7 s

FONTE: LAGLERA; BATTAGLIA; van den BERG, (2011)

### 3.9 TITULAÇÃO DE Fe(III) EM AMOSTRAS

A análise de especiação do ferro foi realizada pela técnica de voltametria de redissolução catódica, aliada à competição de ligantes, a CLE-AdsCSV, onde o ligante orgânico adicionado irá competir com os ligantes naturais da amostra. Através desta técnica, são determinadas frações de metal lábil, após um tempo de equilíbrio, quando se adiciona um ligante que compete com os ligantes naturais

presentes na amostra (CAMPOS; van den BERG, 1994). O procedimento está representado pelo fluxograma da FIGURA 10.



FONTE: Adaptado de LAGLERA et al (2013)

Inicialmente realizou-se uma titulação com amostra sintética onde adicionou-se aproximadamente 10,0 nmol L<sup>-1</sup> deferroxiamina mesilato (DFO) que atuou como "ligante natural" e 1 µmol L<sup>-1</sup> de DHN. Para esse experimento adicionou-se uma concentração de 5,0 nmol L<sup>-1</sup> de Fe(III) para simular uma concentração natural.

Adicionou-se 10 mL da solução preparada em frascos (tipo falcon já acondicionados com solução contendo o ligante e a concentração de ferro correspondente à adição) e adicionou-se alíquotas contendo 0; 0,8; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 nmol L<sup>-1</sup> de Fe(III). Após um período de aproximadamente 17 h em repouso para atingir o equilíbrio de complexação, realizou-se as leituras voltamétricas.

Para a amostra real realizou-se a filtração em membrana 0,22 µm, em pH natural. Para a titulação, algumas amostras (P.6, P.9, P.10 e P.12 coletadas no verão) foram diluídas até 1:25 (v/v) devido à altas concentrações de FeD. Após a diluição, foram adicionados em treze frascos previamente condicionados, 10 mL da amostra diluída com 1,0 µmol L<sup>-1</sup> do ligante DHN. Em seguida, adicionou-se

alíquotas do padrão de ferro nos frascos, com concentrações crescentes de ferro em faixas que variaram até  $150 \text{ nmol L}^{-1}$  dependendo da concentração de ferro total dissolvido presente na amostra.

Os frascos contendo a amostra e os reagentes ficaram em repouso por um período de 17 h para que o equilíbrio entre as espécies envolvidas fosse atingido (van den BERG, 2006). Cada dado gerado da titulação foi registrado em um gráfico de intensidade de corrente versus concentração de ferro para ambos os testes de titulação.

A partir da curva de titulação voltamétrica, que relaciona a intensidade da corrente de pico do complexo Fe(III)-DHN em função da concentração de ferro adicionado, somada à concentração do metal dissolvido originalmente presente na amostra, são determinadas as concentrações de ferro lábil (Fe') para cada ponto da curva, através da razão entre a intensidade de corrente e o coeficiente angular da faixa linear da curva de titulação. Um balanço de massas é utilizado para determinar a concentração de ferro complexado pelos ligantes naturais (FeL), calculando-se a diferença entre o teor de FeD e o teor de Fe', para cada ponto da titulação. Com esses valores e usando Equação (9) de linearização proposta por Ruzic (1982) e van den Berg (1982), é calculada a concentração de sítios ligantes disponíveis (L, incluindo as espécies livres e complexadas) e a constante de estabilidade condicional do complexo FeL ( $K_{FeL}$ ) que é definido como:

$$K_{FeL} = \frac{[FeL]}{[Fe'][L]} \quad (12)$$

em que [L'] é a concentração de ligantes naturais não complexada por ferro e o valor de  $K_{FeL}$  depende da composição da água do mar (salinidade, pH, metais traços de competição) (GLEDHILL; VAN DEN BERG, 1994).

Um valor para  $\alpha'$  é calculado a partir de:

$$\alpha' = \alpha_{Fe} + \alpha_{FeDHN} \quad (13)$$

onde  $\alpha_{Fe}$  é o coeficiente  $\alpha$  para complexação de  $Fe^{3+}$  (um valor de  $\alpha_{Fe} = 1,0 \times 10^{10}$ ) e o valor de  $\alpha_{FeDHN}$  ( $\alpha_{FeDHN}=1288$ ) foi calculado pela potência  $10^{\log K_{FeDHN}}$  multiplicado pela concentração de ligante DHN adicionado ( $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). O valor de

$\log K_{\text{FeDHN}}$  foi determinado por Laglera et. al., (2007), e corresponde à constante de estabilidade condicional do complexo FeDHN.

### 3.10 ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS

Para avaliar as principais tendências e identificar as relações entre as espécies de ferro presentes nas amostras, suas possíveis fontes e os parâmetros físico-químicos, uma matriz com 18 pontos de amostragem e 28 variáveis, 9 parâmetros físico-químicos e 5 fatores de especiação de ferro para as coletas de inverno e de verão foram utilizados como entrada para a análise exploratória. Devido à alta concentração de ferro encontrada nas amostras 6, 10 e 12, em comparação com as amostras restantes, resultou em uma importância muito grande nas análises dificultando a visualização de tendências do conjunto de dados. Dessa forma, esses pontos de amostragem foram removidos da matriz do conjunto de dados.

Os dados foram pré-tratados com escalonamento automático, antes da análise multivariada. Em seguida, foram realizadas a Análise de Componentes Principais (PCA) e o mapa de correlação. O mapa de correlação foi realizado, calculando-se o coeficiente de correlação de todos os fatores relativos a especiação de ferro, contra todos os parâmetros físico-químicos e exibido em um gráfico de mapa de calor. As amostras foram avaliadas utilizando-se apenas variáveis de verão, apenas variáveis de inverno e com as duas variáveis. Todo o tratamento dos dados foi realizado utilizando-se rotinas internas no MATLAB (MATLAB v 6.5).

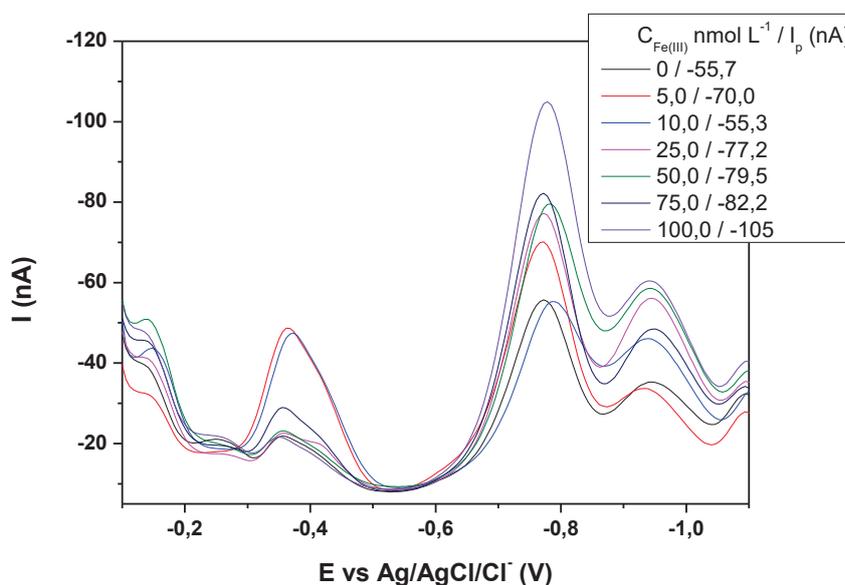
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ESTUDOS PRELIMINARES DO MÉTODO VOLTAMÉTRICO

Para testar a eficiência do método foram realizados diversos testes em água ultrapura, pois a mesma não iria apresentar o efeito de matriz e dessa forma seria possível entender o mecanismo do procedimento proposto.

Inicialmente realizou-se a adição dos reagentes para a análise voltamétrica sem nenhum tipo de tratamento e o resultado obtido está expresso na FIGURA 11 a seguir:

FIGURA 11 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO PARA ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÕES DE FERRO (III) DE 0 A 100 nmol L<sup>-1</sup> POR AdsCSV



FONTE: A Autora, (2016)

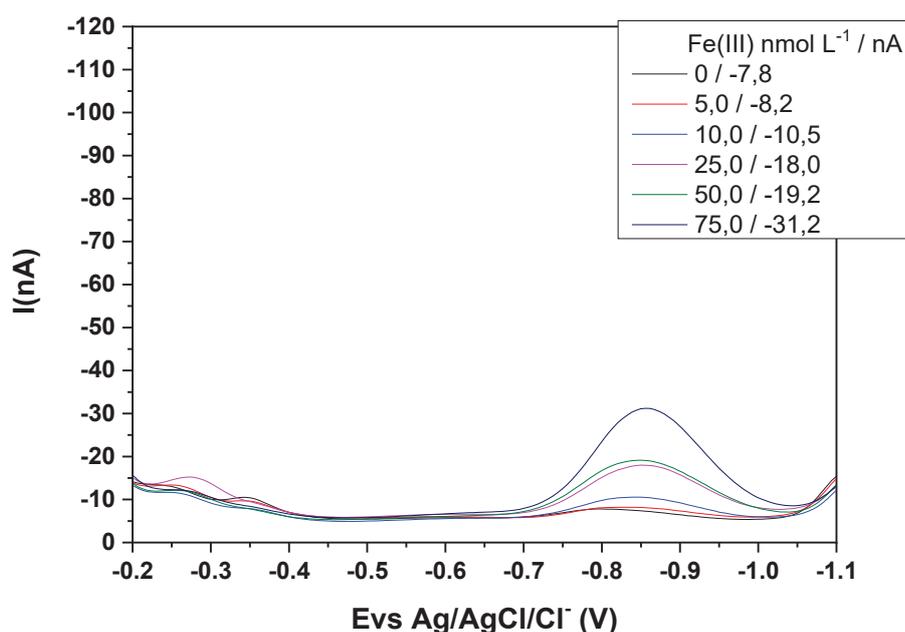
O voltamograma obtido apresentou uma grande quantidade de picos (-0,16 V, -0,37 V, -0,79 V e -0,94 V) e intensidades de correntes de pico relativamente altas. Entretanto pôde-se identificar o pico em -0,79 V como sendo referente ao complexo FeDHN, pois o mesmo sofreu aumentos em sua intensidade com a adição de padrão do metal conforme indicado na legenda da FIGURA 11. A presença de outros picos demonstra que as soluções de ligante sintético e mix tampão/intensificador de sinal devem conter outros íons metálicos além do ferro que podem interferir e formar complexos eletroativos com DHN e adsorverem no eletrodo de gota de mercúrio com um pico próximo ao do FeDHN.

Dos íons metálicos estudados por Obata e van den Berg (2001), a adição de  $100 \text{ nmol L}^{-1}$  de alumínio, cobalto, cádmio, manganês, molibdênio, níquel e zinco não apresentaram efeitos interferentes para o complexo FeDHN. Porém o cobre produziu um pico em  $-0,33 \text{ V}$ , chumbo em  $-0,53 \text{ V}$ , antimônio em  $-0,74 \text{ V}$  e vanádio em  $-0,88 \text{ V}$ . Assim, os picos em  $-0,37 \text{ V}$  e  $-0,94 \text{ V}$  podem ser atribuídos ao  $\text{Cu(II)}$  e possivelmente ao  $\text{V(III)}$  respectivamente.

Como alternativa para eliminar íons metálicos interferentes na especiação de metais traços em reagentes, diversos autores tem utilizado o dióxido de manganês (CAMPOS; VAN DEN BERG, 1994; LAGLERA et al., 2013; PIŽETA et al., 2015; SU et al., 2015). A suspensão de  $\text{MnO}_2$  é utilizada como um adsorvente fraco de íons. O metal inorgânico é adsorvido, e após o equilíbrio entre uma e oito horas, o  $\text{MnO}_2$  é removido por filtração (TOWN; FILELLA, 2000). A aplicação desse método de descontaminação pode levar a uma remoção de até 97 a 98 % dos metais presentes (CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, 2002).

Dessa forma, a próxima etapa consistiu em realizar a descontaminação dos reagentes preparados pela adição de  $\text{MnO}_2$  e submeteu-se os reagentes a nova análise voltamétrica conforme FIGURA 12.

FIGURA 12 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO PARA ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÕES DE FERRO (III) DE 0 A  $75 \text{ nmol L}^{-1}$  POR AdsCSV COM REAGENTES DESCONTAMINADOS POR  $\text{MnO}_2$



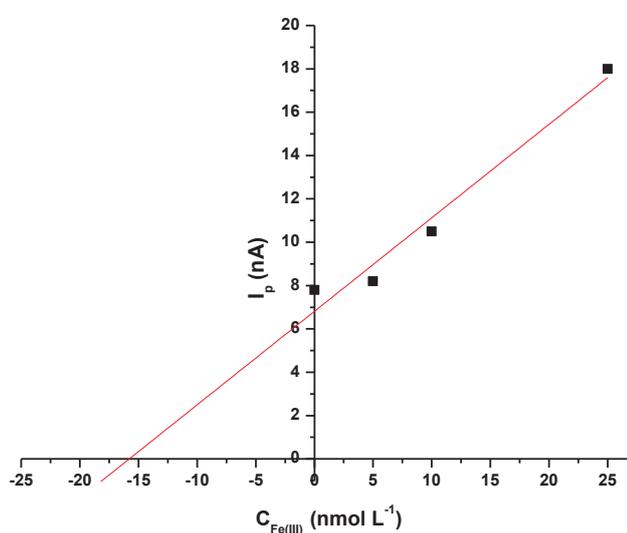
FONTE: A Autora, (2016)

É possível verificar a diminuição dos picos voltamétricos, que indica a eficiência na remoção de metais com o uso da suspensão de  $\text{MnO}_2$ . Comparando-se os voltamogramas das FIGURAS 11 e 12, pode-se observar que há uma diminuição na intensidade do pico referente ao Fe (III) de 55,7 nA para a leitura sem o tratamento de descontaminação dos reagentes, para 7,8 nA quando é realizada a descontaminação por dióxido de manganês.

Para os reagentes sem a descontaminação, não foi possível construir a curva de adição de padrão, visto que a variação na intensidade dos picos não foi linear em relação à concentração, o que pode ser explicado pela presença de outros metais que podem competir pelo ligante DHN e apresentar picos interferentes na amostra impossibilitando um tratamento de dados confiável.

Porém, para os reagentes purificados foi possível quantificar Fe (III) como demonstrado na FIGURA 13.

FIGURA 13 - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE Fe (III) EM REAGENTES DESCONTAMINADOS POR SUSPENSÃO DE  $\text{MnO}_2$  OBTIDA POR AdsCSV ( $R^2=0,95$ ,  $n=3$ )



FONTE: A Autora, (2016)

Com o procedimento de purificação dos reagentes, a concentração final de Fe(III) na célula voltamétrica foi de  $15,8 \text{ nmol L}^{-1}$ . Sabendo-se que outros íons metálicos podem interferir ao formar complexos eletroativos com DHN e adsorver sobre o eletrodo gota de mercúrio com um pico próximo ao de ferro, o uso de dióxido

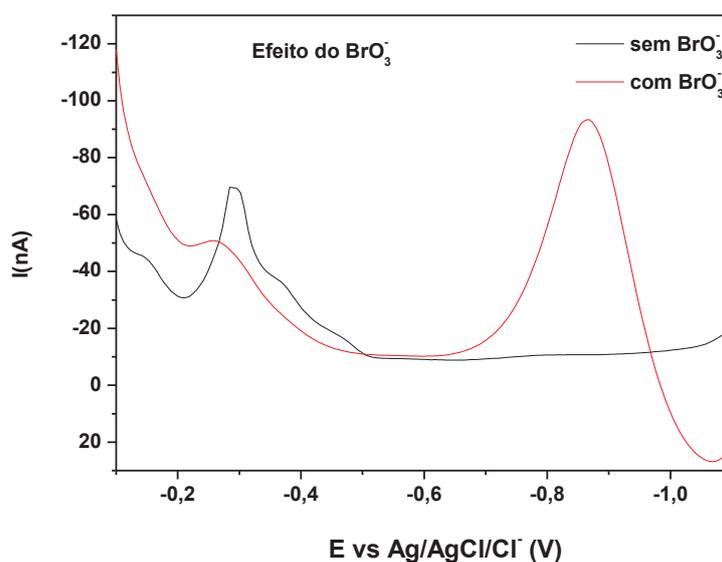
de manganês para a minimização ou até mesmo eliminação desses contaminantes, se faz uma etapa crucial na especiação de Ferro em águas oceânicas.

## 4.2 EFEITO CATALÍTICO DO OXIDANTE

A melhoria dos limites de detecção na determinação das concentrações de ferro por CSV foi alcançada pela adição de oxidantes como o bromato.

Com base nos picos intensos obtidos nos testes realizados anteriormente, realizou-se leituras voltamétricas com e sem o oxidante  $\text{BrO}_3^-$  para investigar a presença de contaminante eletroativo no bromato que pudesse estar interferindo na leitura do ferro. A natureza catalítica do bromato na reação de redox de Ferro (III) / Ferro (II) é confirmada através do voltamograma representado pela FIGURA 14.

FIGURA 14 - VOLTAMOGRAMA OBTIDO PARA ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÃO DE  $100 \text{ nmol L}^{-1}$  DE  $\text{Fe(III)}$  PARA AVALIAR O EFEITO DO  $\text{BrO}_3^-$  ( $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) POR AdsCSV



FONTE: A Autora, (2017)

Na FIGURA 14, observa-se que a altura do pico é amplificada quando o bromato é adicionado. A corrente observada é a redução eletroquímica do complexo FeDHN adsorvido com um efeito catalítico causado pelo bromato que forçou a oxidação imediata do Fe (II), recém-criado na superfície do eletrodo de Hg (LAGLER et al., 2013). Nesse caso não se pôde observar a presença de

contaminante no potencial de redução do ferro que pudesse interferir no sinal analítico.

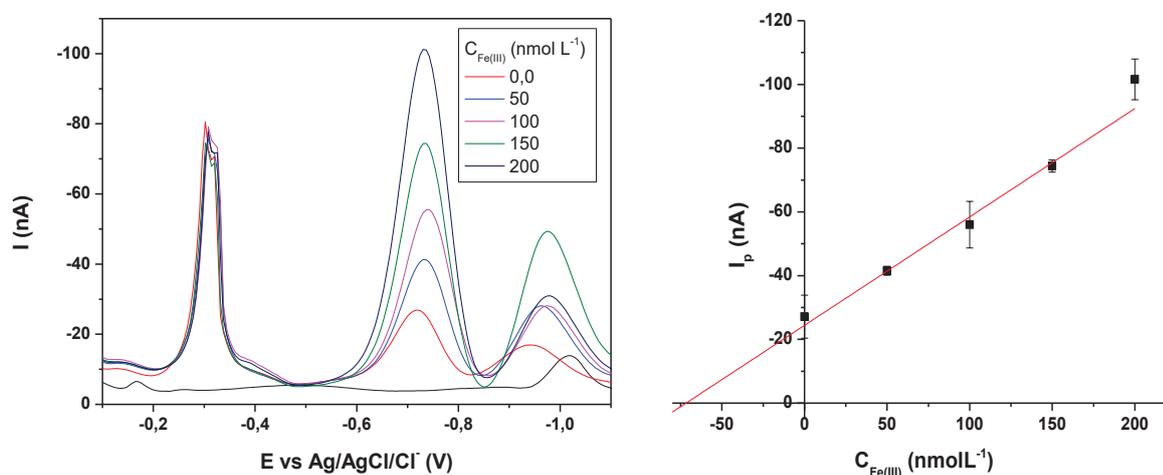
No estudo de interferências realizado por Obata e van den Berg (2001), as correntes de pico para cobre, chumbo e antimônio não são aumentadas pela adição de bromato, e esses metais não interferem na determinação de ferro em condições otimizadas. Entretanto, de acordo com os autores o pico de vanádio foi aumentado pela adição de bromato, indicando um efeito catalítico análogo ao observado aqui para o ferro, de forma que esse metal pode vir a ser um interferente na análise de águas oceânicas.

#### 4.3 QUANTIFICAÇÃO DE Fe(III) POR AdsCSV COM DHN COMO LIGANTE EM NaCl

O estudo subsequente constituiu em testar uma matriz diferente de forma a elucidar as possíveis interferências de matriz. O uso da solução de NaCl  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  foi proposto, pois a mesma possui força iônica igual à da água do mar (LAGLERA et al., 2013) o que pode acarretar em resultados mais fidedignos ao ambiente estudado.

Para isso, foi analisada uma solução de NaCl  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  previamente purificada com o uso de  $\text{MnO}_2$ , com adições de Fe(III) que variaram de 0 a  $200 \text{ nmol L}^{-1}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 15.

FIGURA 15- VOLTAMOGRAMA PARA ADIÇÃO DE 0 A  $200 \text{ nmol L}^{-1}$  DE Fe(III) EM NaCl  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  POR AdsCSV E CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE Fe(III) ( $n=3$ ;  $R^2= 0,98$ )

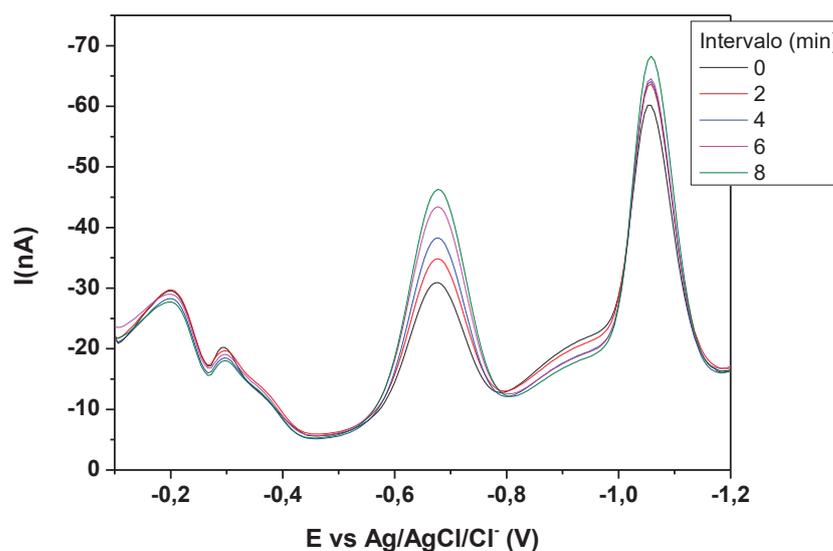


FONTE: A Autora, (2017)

Novamente, pôde-se observar a presença de contaminantes de cobre (-0,33 V) e vanádio (-0,99V) na solução de NaCl 0,7 mol L<sup>-1</sup>. Porém o pico de redução do FeDHN está bem resolvido e o Fe(III) foi quantificado em 71,69 nmol L<sup>-1</sup> (4,00 µg L<sup>-1</sup>). Os níveis de contaminação encontrados eram esperados visto que o NaCl utilizado nesse experimento era de qualidade P.A. Uma alternativa para diminuir ainda mais essas concentrações seria adições sucessivas de MnO<sub>2</sub> (CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, 2002)

Outro efeito que foi observado nesse estudo com a solução de NaCl foi que a leitura sucessiva da mesma solução sem realizar a adição de padrão de ferro apresentou um incremento do sinal (FIGURA 16).

FIGURA 16 - VOLTAMOGRAMA PARA LEITURAS SUBSEQUENTES DE SOLUÇÃO DE NaCl 0,7 mol L<sup>-1</sup> COM 3,0 nmol L<sup>-1</sup> DE Fe(III) POR AdsCSV



FONTE: A Autora, (2017)

O aumento na intensidade dos picos que foi observado pode ser atribuído à contaminação na célula. Essa contaminação é, provavelmente, uma contribuição da solução de KCl que preenche o eletrodo de referência.

O mesmo efeito foi observado por van den Berg (2006) e de acordo com o autor medidas repetidas de ferro em água ultrapura, água do mar e água digerida mostraram que o pico de ferro aumentou gradualmente em vários picomolares a cada repetição de varredura. A causa foi rastreada até o KCl na ponte salina do

eletrodo de referência. Isso ocorre através da *Frits* de vidro do eletrodo quando amostras acidificadas são adicionadas à célula e também por permeação da solução. Por esta razão, o KCl foi purificado com  $MnO_2$ .

