

**LEVANTAMENTO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL
(COT) DISSOLVIDO NOS CORPOS DE ÁGUA
SUPERFICIAIS NA ÁREA DO INPE-CACHOEIRA
PAULISTA**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)**

Vanessa Daniéle Tomé (Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP,
Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: vanessa_dtomeh@hotmail.com

Dra. Maria Cristina Forti (CST/ INEP, Orientador)

E-mail: cristina.forti@inpe.br

COLABORADORA

Roberta Lee Maciviero Alcaide (Bolsista PCI/DTI/CST)

Julho de 2012

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – Primeiro ponto de coleta Rio 1 (Fonte: Tomé, 2011)	6
Figura 2– Segundo ponto de coleta Rio 1 (Fonte: Tomé, 2011)	6
Figura 3 – Lago 1 (Fonte: Tomé, 2011)	7
Figura 4 – Lago 2 (Fonte: Tomé, 2011)	7
Figura 5 - Shimadzu TOC-Vcpn. (Fonte: Shimadzu, 2011)	9
Figura 6 - Fluxograma de análise. (Fonte: Vanessa, 2011)	10
Figura 7 – Diagrama do principio de funcionamento do COT. (Fonte: Shimadzu, 2011)	11
Figura 8 – Auto-amostrador - ASI-V da Shimadzu. (Fonte: Shimadzu, 2011)	11
Figura 9 – Válvula de diluidor automático e seringa de sparging. (Fonte: Shimadzu, 2011)	12
Figura 10 – Etapa da acidificação com sparging da amostra. (Fonte: Shimadzu, 2011)	12
Figura 11 – Etapa da combustão catalítica da amostra. (Fonte: Shimadzu, 2011)	13
Figura 12– Gráfico do perfil químico do período Seco dos dois pontos do rio. (Fonte: Tomé, 2012).	19
Figura 13 – Gráfico do perfil químico do período Chuvoso dos dois pontos do rio. (Fonte: Tomé, 2012).	19
Figura 14 – Gráfico do perfil químico dos dois pontos do rio. (Fonte: Tomé, 2012).	20
Figura 15 – Gráfico do perfil químico do período Seco do Lago 1. (Fonte: Tomé, 2012).	22
Figura 16 – Gráfico do perfil químico do período Chuvoso do Lago 1. (Fonte: Tomé, 2012).	22
Figura 17 – Gráfico do perfil químico do período Seco do Lago 2. (Fonte: Tomé, 2012).	22
Figura 18 – Gráfico do perfil químico do período Chuvoso do Lago 2. (Fonte: Tomé, 2012).	23
Figura 19 – Gráfico do perfil químico do Lago 1. (Fonte: Tomé, 2012).	23
Figura 20 – Gráfico do perfil químico do Lago 2 (Fonte: Tomé, 2012).	24

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Resultados das coletas e análise das amostras do Rio.....	15
Tabela 2. Resultados das coletas e análise das amostras do Lago 1.....	16
Tabela 3. Resultados das coletas e análise das amostras do Lago 2.....	17
Tabela4. Resultados referentes às análises das amostras de água subterrâneas.....	18

SUMARIO

	Pág.
1. Resumo.....	4
2. Introdução	4
3. Materiais e Métodos.....	5
3.1 Coleta	5
3.2 Preparação das amostras.....	7
3.2.1 Medida da alcalinidade: Titulação de Gran.....	7
3.2.2 Filtração das amostras	8
3.3 Análise das amostras.....	9
3.3.1 Calcinação	9
3.3.2 Análise de carbono orgânico total	9
3.3.2.1 Descrições do método.....	9
3.3.2.2. Princípio de funcionamento do COT.....	10
3.3.2.3 Descrição dos procedimentos para a determinação da concentração do NPOC.....	11
3.3.3 Calibração da análise no COT.....	14
3.3.4 Procedimento de análise.....	14
3.3.5 Análise no Cromatógrafo a Líquido de íons (IC)	14
4. Resultados	15
5. Discussão.....	18
6. Atividades para a próxima etapa	25
7. Referências	26