#### 4.4 ESTÁGIO NA UNIVERSIDADE DAS ILHAS BALEARES - ESPANHA

Apesar dos esforços empreendidos para diminuir os níveis de concentração de ferro nos reagentes e sensibilidade adequada para se implementar o protocolo analítico para especiação de Fe(III) em águas oceânicas, não foi possível chegar a limites satisfatórios para esses dois problemas.

Dessa forma, foi realizado um estágio no período de março/2018 na Universitat de les Illes Balears, Espanha supervisionado pelo prof. Dr. Luis Miguel Laglera, em que foram revisados diversos aspectos fundamentais para o uso da técnica voltamétrica na quantificação e especiação de ferro em águas oceânicas.

A fim de minimizar ao máximo contaminações por ferro durante todo o processo de análise várias medidas foram tomadas. Dentre essas medidas estão:

- Para a filtração das amostras o uso de membranas de acetato de celulose com  $0,22\mu m$  de porosidade e filtração por gravidade;
- O manuseio mínimo dos reagentes durante o preparo das soluções;
- O armazenamento das soluções e dos materiais utilizados em sacos plásticos duplos e fechados;
- A limpeza constante dos materiais utilizados e especialmente da célula voltamétrica para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos que possam interferir a leitura voltamétrica;
- O estancamento do vazamento de KCl do eletrodo de referência através da *Frits* pelo fechamento dos furos presentes na camisa do eletrodo; e
- Proteção com filmes de plástico da cabine de fluxo laminar, pipetas e pissetes.

Essas medidas visaram reduzir as contaminações provenientes dos reagentes utilizados (DHN e mistura POPSO/ $KBrO_3$ , KCl), e da manipulação dos

materiais utilizados e das amostras, o que levou a prova de branco com menores índices de ferro e valores de LOD na ordem de  $\text{pmol L}^{-1}$ .

Além disso, foram realizadas especiação de ferro em amostras simuladas que permitem descrever as condições de equilíbrio entre o metal e os ligantes naturais presentes na amostra e estimar as concentrações de íons metálicos livres.

Com base nas práticas realizadas durante o estágio, os novos protocolos de análise foram implantados no laboratório de Química Ambiental da UFPR e foi possível dar prosseguimento ao projeto conforme os resultados discutidos nos próximos itens.

#### 4.5 OTIMIZAÇÃO E FIGURAS DE MÉRITO

É muito comum nas técnicas de voltametria de redissolução, interferências devido à sobreposição de picos de outros elementos presentes na amostra. A escolha criteriosa do potencial e tempo de deposição e da concentração de ligante adicionado podem eliminar alguns desses problemas (BROWN; MILTON, 2005).

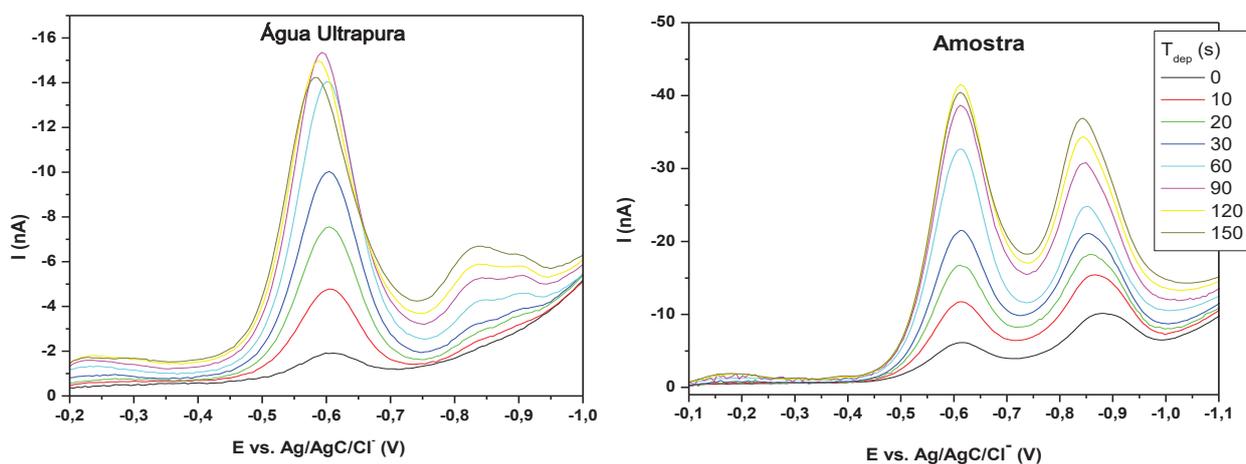
A partir da aplicação das práticas para minimização da contaminação nos laboratórios da UFPR, foram realizados os estudos de otimização e de figuras de mérito em água ultrapura e em amostra de água do Mar Mediterrâneo digerida conforme método proposto por van den Berg (2006). Dessa forma, foi possível avaliar o efeito de matriz, como diferença de salinidade e a presença de outros metais que podem vir a complexar com o ligante natural adicionado e interferir na quantificação de ferro, nos parâmetros estudados, tendo em vista que a amostra de água do mar utilizada não apresenta matéria orgânica e a concentração de ferro nessa amostra foi avaliada no laboratório da Universitat de les Illes Balears apresentando concentrações abaixo do limite de quantificação do método voltamétrico ( $0,36\text{nmol L}^{-1}$ ) implantado no laboratório da UFPR.

##### 4.5.1 Tempo de Deposição

Foram estudados diferentes tempos de deposição para selecionar o tempo de melhor resposta, pois esse parâmetro determina a pré-concentração do analito no eletrodo de trabalho, afetando, assim a detectabilidade da técnica. Para isso

avaliou-se tempos que variaram de 0 a 150 s e o efeito do tempo de deposição na intensidade da corrente de pico está apresentado na FIGURA 17.

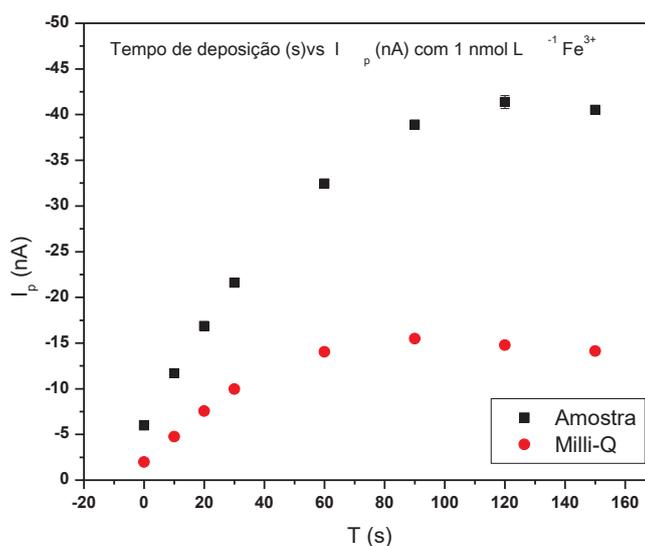
Figura 17 - EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR MEDITERRÂNEO COM ADIÇÃO DE  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  DE Fe(III) POR AdsCSV



FONTE: A autora, (2018)

As intensidades de correntes de pico foram registradas e estão apresentadas pelo gráfico da FIGURA 18.

FIGURA 18 – EFEITO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO vs INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR MEDITERRÂNEO COM ADIÇÃO DE  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  DE Fe(III) POR AdsCSV ( $n=3$ )



FONTE: A autora, (2018)

Pode-se observar que em ambas as análises, após tempos mais longos de deposição, a relação entre a intensidade de pico e o tempo perde a linearidade. Esse efeito ocorre devido a saturação da gota de Hg no eletrodo de trabalho. Para a água ultra-pura a maior intensidade de corrente de pico ocorre com 90 s de deposição (15,5 nA), enquanto que para a amostra ocorreu com 120 s de tempo de deposição (41,4 nA). Porém, para a amostra, esse tempo também apresentou maior estimativa de desvio padrão ( $\pm 0,71$ ). Essa menor reprodutibilidade também é um indicativo de saturação da gota, de forma que esse ganho de sinal não se mostrou vantajoso. Assim, optou-se por trabalhar com o tempo de 90s pois o mesmo também apresenta boa separação com o pico interferente de redução do vanádio relatado por van den Berg (2006), além do que 90s permite uma melhor frequência analítica quando comparado a tempos maiores de deposição.

A diferença nas intensidades de pico entre água ultra-pura e a amostra de água marinha pode ser explicada pelo aumento da força iônica. A presença de cátions como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na água do mar podem estabilizar os complexos de ferro ao se complexarem ao ligante sem necessariamente ocupar diretamente qualquer um dos sítios de ligações entre o ligante e o ferro (HERING e MOREL, 1988). O que pode ter resultado em maiores valores de intensidade de pico na amostra do que em água ultrapura conforme observado.

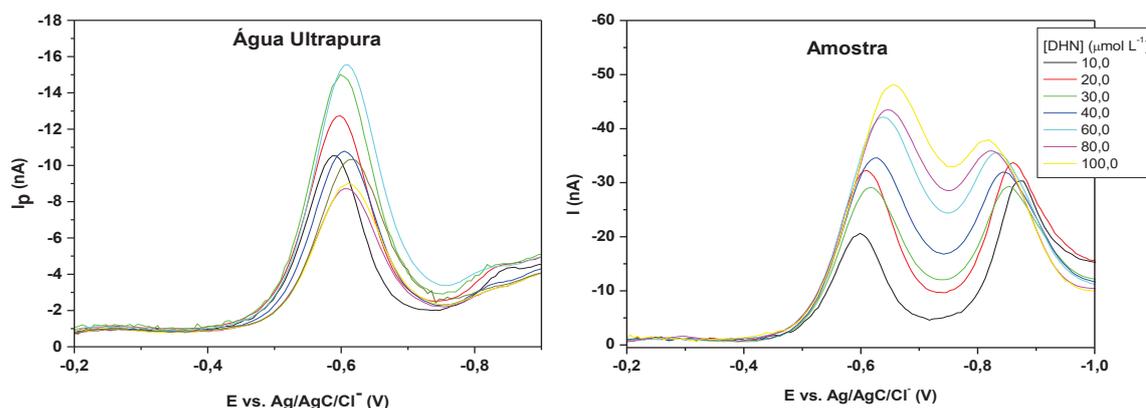
O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa, ficando geralmente entre 30 s e 3 min. De acordo com diversos autores estudados, o tempo de deposição para o Fe (III) com o DHN como ligante sintético pode variar de 30s (CAPRARA; et. al., 2015) a 300s (OBATA; VAN DEN BERG, 2001) de forma que o tempo de deposição escolhido como condição de compromisso para esse trabalho está de acordo com o reportado na literatura.

#### 4.5.2 Concentração de Ligante Sintético DHN

O efeito da concentração do ligante orgânico sintético 2,3-Dihidroxi-naftaleno (DHN) foi estudado porque a intensidade do pico do complexo eletroativo,  $\text{FeDHN}$ , pode aumentar de maneira proporcional à concentração do ligante sintético utilizado. Avaliou-se concentrações que variaram de 10 a 100  $\mu\text{mol L}^{-1}$  do ligante e a FIGURA

19 mostra os voltamogramas obtidos para as variações da concentração de ligante adicionado em água ultrapura e em água marinha.

FIGURA 19 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGANTE SINTÉTICO DHN EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  DE Fe(III) POR AdsCSV



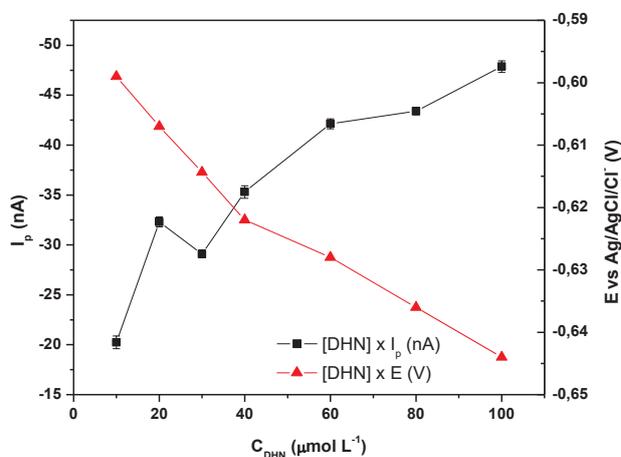
FONTE: A autora, (2018)

É possível observar no voltamograma de análise de água marinha que com o aumento da concentração de DHN ocorre um aumento na intensidade de corrente de pico para o ferro, porém apresenta também uma interferência do complexo formado entre o vanádio naturalmente presente em águas oceânicas com o ligante artificial DHN (VDHN), que leva a alteração no potencial de redução do complexo FeDHN levando a uma sobreposição entre os picos para os dois metais. Interferências pelo vanádio já foram relatadas por outros autores (van den BERG, 2006; LAGLERA et al., 2013; OBATA; van den BERG, 2001).

O complexo VDHN é eletroativo e produz um pico em  $-0,87 \text{ V}$  (OBATA; van den BERG, 2001). De acordo com van den Berg (2006), a concentração de vanádio na água do mar é relativamente constante a  $\sim 30 \text{ nmol L}^{-1}$ .

O processo pode ser observado no gráfico apresentado pela FIGURA 20 que representa a influência da variação da concentração de DHN na intensidade da corrente e no potencial.

FIGURA 20 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LIGANTE SINTÉTICO DHN vs INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO vs POTENCIA DO PICO DE REDUÇÃO DO Fe (III)-DHN EM AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 1,0 nmol L<sup>-1</sup> DE Fe (III) POR AdsCSV (n=3)



FONTE: A autora, (2018)

O potencial do pico de redução de FeDHN mudou aproximadamente 50 mV no sentido catódico quando a concentração de DHN aumentou de 10,0 para 100,0 µmol L<sup>-1</sup>. O mesmo efeito foi observado por Obata e van den Berg (2001). Estes autores verificaram que o sinal de corrente do ferro aumenta com a concentração de DHN até que a altura do pico atinge um patamar nas concentrações de DHN entre 5 e 40 µmol L<sup>-1</sup>.

Apesar de concentrações maiores de DHN proporcionarem uma maior intensidade de corrente de pico, optou-se por trabalhar com a concentração de 40 µmol L<sup>-1</sup> em que o pico de ferro é totalmente resolvido e o pico de vanádio é 250 mV mais negativo que o do ferro, facilitando a determinação da intensidade do pico de corrente do analito.

#### 4.5.3 Potencial de Deposição

O potencial de deposição pode afetar a adsorção do complexo no eletrodo de trabalho (Aldrich e van den Berg, 1998) e como consequência, afetar a sensibilidade do método.

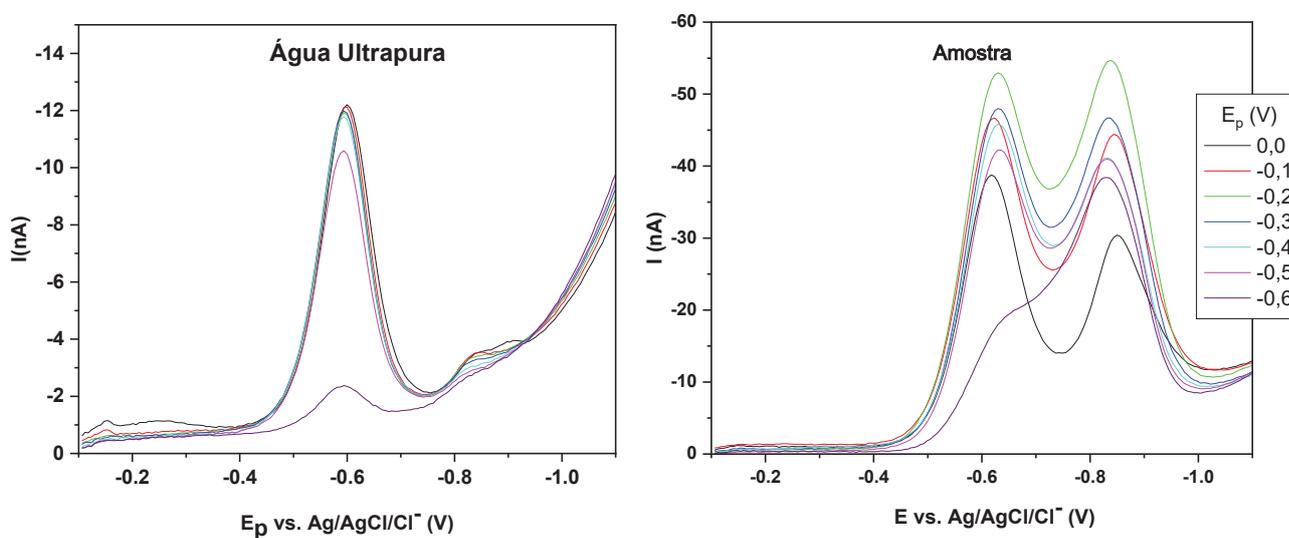
Para realizar determinações de íons metálicos por meio da voltametria de redissolução catódica, forma-se uma gota pendente de mercúrio, inicia-se uma

agitação cuidadosa e é aplicado um potencial correspondente a alguns décimos de volt mais positivo que o potencial de meia-onda do íon de interesse.

Assim, estudou-se a influência do potencial de deposição aplicando potenciais que variaram de 0,0 a -0,6 V. Os voltamogramas e resultados obtidos para esse experimento estão demonstrados na FIGURA 21.

Os voltamogramas apresentados demonstram o efeito de matriz no parâmetro estudado pela presença de vanádio. Em potenciais de deposição mais negativos ocorre uma inversão na intensidade de pico, em que o pico para o complexo FeDHN se torna menor que para o complexo VDHN. A escolha do potencial de deposição leva a etapas de pré-concentração mais seletivas (ALEIXO, 2003), então pode-se inferir que a aplicação de potencial de -0,6V foi mais eficiente na pré-concentração do complexo VDHN.

FIGURA 21 – EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  DE Fe(III) POR AdsCSV

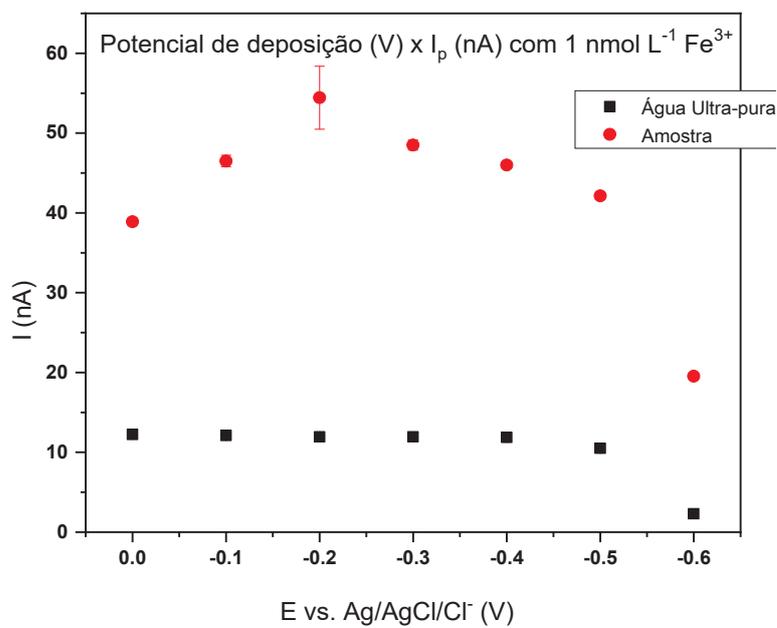


FONTE: A autora, (2018)

A partir do gráfico da FIGURA 22 a seguir, é possível observar que a variação do potencial de deposição entre 0,0V e -0,4V não teve efeito na altura do pico para a água ultrapura, enquanto nos potenciais mais negativos que -0,4 V a altura do pico diminuiu gradualmente até que em -0,6V essa diminuição é significativa. Já a sensibilidade ao ferro ( $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$ ) na água do mar contendo  $40 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de DHN aumentou quando o potencial de deposição diminuiu de 0,0 a - 0,2

V, potencial em que produziu maior sensibilidade (58,9 nA), seguido de uma leve diminuição até que, novamente, com -0,6 V a diferença é bem significativa.

FIGURA 22– EFEITO DO POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO VS INTENSIDADE DE CORRENTE DE PICO ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE  $1,0 \text{ nmol L}^{-1}$  DE Fe(III) POR AdsCSV (n=3)



Fonte: A autora, (2018)

A interferência pelo Vanádio tem efeito sobre o parâmetro estudado, pois no sentido catódico do potencial de deposição a intensidade da corrente do pico referente ao vanádio aumentou se sobrepondo ao pico de redução do complexo de ferro. O potencial de meia onda característico da redução do complexo FeDHN é de -0,6V (van den BERG, 2006), de forma que, na amostra, os potenciais de deposição mais negativos a partir de -0,3V diminuem a eficiência na eletrodeposição do complexo Fe(III)-DHN e são mais sensíveis para o VDHN.

Com base nesse estudo foi escolhido -0,1 V como potencial de deposição, pois propicia elevada intensidade na corrente de pico para o ferro e uma boa separação do pico interferente para o vanádio.

#### 4.5.4 Avaliação do Modo de Varredura

Para melhorar a sensibilidade dos métodos voltamétricos diferentes modos de excitação têm sido aplicados na determinação de metais em níveis traço e ultra-traços em água do mar. A forma de varredura mais básica é a linear cujo potencial varia linearmente com o tempo (SKOOG; WEST; HOLLER, 2006), mas o uso dos módulos de pulso (pulso diferencial e onda quadrada) são comumente empregados quando se usa o eletrodo de mercúrio de gota pendente como eletrodo de trabalho, pois corrigem efetivamente as contribuições de corrente de fundo (ACHTERBERG; BRAUNGARDT, 1999).

Neste caso as medidas de corrente e aplicações de potencial e pulsos de potencial são realizadas em intervalos de tempo muito pequenos. Na polarografia de pulso a programação de potencial é feita aplicando-se um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial linearmente crescente (para pulso diferencial) e em forma de escada (para pulso de onda quadrada) (ALEIXO, 2003).

O pulso aplicado é de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é imposto durante 50 a 60 ms. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms cada um; uma em S1 logo antes da aplicação do pulso, e outra em S2, imediatamente após o final do pulso. A diferença de corrente por pulso  $\Delta_i$  é registrada em função do aumento da voltagem. Dessa maneira a corrente capacitiva (uma das principais componentes da corrente de fundo) é compensada, pois os seus valores nos dois pontos em que a corrente foi amostrada são muito próximos (o valor da amplitude do pulso superposto) (ALEIXO, 2003; SKOOG; WEST; HOLLER, 2006).

Por isso, os modos de varredura linear, por pulso diferencial e por onda quadrada foram avaliados para esse estudo. Os resultados obtidos estão expressos na TABELA 3 a seguir.

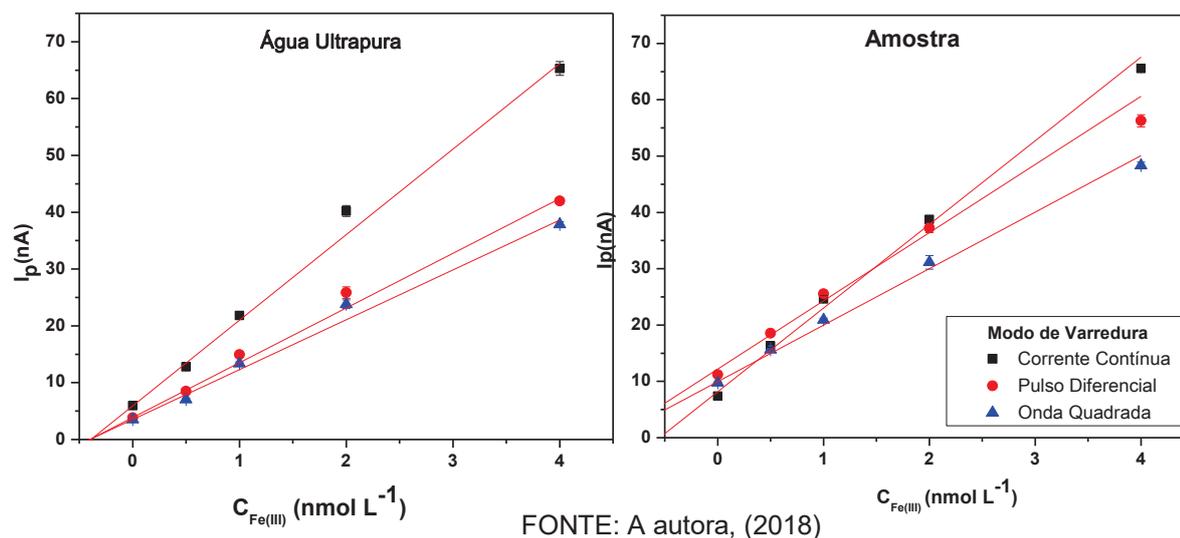
TABELA 3 - RESULTADOS OBTIDOS PARA O ESTUDO DOS MODOS DE VARREDURA PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe (III) POR AdsCSV (n=3)

Água Milli-Q							Amostra						
CC		DPV		SW			CC		DPV		SW		
$C_{Fe(III)}$ nmol L <sup>-1</sup>	$I_{p_{med}}$ (nA)	DP	$I_{p_{med}}$ (nA)	DP	$I_{p_{med}}$ (nA)	DP	$C_{Fe(III)}$ nmolL <sup>-1</sup>	$I_{p_{med}}$ (nA)	DP	$I_{p_{med}}$ (nA)	DP	$I_{p_{med}}$ (nA)	DP
0,0	5,96	0,07	3,83	0,05	3,51	0,09	0,0	7,39	0,21	11,2	0,26	9,78	0,09
0,5	12,77	0,15	8,51	0,22	7,05	0,24	0,5	16,3	0,26	18,57	0,21	15,6	0,2
1,0	21,80	0,35	14,93	0,40	13,37	0,31	1,5	24,63	0,58	25,53	0,40	20,93	0,30
2,0	40,20	0,95	25,83	1,02	23,80	0,75	3,0	38,76	0,40	37,23	0,80	31,13	1,19
4,0	65,30	1,23	41,97	0,38	37,87	0,46	6,0	65,53	0,61	56,26	1,09	48,33	0,60
$R^2/\alpha$	0,991/	15,1	0,997/	9,6	0,992/	8,8	$R^2/\alpha$	0,995/	15,0	0,991/	11,0	0,996/	9,5

Legenda: CC (Corrente Contínua); DPV (Pulso Diferencial); SW (Onda Quadrada);  $\alpha$  = sensibilidade nA/nmol L<sup>-1</sup>; DP (Desvio Padrão)

FONTE: A autora, (2018)

A FIGURA 23 representa graficamente os resultados obtidos, onde é possível observar a diferença dos modos de varredura para água ultra-pura e amostra de água marinha.

FIGURA 23 - EFEITO DO MODO DE VARREDURA NA SENSIBILIDADE DO MÉTODO EM ÁGUA ULTRAPURA E AMOSTRA DE ÁGUA DO MAR COM ADIÇÃO DE 0,0 A 4,0 nmol L<sup>-1</sup> DE PADRÃO DE Fe(III) POR AdsCSV

Apesar da diferença na sensibilidade entre os modos de varredura ser mais visível em água ultrapura a varredura linear foi mais sensível para ambas as matrizes.

Usualmente os modos de varredura por pulso (pulso diferencial e onda quadrada), possuem vantagens que incluem a compensação da contribuição da corrente de capacitância, redução das interferências do oxigênio dissolvido e uma melhor velocidade de análise o que melhora a sensibilidade das medidas por voltametria adsortiva de redissolução catódica (CAPRARA; LAGLERA; MONTICELLI, 2015).

Apesar disso, o teste realizado demonstrou que para esse caso o comportamento foi diferente. O método empregado nesse estudo para a determinação do ferro utiliza o efeito catalítico do bromato de potássio, como demonstrado na FIGURA 3.

Após a redução do complexo Fe(III)DHN para Fe(II)DHN, o bromato age como oxidante químico do segundo complexo, ocorrendo uma reoxidação química e esse efeito catalítico leva a correntes mais altas do que o esperado da redução do ferro (III) sem o efeito catalítico (OBATA; van den BERG, 2001).

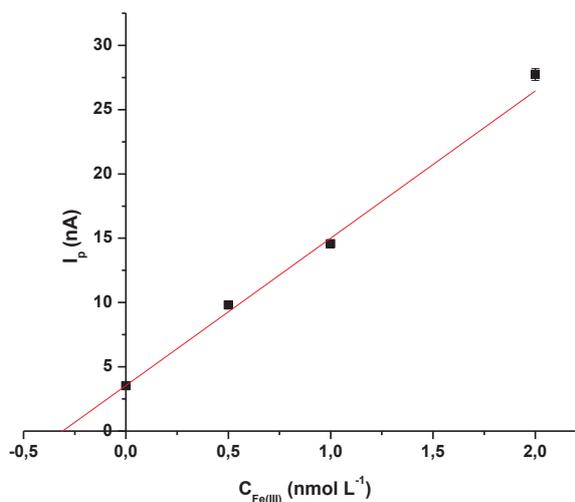
A velocidade mais lenta do modo de varredura por corrente contínua quando comparada aos modos de pulso, permite maior difusão do oxidante (bromato) para a superfície do eletrodo, que rapidamente reoxida o ferro(II) recém produzido e levando a correntes mais altas do que o esperado (LAGLERA, van den BERG, 2007).

A sensibilidade por pulso diferencial com amplitude de pulso de 50 mV foi de 11,0 nA/nmol L<sup>-1</sup> e para a onda quadrada foi de 9,5 nA/nmol L<sup>-1</sup>. Por esse motivo, foi escolhida a amostragem por varredura linear para o procedimento analítico, que apresentou sensibilidade de 15,0 nA/nmol L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.5 Limites de Detecção e de Quantificação

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito, é importante saber qual o menor valor da sua concentração ou propriedade que pode ser detectado e quantificado pelo método (BRASIL, 2010). A determinação do LOD e do LOQ foi realizada em água ultrapura a partir da inclinação de uma regressão linear de adições padrão de 0,5; 1,0 e 2,0 nmol L<sup>-1</sup> de ferro (n=3) (FIGURA 24).

FIGURA 24 - CURVA DE ADIÇÃO DE PADRÃO PARA QUANTIFICAÇÃO DE Fe(III) EM ÁGUA ULTRAPURA COM ADIÇÕES DE PADRÃO DE 0 A 2,0 nmol L<sup>-1</sup> POR AdsCSV (R<sup>2</sup> =0,994)



FONTE: A autora, (2018)

O desvio padrão (s) das medidas para a prova em branco foi de 0,14 nmol L<sup>-1</sup> (n=7) e o coeficiente angular (S) da reta (FIGURA 24) foi de 11,46 nA L nmol<sup>-1</sup>. Com base nas equações (2) e (3) os valores de LOD e LOQ foram, respectivamente, 0,12 nmol L<sup>-1</sup> e 0,36 nmol L<sup>-1</sup>.

Apesar de estudos utilizando a técnica de Voltametria Adsorbtiva de Redissolução Catódica com DHN como ligante sintético apresentarem limites de detecção variáveis entre 5,0 a 100,0 pmol L<sup>-1</sup> dependendo das condições otimizadas (MONTICELLI; CAPRARA, 2015) os valores obtidos podem ser considerados satisfatórios uma vez que em estuários e regiões costeiras essas concentrações são de magnitude maior do que aquelas reportadas em ambientes oceânicos (BUCK et al., 2007). Su et al (2015) obtiveram concentrações em zonas costeiras ao leste da China que variaram de 4,6 a 128,0 nmol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de 0,21 nmol L<sup>-1</sup>.

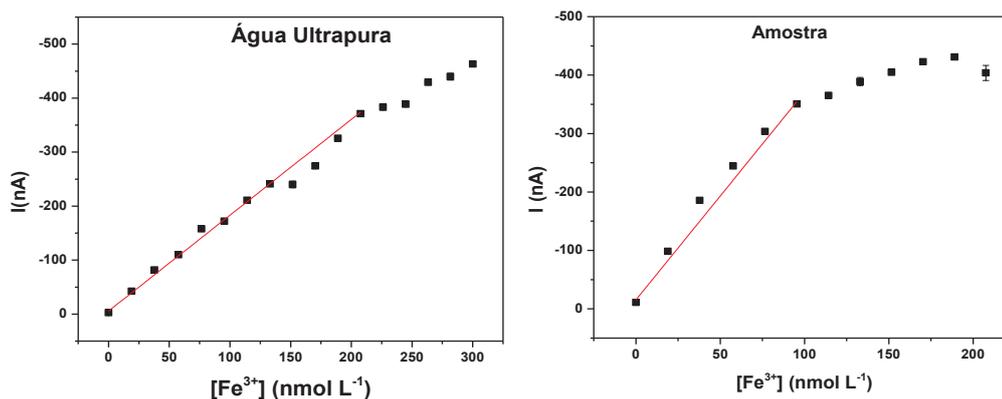
#### 4.5.6 Linearidade e Faixa de Trabalho

Muitas vezes a faixa dinâmica linear de um método analítico refere-se à faixa de concentração que pode ser determinada com uma curva de calibração linear.

A linearidade entre I<sub>p</sub> e a concentração foi investigada para o ferro pelo método de adição padrão nas condições ideais. As curvas analíticas foram construídas pela adição de alíquotas de padrão de ferro em 10,0 mL de água

ultrapura e em amostra de água do mar. Na FIGURA 25 estão representadas as curvas obtidas.

FIGURA 25– CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA COM ADIÇÕES DE 20 nmol L<sup>-1</sup> DE PADRÃO DE Fe(III) EM 10,0 mL DE ÁGUA ULTRAPURA E ÁGUA DO MAR, NA PRESENÇA DE POPSO/KBrO<sub>3</sub> POR AdsCSV



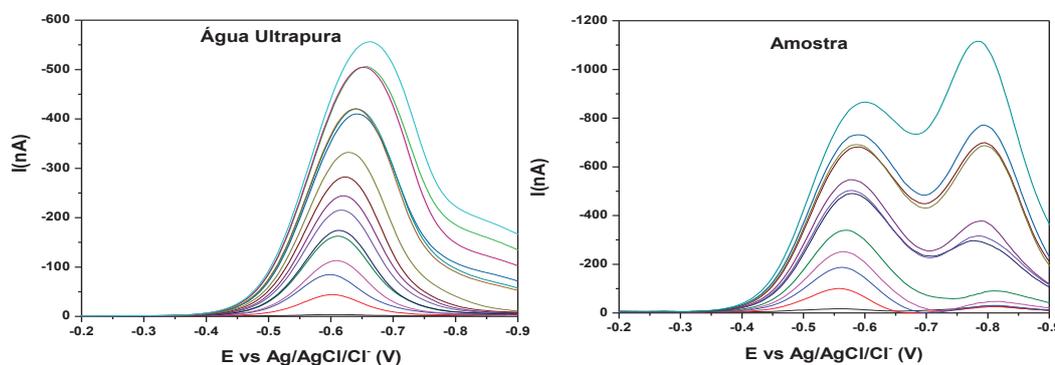
FONTE: A autora, (2018)

É possível observar a perda de linearidade a partir de 207,2 nmol L<sup>-1</sup> de ferro para a água ultrapura e em 95,46 nmol L<sup>-1</sup> para a amostra de água do mar com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,997 e 0,994 respectivamente.

Para a água marinha quando se adiciona concentrações mais altas de ferro, o aumento da altura do pico se torna não linear e achatado o que pode ser eventualmente atribuído à saturação do eletrodo de gota de mercúrio (OBATA; VAN DEN BERG, 2001).

Já a perda da linearidade na amostra em menor concentração que em água ultrapura pode ser atribuída às interferências presentes na amostra, ou seja, efeito de matriz. A FIGURA 26 a seguir apresenta os voltamogramas obtidos para a avaliação da faixa linear de trabalho em água ultrapura e água marinha que foram utilizados para a construção das curvas de linearidade.

FIGURA 26 - VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS PARA A CONSTRUÇÃO DA CURVA ANALÍTICA COM ADIÇÕES DE 20 nmol L<sup>-1</sup> DE PADRÃO DE Fe(III) EM 10,0 mL DE ÁGUA ULTRAPURA E ÁGUA DO MAR, NA PRESENÇA DE POPSO/KBrO<sub>3</sub> POR AdsCSV



FONTE: A autora, (2018)

#### 4.6 DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DE Fe (III) NOS REAGENTES UTILIZADOS

Os níveis de contaminação pelos analitos na prova em branco são uma preocupação na análise em nível ultra-traço, especialmente no que diz respeito ao ferro visto a abundância desse elemento na crosta terrestre. Assim, os níveis de ferro na prova em branco foram determinados nos reagentes utilizados.

Após a realização do procedimento de remoção de contaminação de ferro empregando MnO<sub>2</sub> descrito no item 4.1 e com as práticas de minimização de contaminação descritas no item 4.4 e implementadas no laboratório da UFPR, a contribuição de ferro presente nos reagentes utilizados foi calculada a partir da inclinação de uma regressão linear de adições de padrão de ferro (n=2) como descrito no item 3.3. Esse procedimento foi adotado diariamente antes das análises realizadas para poder avaliar o controle de qualidade das análises e para que essa concentração de ferro dos reagentes utilizados pudesse ser descontada dos valores obtidos para as amostras. Os valores somados da solução de POPSO/KBrO<sub>3</sub>, e do ligante DHN variou entre valores menores que LOQ e 0,77 nmol L<sup>-1</sup>.

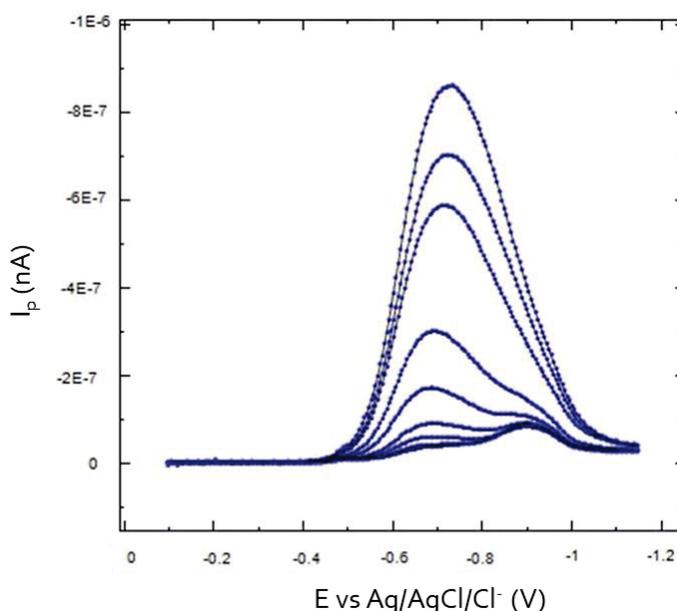
A maior parte dessa contaminação vem das altas concentrações da mistura tampão/oxidante requeridos para o método. Apesar de o nível de contaminação nos reagentes estar acima do reportado por diversos autores (15,0 a 380,0 pmol L<sup>-1</sup>) (ALDRICH; VAN DEN BERG, 1998; LAGLERA; BATTAGLIA; VAN DEN BERG,

2011; LAGLERA; CAPRARA; MONTICELLI, 2016), esse valor ainda pode ser considerado satisfatório uma vez que, as concentrações de Fe(III) em estuários e regiões costeiras são de maiores magnitudes que o valor determinado para esse estudo (SU et al., 2015).

#### 4.7 TITULAÇÃO E ESPECIAÇÃO DE AMOSTRA SIMULADA

Para o estudo de especiação de ferro em ambientes marinhos, inicialmente realizou-se um procedimento simulado com a água do Mar Mediterrâneo. Para isso, adicionou-se  $10,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de desferroxiaminamesilato (DFO) que atuou como "ligante natural" e  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  de Fe (III) para atuar como a concentração natural de FeD presente na amostra. Os frascos contendo a mistura de água do mar e os reagentes ficaram em repouso por um período de 17 h de forma que fosse atingido o equilíbrio entre as espécies envolvidas e todos sítios de ligação disponíveis presentes na amostra tivessem sido ocupados. Posteriormente as amostras foram analisadas por CLE-AdsCSV pelo método otimizado. Os voltamogramas obtidos estão representados na FIGURA 27.

FIGURA 27 - VOLTAMOGRAMAS OBTIDOS PARA A TITULAÇÃO DA AMOSTRA SIMULADA POR ADIÇÃO DE Fe(III) POR CLE-AdsCSV



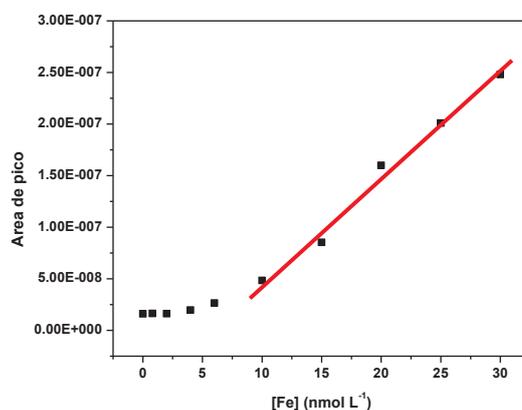
FONTE: A autora, (2018)

O voltamograma da FIGURA 27 mostra que à medida que o pico do complexo FeDHN cresce com o aumento da concentração, ocorreu um aumento na sua sobreposição sobre o pico do VDHN, dificultando a determinação da altura do pico de interesse. Este efeito pode ser minimizado pelo uso da área de pico (LAGLERA et al., 2013). O uso da área de pico fornece melhores resultados quando ocorrem fenômenos de adsorção na superfície da gota pendente de Hg, por exemplo, alterando a forma do pico de uma medida para outra. A altura muda, mas a área permanece constante (ALEIXO, 2003).

Para determinar a fração lábil do metal (Fe') e a fração do metal complexado (FeL), construiu-se um gráfico com valores de área de pico vs. concentração total do metal (aquela presente na amostra filtrada, somada ao metal adicionado (FeD), para cada ponto da titulação (FIGURA 28).

A partir da faixa mais linear obtida com adições de 15,0 a 30,0 nmol L<sup>-1</sup> do gráfico (FIGURA 28), é então obtida a equação da reta, cuja inclinação (coeficiente angular) será utilizada para o cálculo da concentração do metal complexado ao ligante sintético adicionado (FeDHN) para cada ponto da curva de titulação.

FIGURA 28 - CURVA DE TITULAÇÃO DA AMOSTRA SIMULADA POR ADIÇÃO DE PADRÃO PARA ESPECIAÇÃO DE Fe(III) POR CLE-AdsCSV ( $R^2 = 0,981$ ).



FONTE: A autora, (2018)

O cálculo desta concentração se dá através da divisão da intensidade da corrente correspondente a cada ponto pelo coeficiente angular (S), como mostrado na equação (14).

$$[\text{FeDHN}] = I_p / S \quad (14)$$

Durante a titulação realizada, a fração disponível para se complexar ao ligante sintético é a fração lábil (Fe'). De forma que se calcula a concentração da fração lábil do metal pela razão da concentração de FeDHN com  $\alpha_{\text{FeDHN}}$  conforme a equação (15).

$$[\text{Fe}'] = [\text{FeDHN}] / \alpha_{\text{FeDHN}} \quad (15)$$

O valor de  $\alpha_{\text{FeDHN}}$  ( $\alpha_{\text{FeDHN}}=1288$ ) foi calculado pela potência  $10^{\log K_{\text{FeDHN}}}$  multiplicado pela concentração de ligante DHN adicionado ( $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). O valor de  $\log K_{\text{FeDHN}}$  foi determinado por Laglera et. al., (2007), e corresponde à constante de estabilidade condicional do complexo FeDHN.

A concentração do metal complexado a ligantes orgânicos (FeL) via de regra pela matéria orgânica dissolvida, é obtida pela diferença entre as concentrações do metal total dissolvido, do metal complexado ao ligante sintético e do metal lábil, como mostra a equação (16).

$$[\text{FeL}] = [\text{Fe}_{\text{Total}}] - [\text{FeDHN}] - [\text{Fe}'] \quad (16)$$

Considerando-se que o valor de Fe(III) adicionado inicialmente foi  $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$  e o coeficiente angular da reta FIGURA 22 foi de  $1,057 \cdot 10^{-8}$ , os valores obtidos para essas frações mencionadas estão descritos na TABELA 4.

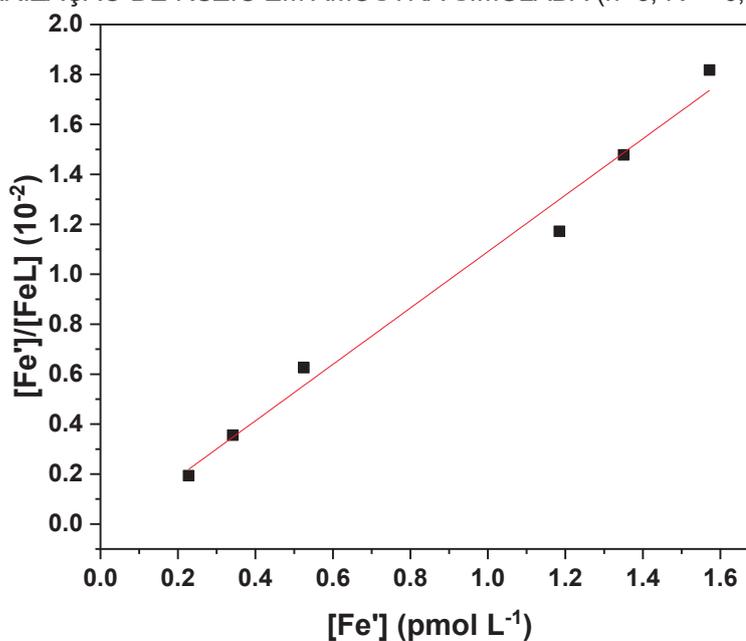
TABELA 4 - CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES DE FERRO DISSOLVIDO NA AMOSTRA SIMULADA PELO MÉTODO DE AdsCSV OTIMIZADO

Fe <sub>ad</sub> (nmol L <sup>-1</sup> )	Fe <sub>Total</sub> (nmol L <sup>-1</sup> )	Área de Pico (u.a.)	Fe-DHN (nmol L <sup>-1</sup> )	Fe' (nmol L <sup>-1</sup> )	FeL (nmol L <sup>-1</sup> )	Fe'/FeL
0,0	5,0	1,60E-08	1,52	1,18E-03	3,48	3,38E-04
0,8	5,8	1,63E-08	1,54	1,19E-03	4,26	2,80E-04
2,0	7,0	1,62E-08	1,53	1,19E-03	5,47	2,18E-04
4,0	9,0	1,96E-08	1,85	1,44E-03	7,15	2,01E-04
6,0	11,0	2,64E-08	2,50	1,94E-03	8,50	2,28E-04
10,0	15,0	4,84E-08	4,58	3,56E-03	10,41	3,42E-04
15,0	20,0	8,53E-08	8,07	6,26E-03	11,93	5,25E-04
20,0	25,0	1,60E-07	15,10	1,17E-02	9,89	1,18E-03
25,0	30,0	2,01E-07	19,04	1,48E-02	10,94	1,35E-03
30,0	35,0	2,48E-07	23,42	1,82E-02	11,56	1,57E-03

FONTE: A autora, (2018)

Após a obtenção dos valores destas concentrações, um novo gráfico é construído, com valores de  $[Fe']/[FeL]$  vs,  $[Fe']$  conforme FIGURA 29.