1. Resumo

O aumento nos índices de poluição decorrentes de processos de origem antrópica, que contribuem para o aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) lançado na atmosfera, resultando, entre outros efeitos, na exacerbação do efeito estufa. Parte desta concentração de CO_2 na atmosfera é absorvida pelos oceanos e dissolvida em corpos de água, interferindo no ciclo do carbono. O campus do INPE, em Cachoeira Paulista, contém áreas degradadas, devido principalmente à antiga prática pecuária e incêndios eventuais ocorridos na região. Como existe um esforço no sentido de iniciar, brevemente, um projeto de recuperação da cobertura vegetal no entorno de um corpo de água da área, foi iniciado um estudo sobre a qualidade das águas desse e de outros corpos de água para possibilitar uma comparação entre as composições antes e após o início da recuperação. Em face dessa problemática, desenvolveu-se um trabalho cujo objetivo foi a caracterização química de alguns corpos de água superficiais no campus do INPE em Cachoeira Paulista, nessa área foram coletadas águas de um reservatório e de um riacho. As amostras foram tratadas e analisadas nas facilidades disponíveis no Laboratório de Aerossóis, Soluções Aquosas e Tecnologias (LAPBio/LAQUATEC). Nessas amostras foi determinada matéria orgânica, por calcinação, a alcalinidade, através da Titulação de Gran, os cátions e ânions maiores, através de cromatografia a líquido de íons, o nitrogênio total (TN), carbono inorgânico (IC) e carbono orgânico total (COT), com um analisador de carbono. Além disso, esses mesmos procedimentos foram utilizados para caracterizar amostras de água dos poços do campus do INPE em São José dos Campos, para fins comparativos. Os resultados analíticos relacionados ao riacho indicaram uma queda de aproximadamente 27% no teor de COT do primeiro para o segundo ponto de coleta, devido ao primeiro conter maior quantidade de vegetação do que no segundo ponto. Com relação aos resultados dos lagos, ambos apresentaram uma concentração maior de COT na superfície em relação ao ponto mais fundo de coleta, esta variação foi de aproximadamente 10,5% para o lago maior e 8%, para o lago menor. Este aumento no COT pode ser relacionado à luminosidade maior na superfície, favorecendo a fotossíntese realizada pelos plânctons causando a proliferação dos mesmos e aumentando a quantidade de matéria orgânica presente na superfície. Com relação às águas subterrâneas os resultados não apresentaram anormalidades, observando-se apenas uma alta concentração de cálcio e magnésio na caixa d'água de abastecimento, devido à presença de sedimentos, em relação à caixa d'água de distribuição.

2. Introdução

No início da Revolução Industrial, as indústrias foram incentivadas a utilizar novas fontes de energias devido à substituição da energia humana pela energia motriz, elevando assim o consumo dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e seus derivados). O aumento do uso dos combustíveis fósseis, a extração de árvores e plantas que absorvem o CO_2 para sua fotossíntese e as queimadas causaram interferências no ciclo do carbono, produzindo aumento na emissão de dióxido de carbono para a atmosfera. Esta interferência ocorre devido a um excesso de na atmosfera, que tem como consequência a elevação da temperatura média da Terra (Miller, 2007).

O aumento nos índices de poluição decorrentes de processos de origem antrópica, que contribuem para o aumento das concentrações de dióxido de carbono (CO_2) lançado

diariamente na atmosfera, resulta no aumento da temperatura da Terra mais conhecido como efeito estufa. Através do ciclo do carbono, parte desta concentração de CO_2 lançados na atmosfera é absorvida pelos oceanos e dissolvida em corpos de água. Por esta razão, através do estudo destes corpos de água, pode-se desenvolver uma avaliação de algumas variáveis ambientais, como demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (TOC) e etc. No campus do INPE, em Cachoeira Paulista, as edificações ocupam pequena proporção da área, a qual é coberta por ampla superfície de vegetação em recomposição, plantações de espécies lenhosas exóticas de diferentes idades, além de áreas degradadas devido principalmente à pecuária realizada por antigos proprietários e por incêndios ocorridos eventualmente na região. Nessa área, será implantado em breve um projeto de recuperação da cobertura vegetal em uma bacia hidrográfica. Desta forma, é importante realizar um estudo sobre a qualidade das águas superficiais na área como um todo, antes da escolha da bacia a ser recuperada. Com base nessa premissa, é pertinente estudar o carbono total em solução nessas águas.