FIGURA 29 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DO Fe(III), BASEADA NA LINEARIZAÇÃO DE RUZIC EM AMOSTRA SIMULADA (n=3;  $R^2 = 0,979$ )



FONTE: A Autora, (2018)

A partir dos coeficientes angular e linear da equação da reta obtidos através da Equação (9), determina-se os valores da concentração de ligante ( $L_{Total}$ ) e o logaritmo da constante de estabilidade condicional ( $\log K$ ) onde, coeficiente angular =  $1/[L]_{Total}$  e coeficiente linear =  $1/(K \cdot [L]_{Total})$  que foram de  $12,23 \text{ nmol L}^{-1}$  e de  $11,83$  respectivamente.

Considerando-se que a concentração de ligante DFO adicionado foi de  $10,0 \text{ nmol L}^{-1}$ , o resultado obtido pode ser considerado bastante satisfatório. Além disso, o logaritmo da constante de estabilidade ( $\log K'$ ) obtido por van den Berg (2006) foi de  $11,54$ .

De forma que esta abordagem descreve com considerável fidelidade o comportamento de agentes complexantes frente às espécies metálicas em sistemas aquáticos naturais (PIŽETA et al, 2015), podendo ser aplicado no presente estudo.

#### 4.8 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DAS AMOSTRAS.

As amostras estudadas foram gentilmente cedidas pelo grupo de pesquisa do professor César Martins, coletadas em 18 pontos distintos de forma a representar todo o CEP nos períodos de inverno de 2014 e verão de 2015.

Essas amostras já foram avaliadas quanto à temperatura superficial, salinidade, pH, teores de oxigênio dissolvido e séston, além de informações sobre o somatório de precipitação oito e dois dias antes da coleta e de profundidade do local da coleta (CABRAL et al., 2018) e seus resultados se encontram na TABELA 5.

TABELA 5 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DETERMINADOS *IN VITRO* E VOLUME ACUMULADO DA PRECIPITAÇÃO DE OITO E DOIS DIAS ANTES DAS COLETAS PARA INVERNO (I) E VERÃO (V)

Amostra	Prec. (mm)		Prec. (mm)		T sup.		Salin.		pH		OD		Séston	
	Σ8 dias		Σ2 dias		água (°C)		(UPS)				(mg L <sup>-1</sup> )		(mg L <sup>-1</sup> )	
	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V
P.1	0,4	171	0	19,7	21	27	20	10	6,2	6,6	4,14	3,06	26,9	26,5
P.2	0,4	171	0	19,7	21	27	25	13	6,7	6,5	4,15	3,05	31,6	32,6
P.3	0,4	171	0	19,7	21	27	25	14	7,0	6,5	4,22	3,18	33,8	35,8
P.4	1,2	209	0	10,8	21	28	26	17	7,2	6,5	4,16	3,52	31,6	37,6
P.5	1,2	209	0	10,8	21	28	26	19	7,3	6,6	4,82	3,51	35,9	52,0
P.6	1,2	209	0	10,8	21	28	27	20	7,4	6,7	4,42	3,52	36,0	172
P.7	1,2	209	0	10,8	21	28	27	21	7,4	6,7	2,58	3,32	35,6	61,3
P.8	1,2	209	0	10,8	21	28	28	20	7,6	6,7	4,42	3,75	39,2	43,3
P.9	1,0	182	0	11,2	21	28	29	20	7,7	6,6	4,15	3,01	31,0	77,7
P.10	1,0	182	0	11,2	21	28	29	12	7,6	6,3	4,44	2,31	36,5	39,1
P.11	1,0	182	0	11,2	21	28	29	16	7,8	6,5	3,77	3,09	27,7	30,7
P.12	1,0	182	0	11,2	21	28	30	20	7,9	6,9	3,30	3,45	39,0	35,8
P.13	1,0	182	0	11,2	21	28	29	22	7,7	6,9	4,95	3,86	26,7	48,9
P.14	1,0	182	0	11,2	21	28	30	23	7,8	7,0	5,13	3,70	33,9	40,8
P.15	2,2	297	0	17,9	21	28	30	25	8,0	7,3	5,18	4,40	24,1	33,2
P.16	2,2	297	0	17,9	21	28	31	27	7,9	7,3	5,30	4,60	36,6	43,5
P.17	2,2	297	0	17,9	20	28	32	27	8,0	7,8	5,19	4,72	39,2	37,9
P.18	2,2	297	0	17,9	20	28	32	27	8,1	7,1	5,25	4,61	43,1	34,5

FONTE: CABRAL et al., 2018), SIMEPAR (2014, 2015)

A caracterização do ambiente em estudo, com base nas determinações desses parâmetros, pode fornecer informações relevantes à qualidade da água, além de representar parâmetros que também podem influenciar na especiação do ferro no estuário.

O volume de precipitação (TABELA 5) da campanha de verão foi muito maior que para o inverno, conforme esperado. Na região do CEP o período de menor quantidade de precipitação acumulada (período seco), compreende os meses de abril a setembro, enquanto que o período de maior quantidade de precipitação (chuvoso) estendeu-se de outubro a março (ROSA, 2010).

A drenagem de águas pluviais durante os eventos de chuva pode representar uma fonte de poluição e aporte de metais em estuários. Já os períodos de menor pluviosidade podem favorecer a sedimentação em corpos aquáticos.

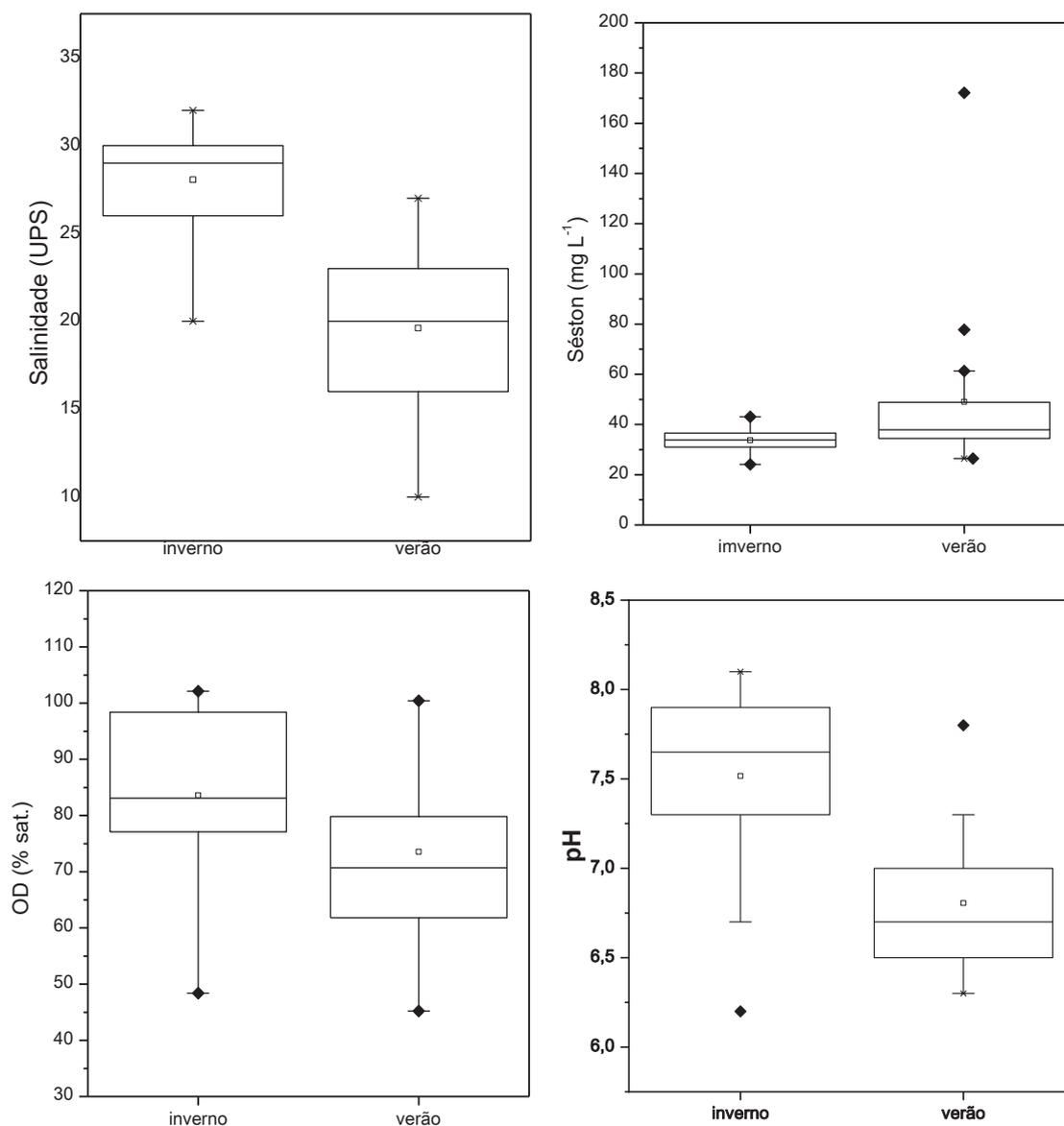
A temperatura superficial da água variou de 20 °C (pontos P.17 e P.18) a 21 °C na campanha de inverno, enquanto que na campanha de verão a variação foi de 27 °C nos pontos P.1 a P.3 a 28 °C.

A temperatura das águas oceânicas varia de acordo com a latitude e a estação do ano (CAMPOS, 2010). Anjos (2006) realizou uma avaliação de diversos parâmetros no CEP ao final do verão de 2005 e final do inverno de 2005 e a temperatura variou entre 18 e 30 °C, que são temperaturas típicas da região.

Parâmetros físico-químicos como a densidade por exemplo, reações químicas e processos biológicos em ambientes aquáticos são influenciados pela variação na temperatura.

Os parâmetros de salinidade (UPS), pH, oxigênio dissolvido (% de saturação) e séston ( $\text{mg L}^{-1}$ ) determinados por Cabral et al. (2018), estão expressos em gráficos do tipo box plot na FIGURA 30.

FIGURA 30 - PARÂMETROS AQUÁTICOS DETERMINADOS NAS CAMPANHAS DE INVERNO DE 2014 E DE VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MEDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO □ E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR ♦.



FONTE: A autora, (2019)

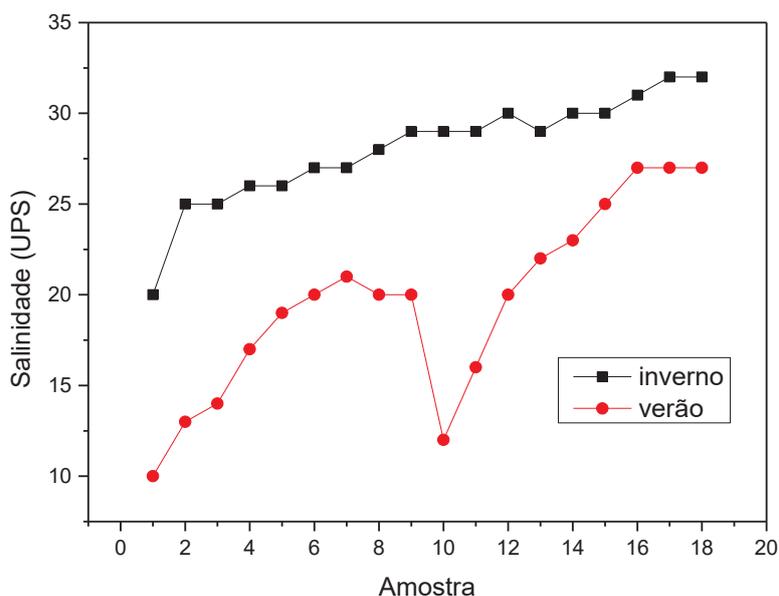
Pode-se observar que no inverno os valores de salinidade, pH e OD tendem a ser maiores quando comparados com os resultados para o verão com exceção do séston. Esses resultados demonstram que o CEP é afetado por influências sazonais.

O menor valor observado para a salinidade foi de 20 UPS no inverno e de 10 UPS no verão. Já os valores máximos foram de 32 e 27 UPS respectivamente. Ao longo do estuário é formado um gradiente de salinidade devido à mistura da água salina do mar com a água doce dos rios. Tipicamente a salinidade aumenta no

sentido da cabeceira do estuário até a desembocadura com a água do mar mais densa fluindo abaixo da água doce (CAMPOS, 2010).

A FIGURA 31, mostra que para ambas as coletas o estuário apresenta o perfil de gradiente de salinidade ainda que para a campanha de inverno os resultados obtidos foram maiores que para o verão.

FIGURA 31 – VALORES DE SALINIDADE (UPS) PARA AS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015)



FONTE: A autora, (2019).

Essa diferença pode ser atribuída ao volume de precipitação durante o verão que foi consideravelmente maior que no inverno o que leva a uma maior diluição das águas do estuário, além de que o aporte de águas doces provenientes dos rios que desaguam neste estuário também é maior.

O pH variou entre 6,2 e 8,1 no período de inverno e entre 6,3 e 7,8 no verão. Esses perfis em gradientes são característicos de ambientes estuarinos onde há mistura de água doce e água do mar.

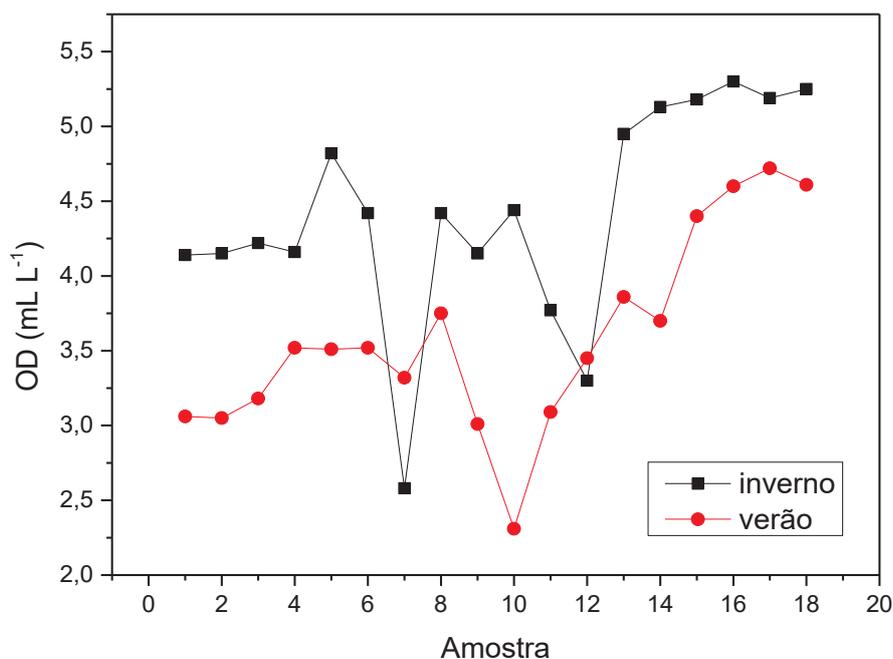
A salinidade e o pH influenciam diretamente na especiação de metais pois além de fornecerem informações importantes quanto à qualidade das águas, esses parâmetros alteram a força iônica do meio e a partição do metal.

A porcentagem de oxigênio dissolvido está intrinsecamente vinculado à temperatura, pois a temperatura é inversamente proporcional à solubilidade de

gases dissolvidos, assim, aumentos na temperatura da água resultam na redução de OD e o aumento do consumo de oxigênio devido à estimulação das atividades biológicas. A quantidade de  $O_2$  que se dissolve a  $0^\circ C$  ( $14,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) é cerca de duas vezes maior que a quantidade dissolvida a  $35^\circ C$  ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ) (BAIRD, 2010).

A porcentagem de saturação de oxigênio nas campanhas de verão variou de 45,2% no ponto P.10 a 100,4 % no ponto P.17, enquanto que durante o inverno variou de 48,4% no ponto P.7 a 100,2% no ponto P.16. Quando se analisa os resultados de OD em  $\text{mL L}^{-1}$  (FIGURA 32) observa-se que os resultados são consideravelmente baixos para esse parâmetro.

FIGURA 32 – VALORES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO ( $\text{mL L}^{-1}$ ) PARA AS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015)



FONTE: A autora, (2019)

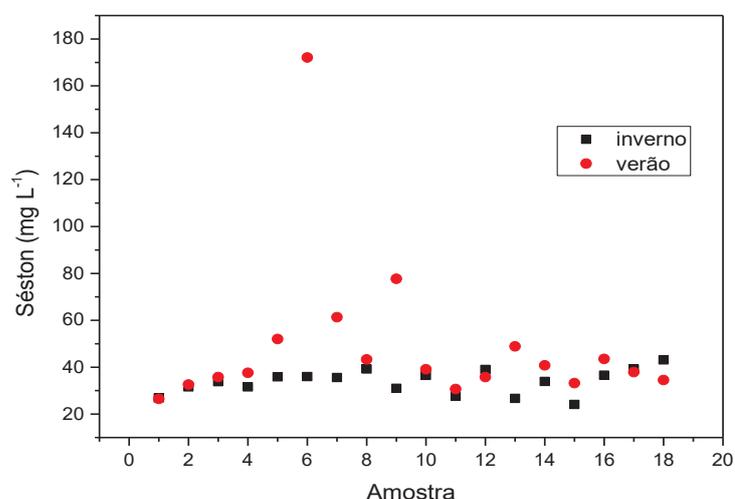
O ponto P.7 se destaca por apresentar uma queda no valor de OD em ambas as coletas, porém mais acentuada durante o inverno. Esse ponto de amostragem se caracteriza por sua proximidade com o Porto de Paranaguá. Na coleta de verão também é possível observar uma queda significativa de OD nos pontos 9, 10 e 11, que podem indicar a descarga de matéria orgânica, uma vez que esses pontos recebem o aporte de águas do Rio Guaraguaçu e também estão próximos à uma estação de tratamento de esgoto da região. Apesar disso, durante o

verão observa-se maior homogeneidade nos resultados o que pode ser atribuído ao período chuvoso que antecedeu as coletas. Assim, o período de estiagem na coleta de inverno tende a representar resultados mais fidedignos do perfil do CEP quanto aos pontos que possivelmente contribuem com o aporte de nutrientes e matéria orgânica de rios ou de atividade antropogênica.

Esse fator é, também, o provável responsável pelos baixos teores de oxigênio obtidos para o CEP durante o estudo. Em um curso de água não poluído a concentração de oxigênio dissolvido pode variar na faixa de 8 a 11 mg L<sup>-1</sup> a 25 °C. Uma variedade de organismos aquáticos passa a apresentar problemas respiratórios se o teor de oxigênio dissolvido cair para valores abaixo de 5 mg L<sup>-1</sup>, sendo que as espécies mais resistentes podem suportar até 2 mg L<sup>-1</sup> (STUM; MORGAN, 1996).

A avaliação da composição e das características do séston em um estuário pode fornecer informações úteis sobre a complexidade espacial e temporal de suas partículas dentro do estuário (MESECK et al., 2017). Essas partículas podem ser classificadas como autóctones (naturais da região) ou alóctones (não originais da região). Na maioria dos estuários, o carbono autóctone está na forma de fitoplâncton, microfítobento e fragmentos maiores de plantas (DIAS et al., 2014). Fontes de carbono alóctone podem ser provenientes de fontes marinhas, terrestres, de água doce e antropogênicas (DALU; RICHOUX; FRONEMAN, 2015). A FIGURA 33 mostra a variação na concentração de séston no CEP.

FIGURA 33 – VALORES DE SÉSTON (mg L<sup>-1</sup>) PARA AS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015)



FONTE: A autora, (2019)

Os valores para séston foi muito próximo para as duas campanhas na maioria dos pontos estudados. Entretanto os pontos P.5, P.6, P.7, P.9 e P.13 apresentaram concentrações mais elevadas nas campanhas de verão. O regime hídrico influencia os valores de séston, e isso pode ser observado durante o verão. Isso pode ocorrer devido a diluição promovida pela precipitação e aporte de águas adjacentes ou por acréscimo de material suspenso e dissolvido que é carregado por meio do escoamento superficial, por exemplo.

As características oceanográficas e hidrodinâmicas do CEP tendem a transportar compostos para regiões distantes das fontes contribuindo tanto para a diluição do material lançado (despejo de efluentes, atividades portuárias e drenagem), como para a distribuição da matéria orgânica de origem biogênica terrestre/marinha encontrada em sedimentos, reflexo do aporte significativo dos constituintes de plantas e organismos marinhos fitoplanctônicos (dinoflagelados e diatomáceas) e zooplanctônicos (copépodes) (BET, 2010).

O CEP também recebe o aporte de nutrientes como nitrogênio dissolvido (D-Ni), nitratos e fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) que contribuem para o processo de fotossíntese em ambientes aquáticos. O aporte no estuário provém de diferentes fontes como as perdas decorrentes do carregamento de fertilizantes no porto de Paranaguá (6% do total de D-Ni e 39% do total de cargas de  $\text{PO}_4^{3-}$ ), a descarga de águas residuais não tratadas (21% de D-Ni e 22% de  $\text{PO}_4^{3-}$ ), insumos fluviais (68% de D-Ni principalmente na forma de nitrato e 35% de  $\text{PO}_4^{3-}$ ) e deposição atmosférica úmida (5% de D-Ni e 4% de  $\text{PO}_4^{3-}$ ), referentes ao aporte de  $642 \text{ t ano}^{-1}$  de D-Ni e  $92 \text{ t ano}^{-1}$  de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Durante o inverno as concentrações médias de clorofila-a são de cerca de  $3 \mu\text{g dm}^{-3}$  em todo o estuário. Já no verão as concentrações médias de clorofila-a são de 11, 17 e  $11 \mu\text{g dm}^{-3}$  nas regiões mais internas, de mistura e de desembocadura do estuário, respectivamente, podendo chegar à concentrações máximas de  $48 \mu\text{g dm}^{-3}$  na região de mistura do CEP. Apesar de características de eutrofização predominarem em alguns locais específicos do CEP como próximo ao Porto de Paranaguá, o estuário como um todo não pode ser classificado como seriamente eutrófico.

#### 4.9 AVALIAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO E ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA

Em amostras de águas naturais, os metais podem estar associados à matéria orgânica, o que pode interferir na determinação de seus teores totais por técnicas voltamétricas de duas formas principais. Uma delas é pela formação de complexos fortes com metais que não são detectados durante a análise da amostra, levando à quantificação apenas da fração eletroquimicamente lábil; e outra é quando a matéria orgânica compete com o metal pela superfície do eletrodo, diminuindo assim a intensidade do sinal do analito ou provocando o aparecimento de sinais interferentes (CAMPOS et al., 2001). Assim, o uso de procedimentos de digestão da amostra que leve à solubilização da espécie de interesse, seja pela completa destruição dos ligantes naturais, ou ainda pela degradação parcial de compostos interferentes, se faz necessário para a quantificação de teores totais de metais (ACHTERBERG et al., 2001).

Para isso, utilizou-se um reator artesanal simples e de baixo custo, que utiliza uma fonte de radiação UV para destruição da matéria orgânica de maneira eficiente e com baixo risco de contaminação baseado nos artigos de Achterbeger e van den Berg (1994) e de Campos et al. (2001).

Inicialmente realizou-se um teste de temperatura da amostra no digestor durante um período de 6 horas para observar a possibilidade de a mesma entrar em ebulição e haver perdas de amostra durante o procedimento.