Nesse relatório apresenta-se o desenvolvimento do protocolo de análise que consistiu na descrição do método de coleta, preparação e análise das amostras. As amostras foram coletadas no INPE de Cachoeira Paulista – SP e transportadas para o INPE de São José dos Campos sob refrigeração. Esta amostragem foi dividida em três alíquotas, que receberam tratamentos diferentes, de acordo com cada tipo de análise a ser realizada. A primeira alíquota das amostras foi separada para a medição da alcalinidade. A segunda alíquota foi separada para as análises de matéria orgânica total, carbono orgânico total e nitrogênio total, sendo filtrada em filtros de fibra de vidro, previamente calcinados. Para a análise de matéria orgânica total, os filtros foram calcinados e analisados gravimetricamente para quantificação da matéria orgânica total. O filtrado de cada amostra foi utilizado para a quantificação do carbono orgânico total, carbono inorgânico e nitrogênio total considerando o princípio de funcionamento do analisador Shimadzu TOC-Vcnp. O método de análise utilizado pelo analisador é o método direto, que consiste na quantificação do carbono orgânico não purgável/volátil (NPOC), relacionando-o com a concentração de TOC, através de três etapas: acidificação com sparging (que serve para remover o carbono inorgânico da amostra), combustão catalítica a $680^\circ C$ (que transforma o NPOC em CO_2 , possibilitando sua quantificação pelo detector) e por fim, a detecção da quantidade de NPOC presente, pelo detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). Também com o analisador Shimadzu TOC-Vcnp realiza-se a análise de Nitrogênio Total (TN) e de Carbono Inorgânico (IC). A última alíquota foi filtrada em membranas de acetato de celulose para as análises de íons (cátions e ânions) através do cromatógrafo líquido de íons 850 Professional IC, Metrohm. Para fins comparativos também foram coletadas amostras de águas subterrâneas do campo do INPE de São José dos Campos e analisadas com o mesmo procedimento das amostras de água superficial.

3. Materiais e Métodos.

3.1 Coleta

No dia 22 de setembro de 2011 e no dia 28 de fevereiro de 2012 no INPE de Cachoeira Paulista-SP, foram coletadas as amostras CPR1P1 e CPR1P2 seguindo o seu percurso no rio (“atitude 540, sul $22^\circ 41'36''$ e $45^\circ 00' 45''$ 8 oeste) utilizando para cada ponto uma garrafa de

polietileno de 250 ml com suas devidas identificações. Primeiramente, com a utilização de um béquer de plástico, foi coletado uma alíquota da amostra e medida a temperatura e, posteriormente, o frasco de amostragem foi lavado com uma pequena alíquota de amostra e, em seguida foi preenchido até a borda e lacrado, isto para diminuir a quantidade de ar no recipiente.

No lago 1 (de coordenadas $22^{\circ} 41' 37''$ sul e $45^{\circ} 00' 45''$) oeste com altitude de 553 m) foram coletas as amostras CPL1S, CPL1P1, CPL1P2, CPL1P3. Com um barco localizado no centro do lago, foi mergulhada uma garrafa de Van Dorn para realizar a coletas das amostras em seguida, com uma sonda multi parâmetro Horiba U-51 posicionada na mesma profundidade de cada coleta, foram medidos alguns parâmetros tais como; pH, potencial de oxi - redução, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, sólidos dissolvido totais e temperatura. Para a amostra CPL1S que se encontra na superfície o método de coleta foi semelhante à coleta realizada no rio. No lago 2 próximo ao prédio da administração (atitude: 572 m; coordenadas: $22^{\circ}41'05''$ sul e $44^{\circ}59'36''$ oeste) foram coletas amostras identificadas como: CPL2S, CPL2P1, CPL2P2, CPL2P3 e CPL2P4, repetindo o mesmo procedimento de coleta usado no lago 1.

As amostras foram transportadas para do INPE de Cachoeira Paulista no LAQUATEC localizado no INPE de São José dos Campos – SP, envolvidas em sacolas plásticas pretas para inibir a luz e sob refrigeração. Isto para preservar as características físicas, químicas e biológicas das amostras em curto prazo (menos que 24 horas).