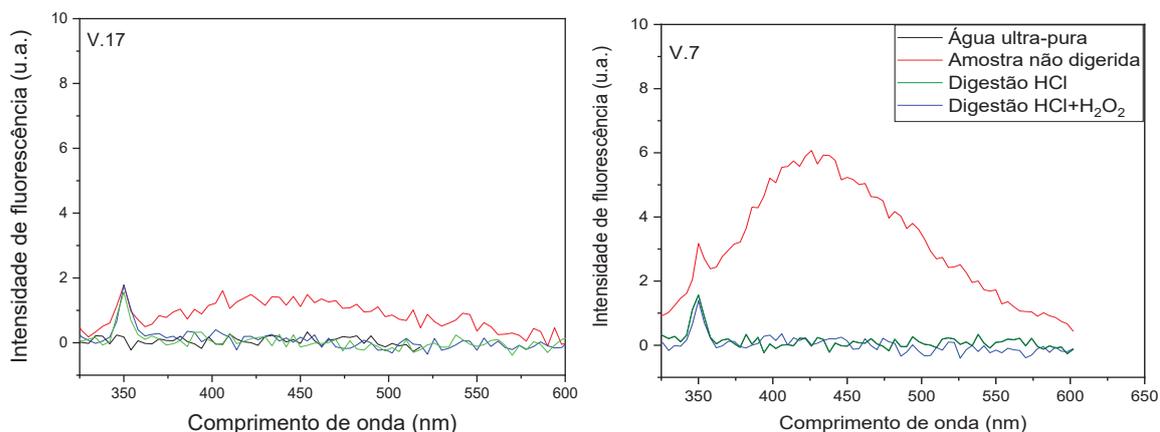
A cada hora a temperatura foi medida e a temperatura inicial foi de 22°C, atingindo a temperatura máxima de 70°C após 2 horas e se mantendo assim por mais 4 horas de avaliação. A elevação da temperatura também auxilia no processo de oxidação da matéria orgânica, sendo que em aproximadamente 70°C foi possível atingir grande eficiência sem perda de amostra (CAMPOS et al., 2001).

A próxima etapa consistiu na análise por fluorescência molecular em amostras do CEP. A fluorescência molecular tem sido uma importante ferramenta empregada na quantificação e na caracterização de compostos húmicos de distintas origens, devido à presença de um grande número de grupos fluoróforos na matéria orgânica dissolvida (MOD) (CAMPOS et al., 2001). A digestão fotoquímica da amostra foi acompanhada por espectros de emissão de fluorescência sem digestão, após a digestão com adição de 12,0 µL de HCl concentrado e após uma digestão

com adição de 12,0  $\mu\text{L}$  de HCl e 12,0  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30,0%, conforme mostra a FIGURA 34.

As amostras do ponto P.7 e do ponto P.17 coletadas no verão foram escolhidas com base nos resultados de oxigênio dissolvido e da concentração de séston de forma a avaliar um ponto com pouco impacto (P.17) e outro que sofre mais com as ações antrópicas e da própria hidrodinâmica do estuário (P.7). O processo de eutrofização é frequentemente observado em regiões estuarinas, que é ocasionado pelo aumento do aporte de nutrientes resultando em modificações das condições ambientais através do crescimento excessivo de algas, da redução dos níveis de oxigênio dissolvido, podendo comprometer a qualidade das águas (CLOERN, 2001; PEREIRA FILHO et al., 2003).

FIGURA 34 - ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA EM UNIDADES ARBITRÁRIAS PARA A AMOSTRA P.17 E P.7 DE VERÃO SEM DIGESTÃO, APÓS DIGESTÃO NA PRESENÇA DE HCl E DIGESTÃO NA PRESENÇA DE HCl E  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (-) ÁGUA ULTRA-PURA, (-) AMOSTRA NÃO DIGERIDA, (-) DIGESTÃO COM HCl, (-) DIGESTÃO COM HCl E  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



FONTE: A autora, (2019).

Nota-se que as amostras apresentaram uma banda mais intensa quando não submetidas à digestão, indicando a presença de MOD. Essa banda apresentou a intensidade máxima no comprimento de onda de 425 nm, aproximadamente, o que caracteriza a presença de substâncias húmicas na amostra (LOMBARDI, 1995), de forma que esse comprimento de onda foi escolhido para expressar a eficiência da digestão.

Para a amostra P.7 a digestão com adição de apenas HCl, apresentou uma diminuição de 86,0 % do sinal de fluorescência. Já a digestão ácida na presença de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziu o sinal em 99,7 %. Já a amostra P.17 apresentou uma banda de intensidade de fluorescência molecular 78,0% menor que o ponto P.7 quando não digerida o que caracteriza um ponto de coleta mais preservado. Os procedimentos de digestão para essa amostra removeram 93,2% quando usado HCl e 88,0% quando adicionado HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juntos.

O reator construído foi baseado no reator de Campos et al. (2001). De acordo com os autores a fotodegradação de uma solução salina acidificada a pH 2,0 contendo 8 mg C L<sup>-1</sup> de ácido húmico comercial necessitou de 4 horas para que a redução do sinal de fluorescência fosse de 97%.

O tempo de irradiação para atingir o mesmo percentual de fotodegradação de águas salinas tende a ser maior quando comparado à águas doces. Isso ocorre devido à natureza refratária da matéria orgânica natural, e à possível presença de poluentes orgânicos de origem antrópica (CAMPOS et al., 2001).

Os autores também sugerem o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> imediatamente antes da irradiação em amostras com elevadas concentrações de matéria orgânica de forma a acelerar o processo de fotodegradação. De fato, o uso desse reagente na amostra P.7 potencializou a digestão, entretanto, seu uso pode acarretar em uma possível fonte de contaminação, de forma que optou-se por empregar para a digestão fotoquímica apenas a adição de HCl que se mostrou mais eficiente com a amostra P.17 que possui um menor grau de matéria orgânica dissolvida quando comparada com a amostra P.7.

O uso de um reator fotoquímico ativado por microondas realiza a fotodegradação da MOD em apenas 6 min no caso de amostras filtradas e em 12 min para amostras *in natura* devido à geração *in situ* de radicais hidroxila, capazes de mineralizar a MOD (SODRÉ; PERALTA-ZAMORA; GRASSI, 2004). Porém nesse tempo não está contabilizado o tempo necessário para resfriamento.

O reator fotoquímico construído apresentou vantagens quando comparado ao uso do reator fotoquímico ativado por microondas, como menor perda de amostra e a possibilidade de digerir seis amostras ao mesmo tempo além de uma alíquota maior de amostra. Além disso, não se faz necessário o acompanhamento integral do operante o que aumenta consideravelmente a frequência analítica.

#### 4.10 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE Fe (III) DISSOLVIDO

Após o processo de digestão fotoquímica, o teor total de FeD das amostras foi determinado por AdsCSV. A determinação da concentração de ferro nesse caso se fez através de uma curva de adição de padrão, que consiste em adicionar quantidades conhecidas da espécie de interesse sobre a amostra (SKOOG et al., 2006), visto a relação existente entre corrente e concentração na análise voltamétrica.

As concentrações determinadas de ferro total dissolvido estão apresentadas na TABELA 6.

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DE FeD EM  $\text{nmol L}^{-1}$  E  $\mu\text{g L}^{-1}$  DETERMINADO POR AdsCSV (n=3) NAS AMOSTRAS DIGERIDAS FOTOQUIMICAMENTE NAS CAMPANHAS DE COLETAS DE INVERNO DE 2014 E VERÃO DE 2015.

AMOSTRA	Inverno/2014		Verão/2015	
	[FeD] ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	[FeD] ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	[FeD] ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	[FeD] ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
P.1	113,8±1,7	6,35	97,3±4,2	5,43
P.2	94,4±0,4	5,27	17,3±1,6	0,97
P.3	30,2±0,1	1,68	31,7±1,6	1,77
P.4	47,4±0,8	2,64	92,9±3,8	5,19
P.5	20,2±0,8	1,13	105,9±11	5,91
P.6	16,3±1,2	0,91	2696,9±42	150
P.7	42,2±1,8	2,35	121,3±8,4	6,77
P.8	70,2±1,1	3,91	101,0±8,8	5,64
P.9	41,9±2,4	2,34	362,0±18	20,2
P.10	66,0±6,7	3,68	1290,0±8,2	71,9
P.11	85,0±4,2	4,74	48,0±2,0	2,68
P.12	54,5±5,1	3,04	692,5±6,2	38,6
P.13	28,6±2,1	1,59	75,6±3,1	4,22
P.14	42,1±2,4	2,35	22,4±0,3	1,25
P.15	20,4±0,5	1,14	65,3±2,2	3,64
P.16	73,0±4,9	4,07	37,5±0,4	2,09
P.17	12,1±0,7	0,67	63,8±2,0	3,56
P.18	47,0±2,9	2,62	40,0±2,4	2,23

FONTE: A autora, (2019)

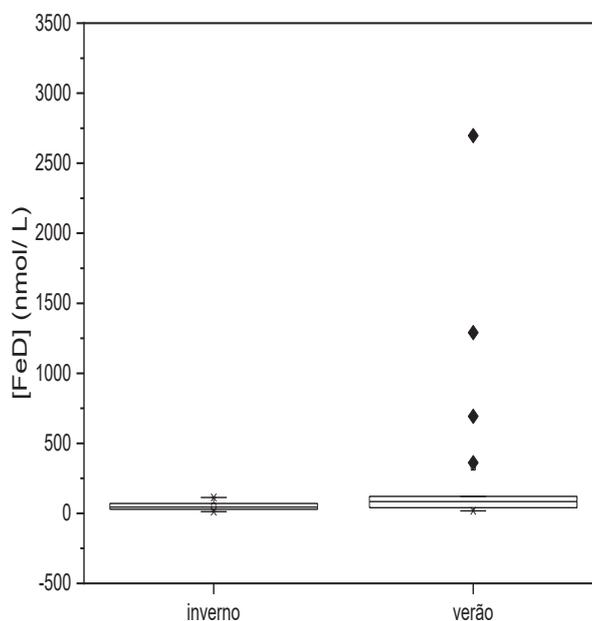
A fração dissolvida do ferro apresentou variações expressivas nas concentrações, especialmente no período de verão. Um gráfico do tipo box plot

(FIGURA 35) foi construído para observar melhor a dispersão dos resultados e avaliar a presença de outliers.

A partir da FIGURA 35, é possível verificar a presença de quatro outliers que aumentam significativamente a escala do gráfico dificultando sua interpretação. Os outliers ocorreram na campanha de verão nos pontos 6 com 2696,93  $\text{nmol L}^{-1}$ , 10 com 1290,00  $\text{nmol L}^{-1}$ , 12 com 692,00  $\text{nmol L}^{-1}$  e ponto 9 com 363,00  $\text{nmol L}^{-1}$ .

Os pontos 1, 2, 7, 9 e 10 são historicamente descritos como expostos a esgotos (MARTINS et al., 2010) e períodos de verão que aumentam a densidade populacional e o volume de chuvas podem ocasionar a disseminação de contaminação por esgotos mesmo longe de suas fontes. De acordo com Cabral et. al. (2018), os pontos 6, 9, 10 e 12 apresentaram altas concentrações de bactérias que caracterizam a presença de esgotos, o que pode, por consequência ter levado às altas concentrações de FeD.

FIGURA 35 – FeD EM  $\text{nmol L}^{-1}$  DETERMINADO NAS CAMPANHAS DE INVERNO DE 2014 E DE VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (–) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MÉDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO  $\square$  E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR  $\blacklozenge$ .



FONTE: A autora, (2019).

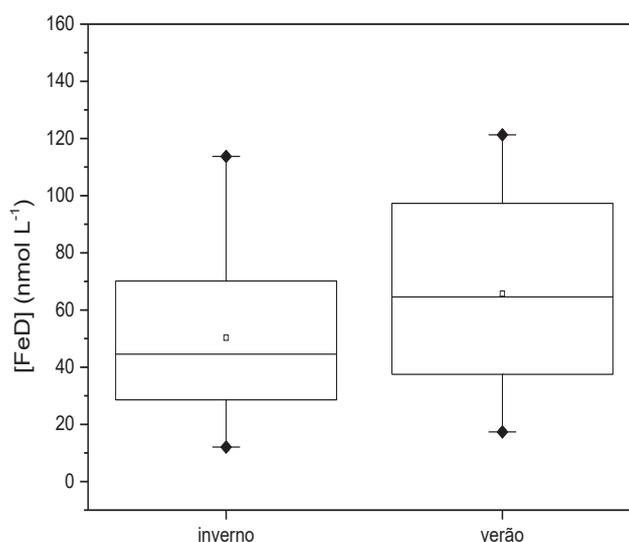
Dessa forma, optou-se por construir o gráfico de box plot sem esses pontos considerados outliers, como pode ser observado na FIGURA 36.

A concentração média de FeD durante o verão ( $64,6 \pm 33,9 \text{ nmol L}^{-1}$ ) foi maior que durante o inverno ( $44,6 \pm 28,6 \text{ nmol L}^{-1}$ ). Durante o inverno a concentração máxima foi observada em P.1 ( $113,5 \text{ nmol L}^{-1}$ ) e a mínima no ponto P.17 ( $12,0 \text{ nmol L}^{-1}$ ), enquanto que no verão o máximo e o mínimo foram observados nos pontos P.7 ( $121,3 \text{ nmol L}^{-1}$ ) e P.2 ( $17,3 \text{ nmol L}^{-1}$ ) respectivamente.

Su et al. (2015) especiam o ferro em amostras estuarinas, costeiras e marítimas no mar da China Oriental, especialmente no estuário do rio Yangtze. De acordo com os pesquisadores os maiores valores de FeD ocorreram no estuário em decorrência do aporte de ferro proveniente do Rio Yangtze nessa área.

Com a excessão dos outliers mencionados acima, os resultados obtidos para o FeD no CEP estão de acordo com os resultados de outros estuários. O estuário do Rio Yangtze na costa leste da China apresentou valores de FeD em águas superficiais que variaram de  $9,5 \text{ nmol L}^{-1}$  no outono a  $71,7 \text{ nmol L}^{-1}$  na primavera (SU et al., 2015). Na Baía de Liverpool, Inglaterra esses valores variaram de  $20,1$  a  $83,5 \text{ nmol L}^{-1}$  (MAHMOOD et al., 2015) e na Baía de San Francisco, EUA as concentrações variaram ainda mais entre  $7,0$  e  $131,5 \text{ nmol L}^{-1}$  (BUNDY et al., 2015).

FIGURA 36 - FeD EM  $\text{nmol L}^{-1}$  DETERMINADO NAS CAMPANHAS DE INVERNO DE 2014 E DE VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MÉDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO  $\square$  E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR  $\blacklozenge$



FONTE: A autora, (2019).

A distribuição de ferro dissolvido em cada local de amostragem sugere que o ferro dissolvido no CEP sofre grande influência do fenômeno de precipitação, uma vez que os pontos de coleta que apresentaram as maiores concentrações de FeD são fortemente influenciados pelo aporte de águas doces provenientes dos rios Cachoeira e Nhundiaquara e das estações de tratamento de esgotos o que pode ser comprovado pelas alterações dos níveis de salinidade.

#### 4.11 ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO FERRO DISSOLVIDO

Vários métodos analíticos têm sido empregados em análises de especiação de metais em águas superficiais. Usualmente, esses métodos envolvem isolamento e/ou determinação de uma fração do metal (íon livre, complexos inorgânicos ou orgânicos) naturalmente presentes na amostra, ou de uma fração do metal obtida para a determinação da especiação (por exemplo, metal complexado pela adição de um ligante de competição).

Entre os diferentes métodos, a análise da especiação do ferro baseada na titulação da amostra filtrada, que contém complexantes naturais, com solução padrão de ferro empregando-se a CLE-AdsCSV, permite determinar além da concentração de ferro lábil na amostra, a concentração de sítios ligantes e a constante de estabilidade condicional do complexo natural (PIŽETA et al., 2015).

A fração complexada é calculada com base em cálculos de balanço de massas e com a aplicação da equação da linearização de Ruzi-van den Berg.

Os resultados detalhados para as frações de ferro lábil, fração de ferro organicamente complexado, as concentrações de ligantes e o logaritmo das constantes de estabilidade dos complexos formados na análise de especiação das amostras do CEP nas campanhas amostrais de inverno e verão, foram compilados e estão disponíveis na Tabela 7 apresentada a seguir.

TABELA 7 - ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO FeD NA FRAÇÕES LÁBIL [Fe'] E ORGANICAMENTE COMPLEXADA [FeL], A CONCENTRAÇÃO DE LIGANTES TOTAL [L] EM nmol L<sup>-1</sup> E AS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS DAS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE COLETAS DE INVERNO DE 2014 E VERÃO DE 2015.

AMOSTRA	[Fe'] (nmol/ L)		[FeL] (nmol/ L)		[L] (nmol/ L)		Log K <sub>FeL</sub>	
	Inv/14	Ver/15	Inv/14	Ver/15	Inv/14	Ver/15	Inv/14	Ver/15
P.1	3,30	24,7	109	72,6	179	170	12,3	11,9
P.2	8,60	2,28	85,8	15,0	221	41,4	12,1	11,8
P.3	0,66	2,24	29,5	29,4	62,4	42,1	12,4	13,3
P.4	2,28	37,2	45,1	55,7	96,6	259	12,4	11,1
P.5	0,90	9,70	19,3	96,2	71,2	198	11,6	11,9
P.6	0,63	ND	15,6	ND	26,1	ND	12,5	ND
P.7	1,56	11,6	40,6	109	80,1	239	11,3	11,6
P.8	2,24	22,4	67,9	83,6	218	239	11,6	11,5
P.9	2,00	ND	39,9	ND	64,4	ND	12,2	ND
P.10	8,44	ND	57,6	ND	96,2	ND	11,9	ND
P.11	11,4	21,2	73,6	26,8	168	137	11,9	10,8
P.12	1,60	ND	52,8	ND	103	ND	12,2	ND
P.13	2,84	22,7	25,7	52,9	26,7	113	12,5	11,8
P.14	2,04	1,91	40,1	20,4	87,0	38,9	11,6	11,4
P.15	1,09	14,2	19,3	51,0	29,9	139	11,7	11,4
P.16	1,88	10,6	71,1	26,9	205	99,4	12,1	11,0
P.17	1,52	5,60	10,6	58,2	19,1	64,8	11,9	13,7
P.18	3,88	1,92	43,1	38,1	90,2	73,0	11,6	11,7

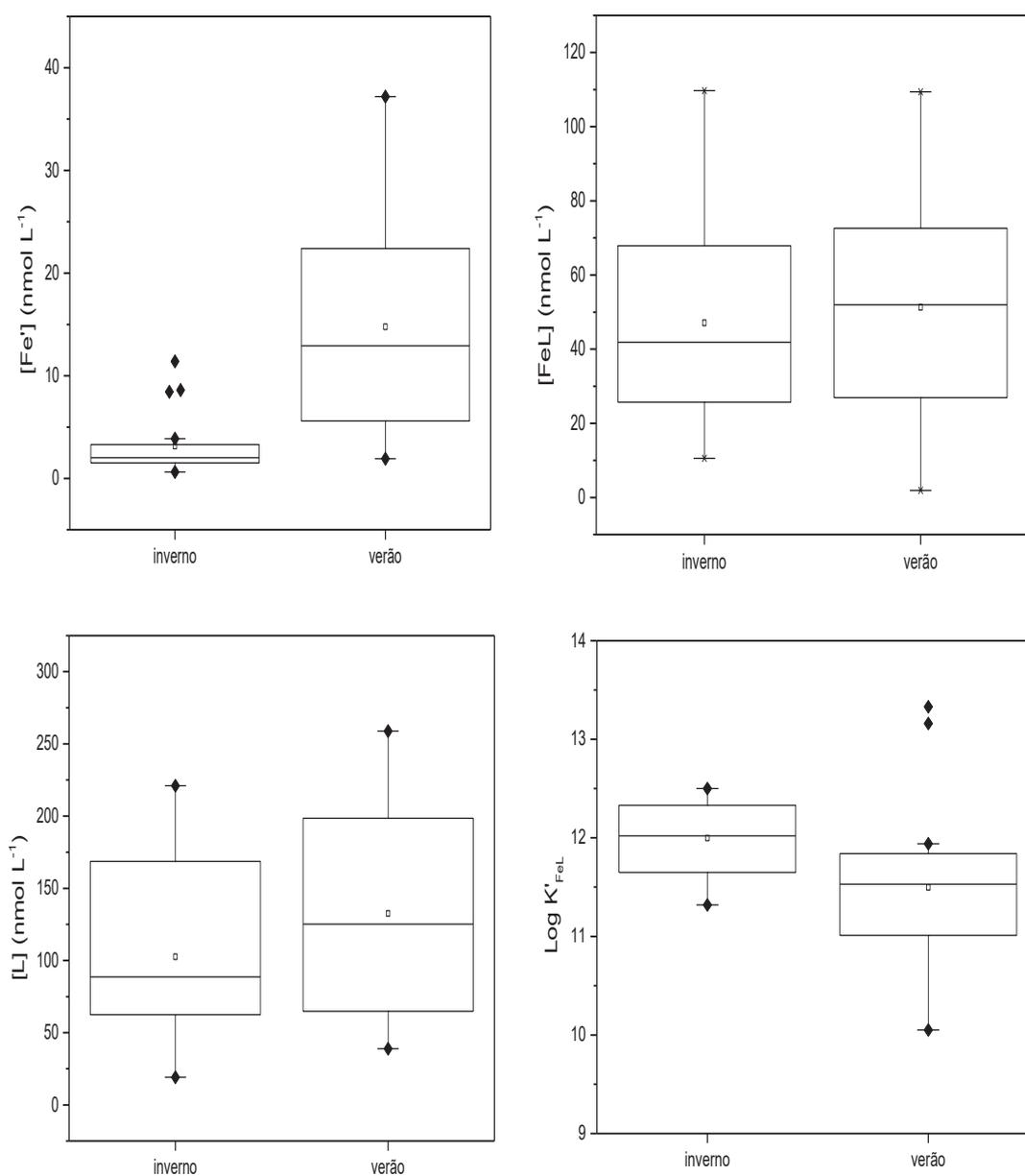
FONTE: A autora, (2019).

Para as amostras 6, 9, 10 e 12 coletadas durante a campanha de verão, a especiação não pôde ser determinada devido à sua exclusão como outliers durante a quantificação dos teores de ferro dissolvido (FeD). Esse procedimento de exclusão é fundamental para garantir a precisão e a validade dos dados analisados, uma vez que amostras que se destacam significativamente dos demais pontos podem distorcer as análises e interpretações subsequentes.

Com o intuito de aprimorar a interpretação dos resultados obtidos, foram gerados gráficos do tipo boxplot para visualizar a distribuição estatística dos dados apresentados na Tabela 7. Esses gráficos, representados na FIGURA 37, fornecem uma representação visual das medidas de tendência central, dispersão e presença de valores discrepantes em cada categoria de ferro orgânico. Essa abordagem gráfica é essencial para identificar padrões, variações sazonais e possíveis correlações entre as diferentes formas de ferro e os parâmetros ambientais

investigados, enriquecendo assim a análise e compreensão dos processos biogeoquímicos no estuário.

FIGURA 37 - ESPECIAÇÃO ORGÂNICA DO FeD DAS FRAÇÕES LÁBIL [Fe<sup>e</sup>] E ORGANICAMENTE COMPLEXADA [Fe<sub>L</sub>], E A CONCENTRAÇÃO DE LIGANTES TOTAL [L] EM nmol L<sup>-1</sup> E AS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS DAS AMOSTRAS NAS CAMPANHAS DE COLETAS DE INVERNO DE 2014 E VERÃO DE 2015 NO CEP. AS LINHAS HORIZONTAIS DA CAIXA REPRESENTAM 25, 50 (MEDIANA) E 75% DOS VALORES; BARRAS DE ERRO INDICAM 5 E 95%; (X) EXPRESSA 1 E 99% E (-) CORRESPONDE AOS VALORES MÁXIMOS E MÍNIMOS. A MÉDIA ARITMÉTICA É REPRESENTADA PELO SÍMBOLO □ E OS OUTLIERS REPRESENTADOS POR ♦.



FONTE: A autora, (2019).

Com base na FIGURA 37 pode-se observar que os valores de ferro lábil, ferro organicamente complexado e sítios ativos foram maiores no verão quando comparados com os valores para o inverno. O contrário ocorre apenas com os valores de constantes de estabilidade condicionais dos complexos formados.

O menor valor observado para Fe' foi de  $0,63 \text{ nmol L}^{-1}$  (P.6) no inverno e de  $1,92 \text{ nmol L}^{-1}$  (P.18) no verão. Já os valores máximos foram de  $11,4$  (P.11) e  $37,2 \text{ nmol L}^{-1}$  (P.4), respectivamente. A média para o Fe' foi de  $3,2 \pm 3 \text{ nmol L}^{-1}$  durante a coleta de inverno e de  $14,8 \pm 10 \text{ nmol L}^{-1}$  durante o verão.

As concentrações médias de L nas campanhas de amostragem de inverno e verão foram de  $102,6 \pm 67,4$  e  $132,6 \pm 78,2 \text{ nmol L}^{-1}$ , respectivamente. Durante o inverno, as concentrações de L variaram de  $17,1$  (P.17) a  $221 \text{ nmol L}^{-1}$  (P.2), enquanto os valores máximo e mínimo para a coleta de verão foram  $239$  (P.8) e  $38,5 \text{ nmol L}^{-1}$  (P.14), respectivamente.

Os resultados obtidos para a concentração de ligantes e constantes de estabilidade estão condizentes com os resultados obtidos para outros estuários. O estuário do rio Yangtze, na costa leste da China, apresentou valores de L nas águas superficiais variando de  $12,2 \text{ nmol L}^{-1}$  a  $72,1 \text{ nmol L}^{-1}$  na primavera, com o  $\log K_{\text{Fe-L}}$  de  $12,2$  a  $13,8$ ; e no outono os valores de L variando de  $15,0 \text{ nmol L}^{-1}$  a  $33,1 \text{ nmol L}^{-1}$  com  $\log K_{\text{Fe-L}}$  de  $12,2$  a  $13,8$  (SU et al. 2015), e na baía de São Francisco, EUA, as concentrações de L variaram entre  $9,2$  e  $139,5 \text{ nmol L}^{-1}$  com  $\log K_{\text{Fe-L}}$  entre  $12,2$  e  $13,1$  (BUNDY et al. 2015).

#### 4.12 COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DO FERRO NO CEP

Os dados coletados durante todo o período de amostragem foram computados estatisticamente usando a análise de componentes principais, que foi utilizado para analisar como os parâmetros avaliados influenciam os níveis de ferro, as variações sazonais e, ao mesmo tempo, identificar as possíveis fontes que contribuem para o aumento de ferro no CEP.

Este tipo de análise pode resumir em poucas dimensões a maior parte da variabilidade de uma matriz de dados constituída por um grande número de variáveis sem, entretanto, comprometer ou alterar informações importantes (YABE e OLIVEIRA, 1998).

A tabela 8 mostra os parâmetros usados no cálculo do PCA, seus respectivos acrônimos e unidades.

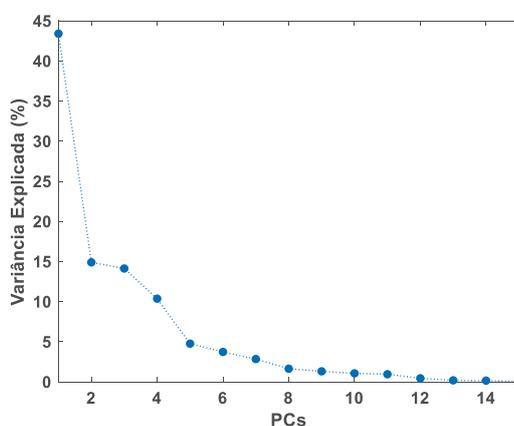
TABELA 8 - PARÂMETROS UTILIZADOS NA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Parâmetro	Abreviatura	Unidade
Ferro dissolvido	[DFe]	nmol L <sup>-1</sup>
Ferro complexado	[Fe-L]	nmol L <sup>-1</sup>
Ferro lábil	[Fe']	nmol L <sup>-1</sup>
Concentração de ligantes	[L]	nmol L <sup>-1</sup>
Constante de estabilidade condicional	Log K'FeL <sub>L</sub>	-
Precipitação 8 dias antes da coleta	Precipitação $\Sigma$ 8	mm
Precipitação 2 dias antes da coleta	Precipitação $\Sigma$ 2	mm
Profundidade	Profundidade	m
Temperatura superficial	Temp	°C
Salinidade	Salinidade	UPS
Potencial hidrogeniônico	pH	-
Oxigênio Dissolvido	DO	% de saturação
Séston	Seston	mg L <sup>-1</sup>

FONTE: A autora, (2019).

A partir dos parâmetros definidos na Tabela 8, uma matriz de dados com dimensão 28x18 foi construída correspondendo aos 18 parâmetros selecionados com seus respectivos valores obtidos e às 36 amostras coletadas no inverno e verão no CEP. Para poder gerar o modelo de análise multivariada, os dados originais foram autoescalados. A FIGURA 38 mostra as variâncias explicadas (%) para as 15 primeiras componentes principais calculadas.

FIGURA 38 - Gráfico de autovalores para cada componente principal e variância explicada

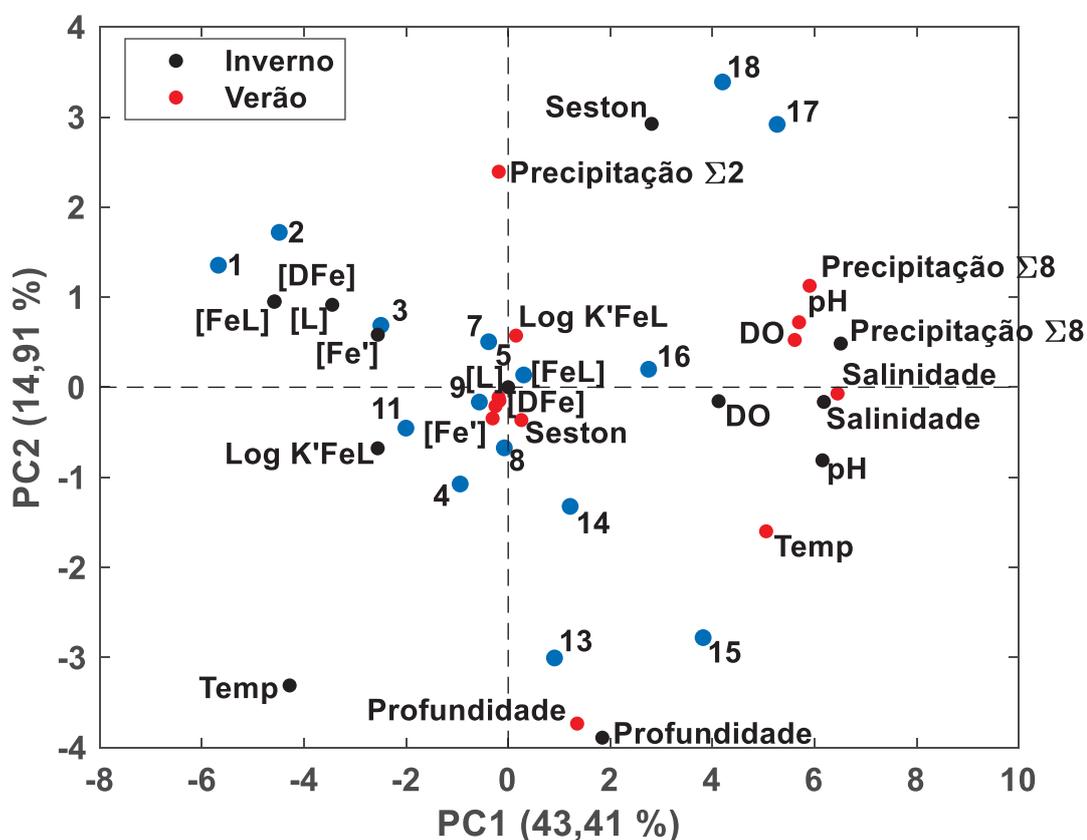


FONTE: A autora, (2019)

Na FIGURA 38, o autovalor correspondente a cada componente principal é um parâmetro que indica o peso que cada variável original teve na elaboração da componente principal (PC), de forma que a componente principal não apresenta qualquer significado físico-químico. A PC é elaborada a partir das variáveis originais que tem por objetivo representar o máximo de variância possível. A melhor combinação linear possível resulta na primeira PC, sendo responsável pela maior variância explicada. Pelo princípio de ortogonalidade, a segunda PC se apresenta complementar, representando a variância não explicada pela primeira PC, e assim sucessivamente para as componentes restantes (TONIETTO, 2006).

O gráfico de escores para as duas primeiras componentes principais é mostrado na Figura 39. Neste gráfico é possível observar também a influência de cada um dos parâmetros sobre a distribuição espacial e sazonal das amostras.

FIGURA 39 - GRÁFICO DE ESCORES E PESOS PARA AS COMPONENTES PRINCIPAIS 1 E 2 GERADAS ATRAVÉS DA ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS PARA AS CAMPANHAS DE INVERNO (2014) E VERÃO (2015) NO CEP



FONTE: A autora, (2019)

No PCA (FIGURA 39), as duas primeiras componentes principais explicam 58,32% da variação total dos dados. Além disso, pode-se observar que apenas o primeiro componente foi responsável pela variação capturada de 43,41%. Analisando-se a projeção bidimensional das primeira e segunda PCs, do lado direito do observador, verifica-se que as variações de precipitação acumulada 8 dias antes da coleta, o pH, salinidade e séston e a porcentagem de saturação de OD em ambas as coletas, além da temperatura para o verão, foram responsáveis pela separação das amostras coletadas à região do CEP que é mais influenciada pelas águas do oceano aberto especialmente as coletadas nos locais P.17, P.18 e P.15

À esquerda do gráfico nota-se que parâmetros relacionados à especiação do ferro e a temperatura na coleta de inverno são responsáveis por agrupar os locais de coleta mais próximos à regiões com alta densidade populacional e a locais onde ocorrem o deságue de rios e de esgotos como P.1, P.2, P.3 e P.11.

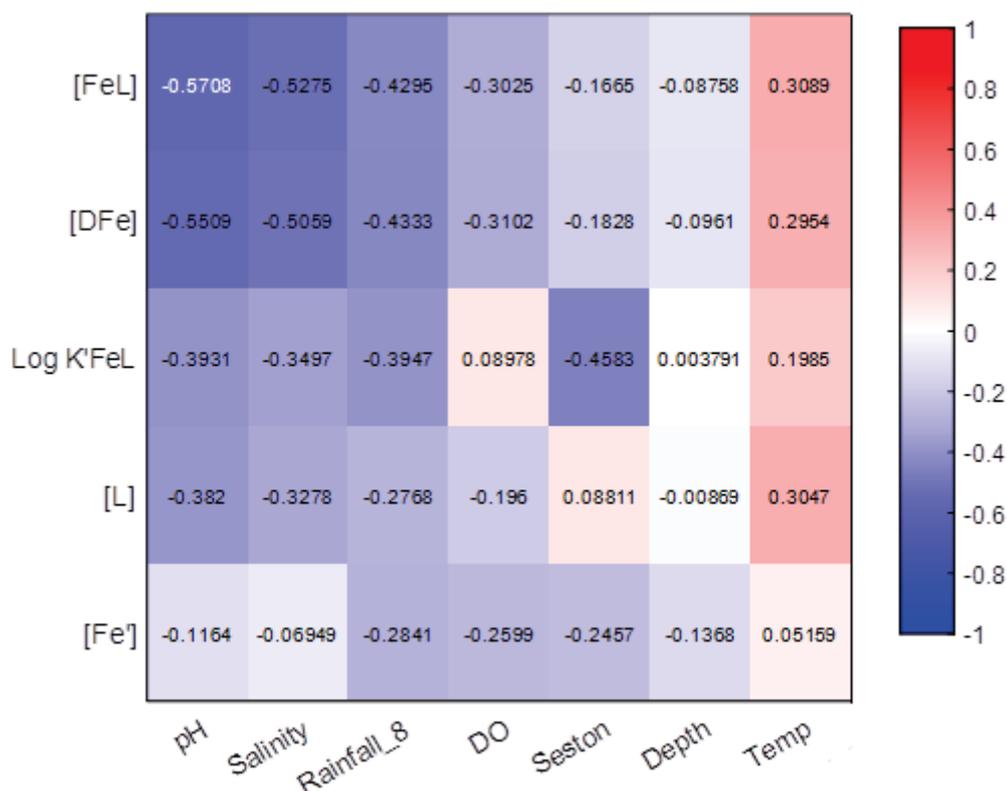
A segunda PC que explica 14,91% da variância foi responsável pela separação sazonal das amostras, pois os dados referentes ao período de menor pluviosidade encontram-se abaixo da linha correspondente a segunda componente principal, que divide horizontalmente o gráfico em duas partes. Este comportamento indica que os parâmetros precipitação e séston relacionam-se diretamente com o período de maior pluviosidade. Considerando que os locais de amostragem se encontram sob clima subtropical, no qual temperaturas elevadas são comuns durante o período chuvoso, é esperado que a precipitação e, até certo ponto, a temperatura, estejam relacionados a este período.

O séston é o parâmetro que mais influencia as amostras no final do estuário e uma menor influência ocorre nas amostras próximas aos rios Cachoeira e Nhundiaquara, enquanto a temperatura e a profundidade são os fatores responsáveis pela separação das amostras da região de mistura do estuário. Observa-se também que a correlação entre as espécies de ferro com o período de maior precipitação, indicam a contribuição de fontes difusas de poluição para o CEP durante a estação chuvosa.

Para explicar a correlação entre os dados de especiação de ferro com os parâmetros físico-químicos e hidrológicos analisados por Cabral et al. (2018), mapas de correlação foram construídos para as campanhas de inverno e verão. A FIGURA

40 para o inverno mostra uma correlação negativa entre pH, salinidade e valores acumulados de precipitação (8 dias antes da coleta) com as concentrações de Fe-L e FeD, e uma correlação negativa menos forte entre L e Fe' e log  $K_{Fe-L}$  com esses mesmos parâmetros. Uma baixa correlação positiva foi observada apenas entre os parâmetros de especiação e a temperatura. É notável a fraca correlação positiva entre log  $K_{Fe-L}$  com OD e L com seston para esta campanha de inverno. No inverno, os parâmetros avaliados não apresentaram fortes correlações positivas ou negativas com os dados de especiação de ferro.

FIGURA 40 – Mapa de correlação baseado em parâmetros da coluna de água e dados de especiação de ferro da campanha de amostragem de inverno (2014). OD =% de oxigênio dissolvido; Salinidade (UPS); Rainfall\_8 = precipitação acumulada em 8 dias antes da amostragem; Seston ( $mg L^{-1}$ ); Depth = profundidade (m) e Temp. = temperatura ( $^{\circ}C$ )

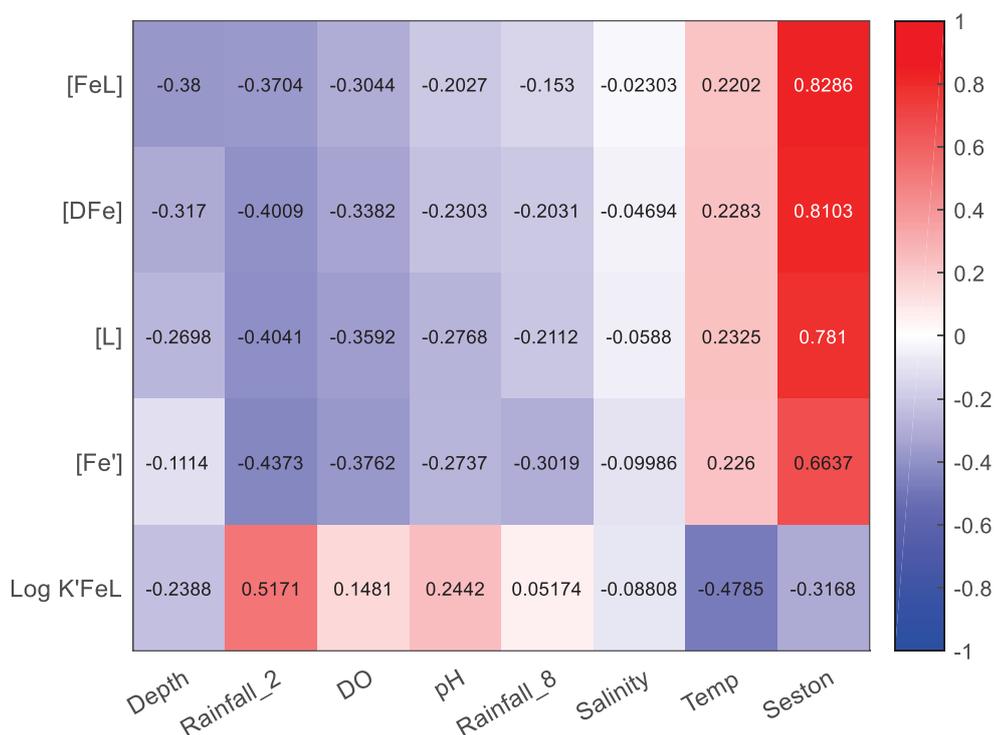


FONTE: A AUTORA, (2019)

Para a campanha de verão (FIGURA 41), existe uma correlação negativa entre profundidade, precipitação acumulada (8 e 2 dias antes da coleta) e valores de OD com as concentrações de FeD, Fe-L, Fe' e L. No verão a correlação entre espécies de ferro e o séston é fortemente positiva e a temperatura fracamente

positiva. Isso nos leva a considerar que no período de verão, os maiores volumes de precipitação de chuva, leva a um maior aporte de substâncias de origem antropogênica, e por consequência, maior concentração de séston.

FIGURA 41 – Mapa de correlação baseado em parâmetros da coluna de água e dados de especiação de ferro da campanha de amostragem de verão (2015). DO =% de oxigênio dissolvido; Salinidade (UPS); Rainfall\_8 = precipitação acumulada em 8 dias antes da amostragem; Seston ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Depth = profundidade (m) e Temp. = temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )

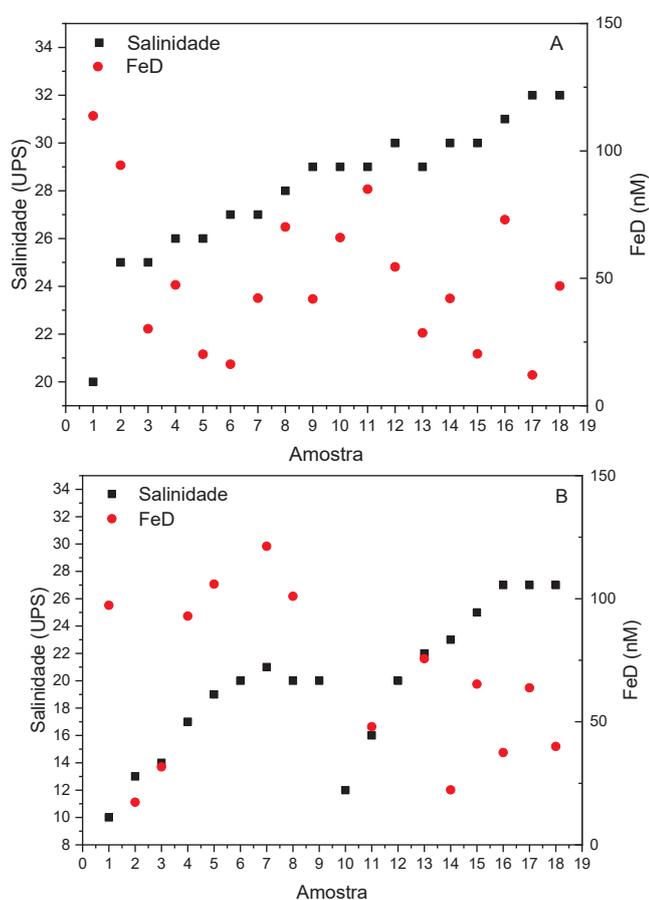


Uma peculiaridade da campanha de verão foram as correlações entre a constante de estabilidade condicional e os parâmetros avaliados, negativos para temperatura, seston e profundidade e positivos para precipitação acumulada (8 e 2 dias antes da coleta), OD e pH. Isso indica a formação de complexos de ferro menos estáveis em condições de maiores temperaturas e maiores concentrações de séston.

#### 4.12.1 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DAS ESPÉCIES DE FERRO NO CEP

O CEP é caracterizado por variações significativas nos níveis de FeD e, por meio do gráfico PCA (FIGURA 39), é possível agrupar dados em 4 áreas diferentes. É uma característica das regiões estuarinas que a concentração de FeD diminua com o aumento da salinidade (SU et al., 2015), mas o CEP possui comportamentos distintos, como a presença de pontos de alta concentração estatisticamente considerados outliers no verão. Os locais de coleta P.6, P.9, P.10 e P.12 apresentaram concentrações variando de 363 nmol L<sup>-1</sup> a 2696 nmol L<sup>-1</sup>, indicando fontes com altas cargas de FeD. A principal fonte de ferro nesses locais é a exposição ao esgoto e a área de mistura que possui águas de diferentes fontes e pode ser afetada pelo desague de esgoto (CABRAL et al., 2018). A FIGURA 42 mostra a variação na salinidade e nas concentrações de FeD.

Figura 42 - SALINIDADE (UPS) E FeD (nmol L<sup>-1</sup>) PARA AMOSTRAS COLETADAS NO INVERNO (A) E NO VERÃO (B) NO CEP



FONTE: A autora, (2019)

Valores altos de FeD nos locais P.1 e P.2, juntamente com baixos valores de salinidade, indicam a presença de água doce, de modo que é atribuída aos rios Cachoeira e Nhundiaquara como possíveis fontes de FeD no CEP. Estudos anteriores mostraram que as descargas fluviais desses rios influenciam a entrada de marcadores químicos e biológicos do esgoto (CABRAL et al., 2018) e afetam a concentração de sedimentos (MANTOVANELLI et al., 2004) e possivelmente metais como As (ANJOS; MACHADO; GRASSI, 2012) no CEP. Além disso, esses locais estão próximos ao porto de Antonina, onde ocorre o transporte de ferro (LANA et al., 2001), sugerindo uma fonte potencial, dependendo da atividade portuária.

Por outro lado, na outra extremidade do estuário, foram observadas altas salinidades e baixas concentrações de FeD. Os locais P. 18, P.15, P.17 e P.14 são os mais afetados pelas águas oceânicas e, além das salinidades mais altas, também apresentaram os maiores valores de pH. O comportamento não conservador do FeD em regiões com maior salinidade geralmente ocorre pelo processo de floculação promovido pelo aumento da força iônica que floclula aglutinantes orgânicos como substâncias húmicas (YANG et al., 2017). Outros fatores para diminuir as concentrações de FeD nessas regiões são descargas mais baixas de fontes de ferro, diluição das marés com água do mar ou atividade do fitoplâncton que consome essa espécie no processo de fotossíntese.

Os locais de mistura de CEP (P.3 a P.7, P.12, P.13 e P.16) mostraram concentrações bastante variadas de FeD, possivelmente influenciadas por fatores como o sistema de corrente costeira. Os processos de mistura no CEP são dominados por condições bem misturadas geradas por altas correntes e baixa entrada de água doce. Os processos de mistura nos principais canais foram controlados principalmente pelas correntes de maré e, em segundo lugar, pela descarga de água doce (MANTOVANELLI et al., 2004), que pode causar variações espaciais nas concentrações de FeD não correlacionadas com a salinidade.

Os locais de coleta P.8 a P.11 são influenciados principalmente por atividades antrópicas. Esses locais são próximos à cidade de Paranaguá, onde existem 3 estações de tratamento. Entretanto, valores percentuais médios de saturação de OD de 79% no inverno e 61% no verão, combinados com valores médios de inverno e verão de séston de 33,6 e 47,7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente,

sugerem a presença de fontes inorgânicas de Fe, possivelmente provenientes do Porto de Paranaguá e atividades antrópicas desta região.

Os valores de FeD apresentaram variação sazonal entre inverno e verão (TABELA 7 e FIGURA 37). Em geral, maiores concentrações de FeD foram observadas na campanha de verão. Segundo Cabral et al. (2018), durante o período de verão, o volume médio de precipitação que precedeu 8 e 2 dias de coleta foi de 213 e 14 mm, respectivamente, enquanto no inverno foi de 1,22 e 0,0 mm, respectivamente. Nas FIGURAS 40 e 41 é possível observar que o FeD e suas diferentes frações apresentam correlação negativa com a precipitação nas duas coletas de amostragem. Isto se deve ao fato de que a precipitação leva a um aumento no volume de água doce no estuário e, conseqüentemente, ocorre uma diluição entre as espécies. No entanto, o alto volume de precipitação contribui para o aumento do fluxo dos rios Cachoeira e Nhundiaquara, que além de serem fontes de nutrientes (MIZERKOWSKI et al., 2012), tendem a aumentar o aporte de FeD. Su et al. (2015) observaram essa mesma característica no estuário do rio Yangtze.

Variações sazonais nas concentrações de FeD também podem ocorrer devido ao crescimento do fitoplâncton marinho no estuário. Durante o verão, o CEP recebe um suprimento significativo de nutrientes devido à maior descarga de água doce e associada à maior incidência de radiação solar e temperaturas mais altas, a produtividade primária é alta, de modo que o estuário tenha características eutróficas (MIZERKOWSKI et al., 2012), o que pode explicar o maior número de organismos zooplânctônicos observados durante esse período (MIYASHITA et al., 2012). A atividade do fitoplâncton resulta na assimilação de FeD nas águas marinhas, levando a uma diminuição na sua concentração (WELLS; PRICE; BRULAND, 1995). Assim, o crescimento do fitoplâncton durante o verão pode levar a menores concentrações de ferro dissolvido durante o outono e o inverno no CEP.

Durante o inverno, temperaturas mais baixas e valores mais altos de OD também foram observados. Isso sugere menor entrada de águas residuais e esgoto não tratado, que durante o verão são fontes de FeD. A correlação negativa entre OD e ferro lábil (Fe') (FIGURA 40) foi maior quando comparada com outras espécies de ferro. Durante o verão, foram encontradas altas concentrações de Fe', embora as concentrações de L estivessem em excesso. Isso foi observado nos locais P.1 (24,7 nmol L<sup>-1</sup>), P.4 (37,2 nmol L<sup>-1</sup>), P.8 (22,4 nmol L<sup>-1</sup>), P.11 (21,2 nmol L<sup>-1</sup>), P.13 (22,7

nmol L<sup>-1</sup>) e P.14 (20,4 nmol L<sup>-1</sup>). Esses valores associados ao baixo conteúdo de OD sugerem fontes antropogênicas de Fe<sup>3+</sup>.

Durante o período de verão, há um aumento de até três vezes a população local devido às atividades turísticas que aumentam o volume de águas residuais e esgotos não tratados, além das atividades de navegação (DAUNER; MARTINS, 2015).

#### 4.12.2 DISTRIBUIÇÃO E QUALIDADE DE LIGANTES COMPLEXANTES DE FERRO

As concentrações de L<sub>i</sub> resultaram em uma variação espacial semelhante ao FeD. Isso ocorre porque os fatores que influenciam a distribuição de FeD também podem influenciar ligantes orgânicos.

As concentrações mais elevadas no CEP foram provavelmente causadas pela descarga dos rios Cachoeira e Nhundiaquara e pela entrada de águas residuais e esgotos não tratados. Buck et al. (2007) observaram que os rios são fontes de ligantes fortes e sua entrada em estuários levam a um aumento nas concentrações de ligantes (RUE; BRULAND, 1995; BUCK et al., 2007; BUNDY et al., 2015) como foi observado para os locais de coleta P.1, P.2 e P.4. As concentrações mais elevadas de ligantes observadas nos locais P.5, P.7 a P.12 são provocadas pelo aporte de esgoto e pela proximidade com o Porto de Paranaguá.

As concentrações de ligantes se encontraram em excesso quanto ao FeD, com exceção do ponto P.13 no inverno. O excesso de FeD pode existir na forma coloidal possivelmente devido a alguma fonte de ferro inorgânico, visto que o CEP é caracterizado por intensa atividade pesqueira e portuária (KONDO; TAKEDA; FURUYA, 2012). Foi reportado casos em que as concentrações de FeD acima das concentrações de ligantes podem indicar a presença de ligantes tão fracos que podem estar fora da janela de detecção de DHN, e não foram detectados pela técnica (GERRINGA et al., 2007; KONDO; TAKEDA; FURUYA, 2012; SU et al., 2015).

Durante o verão observou-se concentrações mais elevadas de L<sub>i</sub> quando comparadas ao inverno que podem ser causadas pelo maior aporte de águas fluviais e maior produtividade das comunidades de fitoplâncton marinho que, acredita-se, liberam ligantes orgânicos (WELLS; PRICE; BRULAND, 1995; MALDONADO et al., 1999).

Apesar de as concentrações de ligantes terem sido maiores durante o verão, o excesso de ligantes ( $L_e = L_i - \text{FeD}$ ) foram maiores durante o inverno. Um fator que pode estar relacionado à alta  $L_e$  no inverno pode ser a intensa produtividade primária no verão que assimila o FeD, de forma que há menor disponibilidade de FeD durante o inverno. Outro fator que pode contribuir para essa particularidade é que o CEP é uma região de alta atividade Portuária, Pesqueira e Turística que são intensificadas durante o verão, sugerindo a entrada de FeD inorgânico disponível para complexar com os ligantes naturais presentes no estuário.

Os complexos naturais FeL no CEP possuem constantes de estabilidade condicional consistentemente altas ( $\log K_{\text{Fe-L}}$  de 11,3 a 12,5 no inverno e 10,8 a 13,7 no verão). As constantes de estabilidade condicional ao longo do CEP apresentaram algumas oscilações significativas. Em média os complexos mais estáveis predominaram no inverno ( $\log K_{\text{FeL}} = 12,0 \pm 0,4$ ), pois durante o verão ( $\log K_{\text{FeL}} = 11,6 \pm 0,5$ ) a alta incidência de radiação solar pode levar à degradação fotoquímica dos ligantes das águas superficiais como os sideróforos, o que resulta em uma diminuição no tamanho da molécula e consequente diminuição correspondente na constante de estabilidade condicional (BARBEAU et al., 2001). Esse processo é corroborado pelo mapa de correlação para o verão na FIGURA 41 que demonstra a correlação significativamente negativa do  $\log K_{\text{FeL}}$  com a temperatura que é maior no período do verão.

Na grande maioria dos locais de coleta o  $\log K_{\text{FeL}}$  no período de verão se mostrou menor que no inverno. Mas nos pontos P.3, P.5, P.7 e P.17 ocorreu o oposto. Em muitas bacias e estuários afetados por efluentes de esgotos apresentam espécies de polissulfuretos dissolvidos relativamente estáveis que se ligam a diversas espécies metálicas dentre elas o ferro (ROZAN et al., 2000; KRAMER; BELL; SMITH, 2007; HOPWOOD et al., 2015). O CEP se enquadra nessa categoria especialmente no que diz respeito aos locais de amostragem P.3, P.5 e P.7 podendo-se atribuir as fontes de L nesses locais como antropogênicas.

Já o local P.17 é uma região mais conservada e mais próxima das águas mais salinas dos oceanos. É possível que nesse local os ácidos húmicos sejam os principais ligantes naturais do FeD. Os ácidos húmicos possuem altas concentrações de grupos funcionais que contêm oxigênio com alta capacidade complexante (LAGLERA; VAN DEN BERG, 2009; BATCHELLI et al., 2010; BUNDY et al., 2015).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação do ferro foi realizada por voltametria adsortiva de redissolução catódica aliada à técnica de ligante de competição empregando 2,3-dihidroxinaftaleno (DHN). A implantação do procedimento para a análise de especiação do ferro iniciou-se com o estudo de otimização de alguns parâmetros importantes que podem afetar a sensibilidade da técnica.

As condições experimentais estudadas foram: concentração do ligante DHN, tempo de deposição, potencial de deposição e modo de varredura e foram escolhidas de forma que apresentassem melhor sensibilidade e mínimo efeito da interferência provocada pelo vanádio presente em águas marinhas.

As condições de compromisso escolhidas com base nos parâmetros estudados apresentaram melhor resposta com um tempo de deposição de 90 s, realizada em um potencial de -0,1 V. A concentração de DHN que proporcionou melhores resultados foi de 40,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  enquanto que o modo de varredura por corrente contínua apresentou melhores resultados, quando comparado à varredura por onda quadrada e por pulso diferencial, com sensibilidade em torno de 15,0 nA/nmolL<sup>-1</sup> para ambas as matrizes.

Com as condições selecionadas foi possível determinar os valores de LOD em 40,0 pmol L<sup>-1</sup> e LOQ em 135,0 pmol L<sup>-1</sup> para o método, com uma faixa de trabalho linear de 135,0 pmol L<sup>-1</sup> a 95,5 nmol L<sup>-1</sup>, e R<sup>2</sup> de 0,949.

A contaminação do branco foi determinada pela análise da água ultrapura, triplicando-se as concentrações das seguintes soluções individuais: mistura de BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/POPSO (contaminação de 577,0 pmol L<sup>-1</sup> de Fe(III) para 500  $\mu\text{L}$  de adição) e DHN (contaminação de 138,0 pmol L<sup>-1</sup> de Fe(III) para adições de 30  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Esses valores de LOD, LOQ, faixa linear de trabalho e de contaminação do branco estão em níveis que podem ser considerados satisfatórios para a quantificação de ferro na área de estudo.

Para o pré-tratamento das amostras a utilização de uma fonte de radiação UV para destruição da matéria orgânica foi eficiente mesmo para amostras com altas cargas de MOD, o que foi comprovado pela análise de fluorescência. O uso de HCl no processo de digestão se mostrou tão eficiente quanto o uso combinado de HCl com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de forma que se optou por fazer uso apenas do ácido com o intuito de minimizar possíveis contaminações.

A determinação do teor total de ferro foi condizente com as condições do local de coleta das amostras e demonstraram o efeito de ações antrópicas como alta densidade populacional, e a ação direta dos efluentes de rios que desaguam no CEP.

A aplicação do método da Linearização de Ruzic permitiu a obtenção de importantes informações para a especiação do ferro como os valores de concentração dos sítios de complexação disponíveis e a constante de estabilidade condicional dos complexos naturais de ferro.

Os altos níveis de FeD nas amostras do CEP podem estar relacionados a vários fatores, como características geoquímicas da área de drenagem, influências das atividades humanas e aspectos sazonais. As variações espaciais e sazonais das concentrações de FeD e  $L_i$  no CEP foram significativas. Em relação à variação espacial, quantificaram-se as maiores concentrações nos locais próximos aos rios Cachoeira e Nhundiaquara, e próximo aos locais de alta população onde as atividades portuárias, pesqueiras e turísticas coexistem com esgoto e águas residuais não tratadas. As maiores concentrações de FeD e  $L_i$  foram encontradas no verão, o que pode resultar do maior volume de precipitação, maior atividade biológica e influência das correntes, além de intensa atividade antrópica durante esse período. Houve concentrações relativamente altas de excesso de ligantes orgânicos na temporada de inverno, indicando que a ingestão de FeD nessa temporada é menor do que no verão. Assim, as altas concentrações de FeD observadas durante o verão são possivelmente antropogênicas. A força de complexação dos ligantes orgânicos foi maior no inverno que no verão, o que pode ser causado pela produtividade biológica e pela fotodegradação dos ligantes no verão.

A análise das componentes principais mostrou variações espaciais no CEP, especialmente no que diz respeito às fontes de FeD, que no início do estuário são principalmente fluviais, na área de mistura, entradas de esgoto e atividades antrópicas são os principais contribuintes e ao final do estuário, a entrada de águas oceânicas dilui as espécies de ferro.

No período de maior precipitação, as fontes de poluição difusa desempenharam um papel fundamental no suprimento de ferro, enquanto no período de menor precipitação, as fontes foram mais importantes para o suprimento de ferro.

A correlação entre as espécies de ferro e as temperaturas mais altas do verão resultou em complexos mais instáveis durante esta campanha de coleta.

Concentrações anormalmente altas das diferentes frações FeD,  $L_i$  e altas constantes de estabilidade condicional são, portanto, uma consequência direta das atividades antrópicas e das entradas de água doce e de esgotos no CEP, demonstrando que o estuário é particularmente sensível às características antropogênicas e sazonais.

A análise de componentes principais (PCA) também confirmou diferenças distintas nas condições de clima e água entre as amostragens de inverno e verão. As componentes principais 1 e 2 explicaram 49,9% e 17,5% da variabilidade do conjunto de dados, respectivamente (FIGURA 39). Esta análise revelou um padrão claro de diferenças sazonais, influenciado principalmente por temperaturas e precipitações mais altas no verão, e maior salinidade, pH e OD no inverno. A quantidade de esgoto liberado no meio ambiente também tende a ser maior nas altas condições de chuva e maior densidade populacional, como ocorre no verão nessa região.

Os procedimentos adotados nesse estudo se mostraram apropriados, com excelente sensibilidade, com interferências da matriz passíveis de serem contornadas. Dito isso e com base nos resultados obtidos, o procedimento proposto neste trabalho pode ser recomendado nos estudos de especiação do ferro em amostras de águas marinhas empregando voltametria adsortiva de redissolução catódica com DHN como ligante de competição.

Dos aspectos observados no presente trabalho, alguns tópicos se mostraram interessantes para uma abordagem mais detalhada que podem vir a ser objeto de futura investigação. Como o estudo de especiação de ferro no CEP em diferentes profundidades, bem como a determinação do teor de FeD nas entradas de água doce e de água da chuva a fim de esclarecer as contribuições das diferentes fontes desse metal no estuário.

## REFERÊNCIAS

ABUALHAIJA, M. M.; VAN DEN BERG, C. M. G. Chemical speciation of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry with ligand competition against salicylaldoxime. **Marine Chemistry**, v. 164, p. 60–74, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2014.06.005>>.

ABUALHAIJA, M. M.; WHITBY, H.; VAN DEN BERG, C. M. G. Competition between copper and iron for humic ligands in estuarine waters. **Marine Chemistry**, v. 172, p. 46–56, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030442031500064X>>.

ACHTERBERG, E. P. et al. Determination of iron in seawater. **Analytica Chimica Acta**, v. 442, n. 1, p. 1–14, 2001.

ACHTERBERG, E. P.; VAN DEN BERG, C. M. G. In-line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system. v. 2670, n. 94, p. 213–232, 1994.

ALDRICH, a P.; VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 10, n. 6, p. 369–373, 1998.

ALEIXO, L. M. **Voltametria : Conceitos e Técnicas**. li. Disponível em: <[www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com)>.

ANDERSSON, A. J.; MACKENZIE, F. T. Shallow-water oceans : a source or sink of atmospheric CO<sub>2</sub> ? **Frontiers in Ecology Environmental**, v. 2, n. 7, p. 348–353, 2004.

ANGULO, R. J.; SOUZA, M. C.; LAMOUR, M. R. Coastal erosion problems induced by dredging activities in the navigation channel of Paranaguá and s(a)over-tildeo Francisco do Sul harbor, southern Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, n. December, p. 1801–1803, 2006.

ANJOS, V. E. Dos. **Especiação De Cobre E Arsênio No Complexo Estuarino Da Baía De Paranaguá**. 2006. UFPR, 2006.

ANJOS, V. E. dos; MACHADO, E. da C.; GRASSI, M. T. Biogeochemical Behavior of Arsenic Species at Paranaguá Estuarine Complex, Southern Brazil. **Aquatic Geochemistry**, v. 18, n. 5, p. 407–420, 2012.

ARÉVALO, P. R. **Composição Atmosférica de Elementos Traços e Majoritários no Complexo Estuarino de Paranaguá e na Baía de Guaratuba - Paraná**. 2012. UTFPR, 2012.

ARSLAN, E. Y.; ÇAKIR, S. An investigation of the interaction between resazurin and Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions in aqueous medium. **South African Journal of Chemistry**, v. 63, p. 152–157, 2010.

BARBEAU, K. et al. Photochemical cycling of iron in the surface ocean

mediated by microbial iron(III)-binding ligands. **Nature**, v. 413, n. 6854, p. 409–413, 2001.

BATCHELLI, S. et al. Evidence for strong but dynamic iron-humic colloidal associations in humic-rich coastal waters. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 22, p. 8485–8490, 2010.

BERGQUIST, B. a.; WU, J.; BOYLE, E. a. Variability in oceanic dissolved iron is dominated by the colloidal fraction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 12, p. 2960–2974, 2007.

BET, R. **Origem E Destino Da Matéria Orgânica Sedimentar Na Região De Desembocadura Do Complexo Estuarino De Paranaguá – Paraná/Brasil Utilizando Marcadores Orgânicos Geoquímicos**. 2010. UFPR, 2010.

BOWIE, A. R.; SEDWICK, P. N.; WORSFOLD, P. J. Analytical intercomparison between flow injection-chemiluminescence and flow injection-spectrophotometry for the determination of picomolar concentrations of iron in seawater. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 2, n. 2, p. 42–54, 2004.

BOYD, P. W. et al. Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: synthesis and future directions. **Science (New York, N.Y.)**, v. 315, n. 5812, p. 612–617, 2007.

BOYD, P. W. et al. Remineralization of upper ocean particles: Implications for iron biogeochemistry. **Limnology and Oceanography**, v. 55, n. 3, p. 1271–1288, 2010.

BOYD, P. W.; BAKKER, D. C. E.; CHANDLER, C. A New Database to Explore the Findings from Large-Scale Ocean Iron Enrichment Experiments. **Oceanography**, v. 25, n. 1, p. 213–217, 2012.

BOYD, P. W.; ELLWOOD, M. J. The biogeochemical cycle of iron in the ocean. **Nature Geoscience**, v. 3, n. 10, p. 675–682, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ngeo964>>.

BOYD, P. W.; LAW, C. S. The Southern Ocean Iron RElease Experiment (SOIREE)—introduction and summary. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 48, n. 11–12, p. 2425–2438, 2001.

BOYE, M. et al. Significant portion of dissolved organic Fe complexes in fact is Fe colloids. **Marine Chemistry**, v. 122, n. 1–4, p. 20–27, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2010.09.001>>.

BOYLE, E. A.; EDMOND, J. M.; SHOLKOVITZ, E. R. The mechanism of iron removal in estuaries. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, n. 9, p. 1313–1324, 1977.

BREITBARTH, E. et al. Iron biogeochemistry across marine systems - progress from the past decade. **Biogeosciences**, v. 7, p. 1075–1097, 2010. Disponível em: <<http://eprints.soton.ac.uk/155433/>>.

BROWN, R. J. C.; MILTON, M. J. T. Analytical Techniques for Trace Element Analysis : An Overview Analytical techniques for trace element analysis : an overview. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. June, p. 266–274, 2005.

BRULAND, K. W.; LOHAN, M. C. Controls of Trace Metals in Seawater. In: ELSEVIER (Ed.). **Treatise on Geochemistry**. 1st. ed. Santa Cruz: Pergamon, 2003. p. 23–47.

BRULAND, K. W.; ORIANI, K. J.; COWEN, J. P. Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 15, p. 3171–3182, 1994.

BRULAND, K. W.; RUE, E. L.; SMITH, G. J. Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 7, p. 1661–1674, 2001.

BUCK, K. N. et al. Dissolved iron speciation in two distinct river plumes and an estuary: Implications for riverine iron supply. **Limnology and Oceanography**, v. 52, n. 2, p. 843–855, 2007.

BUCK, K. N.; SOHST, B.; SEDWICK, P. N. The organic complexation of dissolved iron along the U . S . GEOTRACES ( GA03 ) North Atlantic Section. **Deep-Sea Research Part II**, v. 116, p. 152–165, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.11.016>>.

BUFFLE, J.; TERCIER-WAEBER, M. L. Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: From laboratory to in situ measurements. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3 SPEC. ISS., p. 172–191, 2005.

BUNDY, R. M. et al. Iron-binding ligands and humic substances in the San Francisco Bay estuary and estuarine-influenced shelf regions of coastal California. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 183–194, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420314002199>>.

BYRNE, R. H.; KESTER, D. R. Solubility of hydrous ferric oxide and iron speciation in seawater. **Marine Chemistry**, v. 4, n. 3, p. 255–274, 1976.

CABRAL, A. C. et al. An integrated evaluation of some faecal indicator bacteria ( FIB ) and chemical markers as potential tools for monitoring sewage contamination in subtropical estuaries \*. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 739–749, 2018.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de Baixo Custo para Purificação de Reagentes e Controle da Contaminação para a Determinação de Metais Traços em Águas Naturais. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 808–813, 2002.

CAMPOS, M. L. A. M. et al. Construção E Otimização De Um Reator De Baixo Custo Para a Fotodegradação Da Matéria Orgânica Em Águas Naturais E Sua Aplicação No Estudo Da Especificação Do Cobre Por Voltametria. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 12–16, 2001.

CAPONE, D. G.; HUTCHINS, D. A. Microbial biogeochemistry of coastal

upwelling regimes in a changing ocean. **Nature Geoscience**, v. 6, n. 9, p. 711–717, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ngeo1916>>.

CAPRARA, S.; LAGLERA, L. M.; MONTICELLI, D. Ultrasensitive and Fast Voltammetric Determination of Iron in Seawater by Atmospheric Oxygen Catalysis in 500 µl Samples. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 12, p. 6357–6363, 2015.

CHASE, Z. et al. Manganese and iron distributions off central California influenced by upwelling and shelf width. **Marine Chemistry**, v. 95, n. 3–4, p. 235–254, 2005.

CHEN, J. Bin et al. Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 128, p. 128–143, 2014.

CHURCH, T. M. Biogeochemical Factors Influencing the Residence Time of Microconstituents in a Large Tidal Estuary, Delaware Bay. **Marine Chemistry**, v. 18, n. May 1984, p. 393–406, 1986.

COLOMBO, C.; VAN DEN BERG, C. M. G. Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 29–40, 1997.

COMBI, T. et al. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls ( PCBs ) and organochlorine pesticides ( OCPs ) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1–2, p. 247–252, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.022>>.

CROOT, P. L.; JOHANSSON, M. Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2,2-(thiazoylylazo)- p cresol. **Electroanalysis**, v. 12, n. 8, p. 565–576, 2000.

DALU, T.; RICHOUX, N. B.; FRONEMAN, P. W. Nature and source of suspended particulate matter and detritus along an austral temperate river–estuary continuum, assessed using stable isotope analysis. **Hydrobiologia**, v. 767, n. 1, p. 95–110, 2015.

DAUNER, A. L. L.; MARTINS, C. C. Science of the Total Environment Spatial and temporal distribution of aliphatic hydrocarbons and linear alkylbenzenes in the particulate phase from a subtropical estuary ( Guaratuba Bay , SW Atlantic ) under seasonal population fluctuation. **Science of the Total Environment**, v. 536, p. 750–760, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.091>>.

DE BAAR, H. J. W.; DE JONG, J. T. M. Distributions, sources and sinks of iron in seawater, in The Biogeochemistry of Iron. In: TURNER, D. R.; HUNTER, K. A. (Ed.). **The Biogeochemistry of Iron in Seawater**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2001. 7p. 123–253.

DE JONG, J. et al. High-accuracy determination of iron in seawater by isotope dilution multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-MC-ICP-MS) using nitrilotriacetic acid chelating resin for pre-concentration and matrix

separation. **Analytica Chimica Acta**, v. 623, n. 2, p. 126–139, 2008.

DE JONG, J. T. M. et al. Sources and fluxes of dissolved iron in the Bellingshausen Sea (West Antarctica): The importance of sea ice, icebergs and the continental margin. **Marine Chemistry**, v. 177, p. 518–535, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2015.08.004>>.

DEUSER, W. G. et al. Decadal and annual changes in biogenic opal and carbonate fluxes to the deep Sargasso Sea. **Deep-Sea Research Part I**, v. 42, n. 11–12, p. 1923–1932, 1995.

DIAS, E. et al. Linking terrestrial and benthic estuarine ecosystems: organic matter sources supporting the high secondary production of a non-indigenous bivalve. **Biological Invasions**, v. 16, n. 10, p. 2163–2179, 2014.

DU, Y. et al. Determination of iron(III) based on the fluorescence quenching of rhodamine B derivative. **Talanta**, v. 106, p. 261–265, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.10.078>>.

DUCE, R. a; TINDALE, N. W. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. **Limnology and Oceanography**, v. 36, n. 8, p. 1715–1726, 1991.

EL SAMRANI, A. G. et al. Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: An electron microscope investigation. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2063–2076, 2004.

ELLWOOD, M. J. et al. Pelagic iron cycling during the subtropical spring bloom, east of New Zealand. **Marine Chemistry**, v. 160, p. 18–33, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2014.01.004>>.

FEELY, R. A. et al. Distribution and composition of hydrothermal plume particles from the ASHES vent field at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. B8, p. 855–873, 1990.

FRANKE, C. et al. Magnetic particle characterization in the Seine river system: Implications for the determination of natural versus anthropogenic input. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 10, n. 8, 2009.

GATTUSO, J. P.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, R. CARBON AND CARBONATE METABOLISM IN COASTAL AQUATIC ECOSYSTEMS. **Metabolism of Coastal Ecosystems**, v. 29, p. 405–434, 1998.

GEIDER, R. J.; LA ROCHE, J. The role of iron in phytoplankton photosynthesis, and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea. **Photosynthesis Research**, v. 39, p. 275–301, 1994. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF00014588>>.

GELTING, J. et al. Fractionation of iron species and iron isotopes in the Baltic Sea euphotic zone. **Biogeosciences**, v. 7, n. 8, p. 2489–2508, 2010.

GERMAN, C. R.; CAMPBELL, A. C.; EDMOND, J. M. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes.

**Earth and Planetary Science Letters**, v. 107, n. 1, p. 101–114, 1991.

GERRINGA, L. J. A.; HERMAN, P. M. J.; POORTVLIET, T. C. W. Comparison of the linear Van den Berg/Ružić transformation and a non-linear fit of the Langmuir isotherm applied to Cu speciation data in the estuarine environment. **Marine Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 131–142, 1995.

GERRINGA, L. J. a et al. Kinetic study reveals weak Fe-binding ligand, which affects the solubility of Fe in the Scheldt estuary. **Marine Chemistry**, v. 103, n. 1–2, p. 30–45, 2007.

GLEDHILL, M. et al. Production of siderophore type chelates by mixed bacterioplankton populations in nutrient enriched seawater incubations. **Marine Chemistry**, v. 88, n. 1–2, p. 75–83, 2004.

GLEDHILL, M.; BUCK, K. N. The organic complexation of iron in the marine environment: A review. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, n. FEB, p. 1–17, 2012.

GLEDHILL, M.; VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltammetry. **Marine Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 41–54, 1994.

GOLDBERG, E. D. Iron Assimilation by Marine Diatoms Author ( s ): Edward D . Goldberg. **Biological Bulletin**, v. 102, n. 3, p. 243–248, 1952. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/1538372> .>.

GRAHAM, R. M. et al. Inferring source regions and supply mechanisms of iron in the Southern Ocean from satellite chlorophyll data. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 104, p. 9–25, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2015.05.007>>.

GRASSI, M. T. As Águas do Planeta Terra. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, v. Edição Esp, p. 31–40, 2001.

GROTTI, M. et al. Determination of ultratrace elements in natural waters by solid-phase extraction and atomic spectrometry methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 2, p. 242–247, 2003.

HAAS, H. de; VAN WEERING, T. C. E.; STIGTER, H. de. Organic carbon in shelf seas : sinks or sources , processes and products. **Continental Shelf Research**, v. 22, p. 691–717, 2002.

HASSLER, C. S. et al. Iron associated with exopolymeric substances is highly bioavailable to oceanic phytoplankton. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 136–147, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.002>>.

HASSLER, C. S. C. et al. Saccharides enhance iron bioavailability to Southern Ocean phytoplankton. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 108, n. 3, p. 1076–81, 2011. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3024694&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>.

HEDGES, J. I. Global biogeochemical cycles : progress and problems. **Marine Chemistry**, v. 39, p. 67–93, 1992.

HOGLE, S. L.; BARBEAU, K. A.; GLEDHILL, M. Heme in the marine environment : from cells to the iron cycle of iron metabolism in marine. **Metallomics**, v. 6, p. 1107–1120, 2014.

HONEYMAN, B. D.; BALISTRERI, L. S.; MURRAY, J. W. Oceanic trace metal scavenging: the importance of particle concentration. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 35, n. 2, p. 227–246, 1988.

HOPWOOD, M. J. et al. Dissolved iron(II) ligands in river and estuarine water. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 173–182, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420314002187>>.

HOUHOU, J. et al. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 23, p. 6052–6062, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.019>>.

HUDSON, R. J. M.; RUE, E. L.; BRULAND, K. W. Modeling Complexometric Titrations of Natural Water Samples. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 1553–1562, 2003.

HUTCHINS, D. A. Hutchins-1998-Iron-limited diatom.pdf. **Nature**, v. 393, n. June, p. 65–68, 1998.

HUTCHINS, D. A. et al. Phytoplankton iron limitation in the Humboldt Current and Peru Upwelling. **Limnology and Oceanography**, v. 47, n. 4, p. 997–1011, 2002.

HUTCHINS, D. A.; DITULLIO, G. R.; BURLAND, K. W. Iron and regenerated production: Evidence for biological iron recycling in two marine environments. **Limnology and Oceanography**, v. 38, n. 6, p. 1242–1255, 1993.

IBISANMI, E. et al. Vertical distributions of iron- ( III ) complexing ligands in the Southern Ocean. **Deep-Sea Research Part II**, v. 58, n. 21–22, p. 2113–2125, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2011.05.028>>.

JEANDEL, C.; OELKERS, E. H. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. **Chemical Geology**, v. 395, p. 50–66, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.001>>.

JICKELLS, T. D. et al. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. **Science (New York, N.Y.)**, v. 308, n. 5718, p. 67–71, 2005.

JOHNSON, K. S. et al. What controls dissolved iron concentrations in the world ocean? **Marine Chemistry**, v. 57, n. 3–4, p. 181–186, 1997.

KLEINT, C.; PICHLER, T.; KOSCHINSKY, A. Geochemical characteristics, speciation and size-fractionation of iron (Fe) in two marine shallow-water hydrothermal systems, Dominica, Lesser Antilles. **Chemical Geology**, v. 454, p. 44–

53, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.02.021>>.

KOGUT, M. B.; VOELKER, B. M. Strong Copper-Binding Behavior of Terrestrial Humic Substances in Seawater. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 6, p. 1149–1156, 2001.

KOLM, H. E. et al. Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, n. 1, p. 27–34, 2002.

KONDO, Y.; TAKEDA, S.; FURUYA, K. Distinct trends in dissolved Fe speciation between shallow and deep waters in the Pacific Ocean. **Marine Chemistry**, v. 134–135, p. 18–28, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2012.03.002>>.

KRACHLER, R.; JIRSA, F.; AYROMLOU, S. Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean. **Biogeosciences**, v. 2, n. 3, p. 537–549, 2005.

KRAMER, J. R.; BELL, R. A.; SMITH, D. S. Determination of sulfide ligands and association with natural organic matter. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 8 SPEC. ISS., p. 1606–1611, 2007.

KUMA, K. et al. Size-fractionated Iron Concentrations and Fe ( III ) Hydroxide Solubilities in Various Coastal Waters. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, p. 275–283, 1998.

KUMA, K.; SUZUKI, Y.; MATSUNAGA, K. Solubility and dissolution rate of colloidal  $\gamma$ -FeOOH in seawater. **Water Research**, v. 27, n. 4, p. 651–657, 1993.

LAGLERA, L. M. et al. Quantification of iron in seawater at the low picomolar range based on optimization of bromate/ammonia/dihydroxynaphtalene system by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 4, p. 2486–2492, 2013.

LAGLERA, L. M.; BATTAGLIA, G.; VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of humic substances in natural waters by cathodic stripping voltammetry of their complexes with iron. **Analytica Chimica Acta**, v. 599, n. 1, p. 58–66, 2007.

LAGLERA, L. M.; BATTAGLIA, G.; VAN DEN BERG, C. M. G. Effect of humic substances on the iron speciation in natural waters by CLE/CSV. **Marine Chemistry**, v. 127, n. 1–4, p. 134–143, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2011.09.003>>.

LAGLERA, L. M.; CAPRARA, S.; MONTICELLI, D. Towards a zero-blank , preconcentration-free voltammetric method for iron analysis at picomolar concentrations in unbuffered seawater. **Talanta**, v. 150, p. 449–454, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.060>>.

LAGLERA, L. M.; DOWNES, J.; SANTOS-ECHEANDÍA, J. Comparison and combined use of linear and non-linear fitting for the estimation of complexing parameters from metal titrations of estuarine samples by CLE/AdCSV. **Marine**

**Chemistry**, v. 155, p. 102–112, 2013. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2013.06.005>>.

LAGLERA, L. M.; FILELLA, M. The relevance of ligand exchange kinetics in the measurement of iron speciation by CLE–AdCSV in seawater. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 100–113, 2015. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420314001534>>.

LAGLERA, L. M.; MONTICELLI, D. Iron detection and speciation in natural waters by electrochemical techniques : A critical review. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 3, n. 1, p. 123–129, 2017. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.07.007>>.

LAGLERA, L. M.; VAN DEN BERG, C. M. G. Evidence for geochemical control of iron by humic substances in seawater. **Limnology and Oceanography**, v. 54, n. 2, p. 610–619, 2009.

LANA, P. C. et al. The Subtropical Estuarine Complex of Paranagua Bay , Brazil. In: SEELIGER, U., KJERFVE, B. (Ed.). **Coastal Marine Ecosystems of Latin America**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2001. 144p. 131–145.

LIU, X.; MILLERO, F. J. The solubility of iron in seawater. **Marine Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 43–54, 2002.

LONGHINI, C. M.; SÁ, F.; NETO, R. R. Review and synthesis: Iron input, biogeochemistry, and ecological approaches in seawater. **Environmental Reviews**, v. 27, n. 2, p. 125–137, 2019.

LUCIA, M. et al. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. **Analytica Chimica Acta**, v. 284, n. 3, p. 481–496, 1994.

MAHMOOD, A. et al. Organic speciation of dissolved iron in estuarine and coastal waters at multiple analytical windows. **Marine Chemistry**, v. 177, p. 706–719, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2015.11.001>>.

MAHOWALD, N. M. et al. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 4, 2005.

MALDONADO, M. T. et al. Co-limitation of phytoplankton growth by light and Fe during winter in the NE subarctic Pacific Ocean. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 46, n. 11–12, p. 2475–2485, 1999.

MANTOVANELLI, A. et al. Combined tidal velocity and duration asymmetries as a determinant of water transport and residual flow in Paranaguá Bay estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 59, n. 4, p. 523–537, 2004.

MARTIN, J. H. GLACIAL- INTERGLACIAL CO<sub>2</sub> CHANGE: the Iron Hypothesis. **Paleoceanography**, v. 5, n. 1, p. 1–13, 1990.

MARTIN, J. H.; FITZWATER, S. E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. **Nature**, v. 331, n. 341–343, 1988. Disponível em:

<<https://www.nature.com/articles/331341a0>>.

MARTINS, C. C. et al. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary ( Paranaguá estuarine system , Brazil ). **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 2137–2143, 2010.

MESECK, S. L. et al. Characterizing seston in the Penobscot River Estuary. **Marine Environmental Research**, v. 131, p. 43–56, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.09.010>>.

MESKHIDZE, N. et al. Potential effect of atmospheric dissolved organic carbon on the iron solubility in seawater. **Marine Chemistry**, v. 194, n. May, p. 124–132, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2017.05.011>>.

MILLERO, F.; PIERROT, D. Speciation of metals in natural waters. **Chemistry of Marine Water and Sediments**, v. 2, p. 56–64, 2002.

MIYASHITA, L. K. et al. Comparison of zooplankton community structure between impacted and non-impacted areas of Paranaguá Bay Estuarine Complex , south Brazil. **Journal of Natural History**, v. 46, n. July, p. 1557–1571, 2012.

MIZERKOWSKI, B. D. et al. Sources , loads and dispersion of dissolved inorganic nutrients in Paranaguá Bay. **Ocean Dynamics**, v. 62, p. 1409–1424, 2012.

MONTICELLI, D.; CAPRARA, S. Voltammetric tools for trace element speciation in freshwaters : methodologies , outcomes and future perspectives. **Environmental Chemistry**, n. November, 2015.

MOORE, J. K. et al. An intermediate complexity marine ecosystem model for the global domain. **Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, v. 49, n. 1–3, p. 403–462, 2002.

MOTTL, M. J.; MCCONACHY, T. F. Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1911–1927, 1990.

MULLIGAN, A. E.; CHARETTE, M. A. Groundwater flow to the coastal ocean BT - Encyclopedia of Ocean Sciences. **Encyclopedia of Ocean Sciences**, p. 88–97, 2009. Disponível em: <<papers3://publication/uuid/03409EE9-D639-4C7D-A412-D88DE66D88BD>>.

NIENCHESKI, L. F.; WINDOM, H. L.; MOORE, W. S. Controls on water column chemistry of the southern Brazilian continental shelf. **Continental Shelf Research**, v. 88, p. 126–139, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2014.07.007>>.

NORMAN, L. et al. Iron biogeochemistry in aquatic systems: From source to bioavailability. **Chimia**, v. 68, n. 11, p. 764–771, 2014.

NUNES, C. N.; DOS ANJOS, V. E.; QUINÁIA, S. P. A VERSATILIDADE DO ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO EM QUÍMICA ANALÍTICA – UMA REVISÃO SOBRE RECENTES APLICAÇÕES. **Química Nova**, v. 41, n. 2, p.

189–201, 2018.

OBATA, H.; VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of picomolar levels of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 11, p. 2522–2528, 2001.

OMANOVIĆ, D.; GARNIER, C.; PIŽETA, I. ProMCC: An all-in-one tool for trace metal complexation studies. **Marine Chemistry**, v. 173, 2014.

OZTURK, M.; BIZSEL, N.; STEINNES, E. Iron speciation in eutrophic and oligotrophic Mediterranean coastal waters ; impact of phytoplankton and protozoan blooms on iron distribution. **Marine Chemistry**, v. 81, p. 19–36, 2003.

PEREIRA, A. A. et al. Effects of iron-ore mining and processing on metal bioavailability in a tropical coastal lagoon. **Journal of Soils and Sediments**, v. 8, n. 4, p. 239–252, 2008.

PIŽETA, I. et al. Interpretation of complexometric titration data: An intercomparison of methods for estimating models of trace metal complexation by natural organic ligands. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 3–24, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420315000596>>.

POITRASSON, F. et al. Iron isotope composition of the bulk waters and sediments from the Amazon River Basin. **Chemical Geology**, v. 377, p. 1–11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.019>>.

POORVIN, L. et al. A comparison of Fe bioavailability and binding of a catecholate siderophore with virus-mediated lysates from the marine bacterium *Vibrio alginolyticus* PWH3a. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 399, n. 1, p. 43–47, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jembe.2011.01.016>>.

RAVELO-PÉREZ, L. M. et al. Soluble iron dust export in the high altitude Saharan Air Layer. **Atmospheric Environment**, v. 133, p. 49–59, 2016.

RICKARD, D. **Sedimentary Iron Biogeochemistry**. [s.l.: s.n.]v. 65

ROSA, R. A. **Fluxos de nutrientes e material particulado na bacia de drenagem do Complexo Estuarino de Paranaguá, PR**. 2010. UFPR, 2010.

ROZAN, T. F. et al. Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide cluster in oxic rivers. **Nature**, v. 406, n. 6798, p. 879–882, 2000.

RUBIN, M.; BERMAN-FRANK, I.; SHAKED, Y. Dust-and mineral-iron utilization by the marine dinitrogen-fixer *Trichodesmium*. **Nature Geoscience**, v. 4, n. 8, p. 529–534, 2011.

RUE, E. L.; BRULAND, K. W. Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method. **Marine Chemistry**, v. 50, n. 1–4, p. 117–138, 1995.

RUENGSIAGOON, W. Reverse flow injection spectrophotometric determination of iron(III) using chlortetracycline reagent. **Talanta**, v. 74, n. 5, p. 1236–1241, 2008.

RUZIC, I. Theoretical Aspects of the Direct Titration of Natural Waters and its Information Yield for Trace Metal Speciation. **Analytica Chimica Acta**, v. 140, p. 99–113, 1982.

SCHLOSSER, C. et al. Seasonal ITCZ migration dynamically controls the location of the (sub)tropical Atlantic biogeochemical divide. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 111, n. 4, p. 1438–1442, 2014.

SCHLOSSER, C.; CROOT, P. L. Application of cross-flow filtration for determining the solubility of iron species in open ocean seawater. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 6, n. 11, p. 630–642, 2008.

SCHOEMANN, V. et al. Effects of phytoplankton blooms on the cycling of manganese and iron in coastal waters. **Limnology and Oceanography**, v. 43, n. 7, p. 1427–1441, 1998.

SHOLKOVITZ, E. R.; BOYLE, E. A.; PRICE, N. B. The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 40, n. 1, p. 130–136, 1978.

SILVER, M. W. et al. Toxic diatoms and domoic acid in natural and iron enriched waters of the oceanic Pacific. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 48, p. 20762–20767, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª edição ed. [s.l.] Thomson Learning Ltda, 2006.

SLAGTER, H. A. **The organic ties of iron: Or the origin and fate of Fe-binding organic ligands**. 2018. University of Groningen, 2018. Disponível em: <[https://www.rug.nl/research/portal/en/publications/the-organic-ties-of-iron\(4ee61c0b-6fce-4dba-a4a6-85ea40026e11\).html](https://www.rug.nl/research/portal/en/publications/the-organic-ties-of-iron(4ee61c0b-6fce-4dba-a4a6-85ea40026e11).html)>.

SODRÉ, F. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: Aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 695–700, 2004.

STOLPE, B.; HASSELLÖV, M. Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 13, p. 3292–3301, 2007.

STOOKEY, L. L. Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent for Iron. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 779–781, 1970.

SU, H. et al. Dissolved iron distribution and organic complexation in the coastal waters of the East China Sea. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 208–221, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304420315000602>>.

SUGIE, K. et al. Availability of particulate Fe to phytoplankton in the Sea of Okhotsk. **Marine Chemistry**, v. 152, p. 20–31, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.005>>.

SUNDA, W. G. Control of dissolved iron concentrations in the world ocean : A comment. **Marine Chemistry**, v. 57, p. 169–172, 1997.

TAGLIABUE, A. et al. Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. **Nature Geoscience**, v. 3, n. 4, p. 252–256, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/ngeo818>>.

TAGLIABUE, A. et al. How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions? **Global Biogeochemical Cycles**, v. 30, p. 149–174, 2016.

TAGLIABUE, A.; BOPP, L.; AUMONT, O. Evaluating the importance of atmospheric and sedimentary iron sources to Southern Ocean biogeochemistry. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 13, p. 1–5, 2009.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, p. 1273–1285, 1964.

TEMPLETON, D. M.; FUJISHIRO, H. Terminology of elemental speciation – An IUPAC perspective. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 352, p. 424–431, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.02.002>>.

TONIETTO, A. E. Especificação Química De Cobre E Zinco Nas Águas Do Reservatório Do Iraí : Efeitos Da Matéria Orgânica. 2006.

TRICK, C. G. et al. Iron enrichment stimulates toxic diatom production in high-nitrate, low-chlorophyll areas. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 13, p. 5887–5892, 2010.

TUROCZY, N. J.; SHERWOOD, J. E. Modification of the van den Berg /Ruzic method for the investigation of complexation parameters of natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 354, p. 15–21, 1997.

USSHER, S. J. et al. Validation of a portable flow injection-chemiluminescence (FI-CL) method for the determination of dissolved iron in Atlantic open ocean and shelf waters by comparison with isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICPMS). **Environmental Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 139–145, 2010.

USSHER, S. J.; ACHTERBERG, E. P.; WORSFOLD, P. J. Marine biogeochemistry of iron. **Environmental Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 67–80, 2004.

VAN DEN BERG, C. M. G. DETERMINATION OF COPPER COMPLEXATION WITH NATURAL ORGANIC LIGANDS IN SEAWATER BY EQUILIBRATION WITH MnO<sub>2</sub>. **Marine Chemistry**, v. 11, p. 307–322, 1982.

VAN DEN BERG, C. M. G. Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 250, n. C, p. 265–276, 1991.

VAN DEN BERG, C. M. G. Evidence for organic complexation of iron in seawater. **Marine Chemistry**, v. 50, n. 1–4, p. 139–157, 1995.

VAN DEN BERG C. M. G. Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 156–163, 2006.

VAN LEEUWEN, HERMAN P.; TOWN, RAEWYN M.; BUFFLE, J.; CLEVEN, ROB F. M. J.; DAVISON, WILLIAN; PUY, JAUME; RIEMSDIJK, WILLEN H. E SIGG, L. Critical Review Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 22, p. 8545–8556, 2005.

VELASQUEZ, I. et al. Detection of hydroxamate siderophores in coastal and Sub-Antarctic waters off the South Eastern Coast of New Zealand. **Marine Chemistry**, v. 126, n. 1–4, p. 97–107, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2011.04.003>>.

VOELKER, B. M.; KOGUT, M. B. Interpretation of metal speciation data in coastal waters : the effects of humic substances on copper binding as a test case. **Marine Chemistry**, v. 74, p. 303–318, 2001.

VÖLKER, C.; TAGLIABUE, A. Modeling organic iron-binding ligands in a three-dimensional biogeochemical ocean model. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 67–77, 2015.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Quim. Nova**. 1998, 21, 551.

WAITE, E. R.; MARCH, J. B. Effect of HEPES buffer systems upon the pH , growth and survival of Mycoplasma mycoides subsp . mycoides small colony (MmmSC) vaccine cultures. **Federation of European Microbiological Societies**, v. 201, p. 291–294, 2001.

WATSON, a J. et al. Effect of iron supply on Southern Ocean CO<sub>2</sub> uptake and implications for glacial atmospheric CO<sub>2</sub>. **Nature**, v. 407, n. 6805, p. 730–733, 2000.

WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust \*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, 1995.

WELLS, M. L.; GOLDBERG, E. D. Marine submicron particles. **Marine Chemistry**, v. 40, n. 1–2, p. 5–18, 1992.

WELLS, M. L.; GOLDBERG, E. D. The distribution of colloids in the North Atlantic and Southern Oceans. **Limnology and Oceanography**, v. 39, n. 2, p. 286–302, 1994.

WELLS, M. L.; PRICE, N. M.; BRULAND, K. W. Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: A workshop report. **Marine Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 157–182, 1995.

WINDOM, H. L. et al. Uranium distribution in the coastal waters and pore waters of Tampa Bay, Florida. **Marine Chemistry**, v. 102, n. 3–4, p. 252–266, 2006.

WOZNIAK, A. S. et al. Aerosol water soluble organic matter characteristics over the North Atlantic Ocean: Implications for iron-binding ligands and iron solubility. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 162–172, 2015.

WU, J. Determination of picomolar iron in seawater by double Mg ( OH )<sub>2</sub> precipitation isotope dilution high-resolution ICPMS. **Marine Chemistry**, v. 103, p. 370–381, 2007.

WU, J.; JIN, M. Competitive ligand exchange voltammetric determination of iron organic complexation in seawater in two-ligand case : Examination of accuracy using computer simulation and elimination of artifacts using iterative non-linear multiple regression. **Marine Chemistry**, v. 114, n. 1–2, p. 1–10, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2009.03.001>>.

WU, J.; LUTHER, G. W. Complexation of Fe & II ) by natural organic ligands in the Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. **Marine Chemistry**, v. 50, p. 159–177, 1995.

YANG, R. et al. Capacity of humic substances to complex with iron at different salinities in the Yangtze River estuary and East China Sea. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–9, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-01533-6>>.

ZABOWSKI, D. et al. Mining Impacts on Trace Metal Content of Water, Soil, and stream sediments in the Hei River basin, China. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 131, p. 261–273, 2001.

ZHUO-PING, C. et al. Coupled effects of irradiance and iron on the growth of a harmful algal bloom-causing microalga *Scrippsiella trochoidea*. **Acta Ecologica Sinica**, v. 29, n. 5, p. 297–301, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chnaes.2009.09.007>>.