No dia 19 de janeiro de 2012 no INPE de São José dos Campos foram coletadas amostras as seguintes amostras de água subterrâneas, PÇ1, PÇ2, CX1, CX2, T1, T2, T3, T4, T5, T6. Tendo como localização o poço 1 próximo ao prédio do Circuito Impresso , o poço 2 antes do prédio Beta , a caixa d'água 1 encontra-se ao lado do circuito impresso (com a coordenadas: $23^{\circ}12'41,3''$ sul e $45^{\circ}51'32,6''$ oeste), a CX2 é maior e fica atrás do prédio do Circuito Impresso (a coordenadas: $23^{\circ}12'38,7''$ sul e $45^{\circ}51'32,5''$ oeste). A amostra torneira 1 (T1) foi coletada em frente ao prédio do Circuito Impresso (com as seguintes coordenadas: $23^{\circ}12'40,8''$ sul e $45^{\circ}51'31,6''$ oeste), a segunda torneira (T2) do frente da Biblioteca ($23^{\circ}12'33,8''$ sul e $45^{\circ}51'39,4''$ oeste), a terceira torneira (T3) atrás do restaurante ($23^{\circ}12'33,3''$ sul e $45^{\circ}51'42,9''$ oeste), a quarta torneira (T4) da portaria principal ($23^{\circ}12'25,9''$ sul e $45^{\circ}51'39,2''$ oeste), a quinta (T5) tem as coordenadas $23^{\circ}12'30,7''$ sul e $45^{\circ}51'36,9''$ oeste. No Banco do Brasil a sexta (T6) na ADC ($23^{\circ}12'36,7''$ sul e $45^{\circ}51'30,0''$ oeste). Para a coleta destas amostras de águas subterrâneas foi utilizado o mesmo método de coleta do rio.



Figura 1 – Primeiro ponto de coleta Rio 1 (Fonte: Tomé, 2011)



Figura 2– Segundo ponto de coleta Rio 1 (Fonte: Tomé, 2011)



Figura 3 – Lago 1 (Fonte: Tomé, 2011)



Figura 4 – Lago 2 (Fonte: Tomé, 2011)

3.2 Preparação das amostras

Neste item será descrito procedimento de medição da alcalinidade e a filtração das amostras realizadas antes de iniciar as análises das amostras descritas abaixo (Item 3.3).

3.2.1 Medida da alcalinidade: Titulação de Gran.

As soluções a serem tituladas, bem como os tampões e a solução titulante devem ser mantidas à mesma temperatura e não muito diferente daquela no campo. Foi utilizada como titulante uma solução de 10^{-2} N de ácido sulfúrico, 50 ml de cada amostra em um béquer e uma micropipeta de 50 μ L (0,05 ml). Em seguida foi calibrado o pHmetro com a utilização dos padrões 4,0 e 7,0, sempre seguindo o manual do equipamento. Após a calibração, enxaguar o eletrodo com água-deionizada e iniciar a titulação.

Foi colocado no béquer com a solução a ser titulada sobre o agitador magnético em baixa velocidade e mergulhado o eletrodo nessa solução e fazer a primeira leitura. Foi adicionada a solução do ácido de 50 em 50 μ L até que o pH da solução alcance o valor de 3,0 unidades (esse valor foi determinado em função da solução titulada: quando a pH não se altera facilmente a menos que se coloque um grande quantidade de ácido, cerca de 5 ml). A cada 50 μ L de solução de ácido sulfúrico adicionado foi anotada a variação do pH, com estes dados foi montada uma tabela para cada amostra titulada, contendo os seguintes dados: incremento de volume adicionado na amostra, variação do volume inicial, pH e a temperatura.

Os dados obtidos foram usados para o cálculo da alcalinidade isto foi efetuado através da determinação da função F, segundo a equação 1:

$$F = m * \Delta V_i + k \quad (1)$$

Onde: pH \rightarrow valor de pH lido

$\Delta V_i \rightarrow$ volume total acrescentado

F é definido pela equação 2:

$$F = 10^{-pH} (V_0 + \Delta V_i) \quad (2)$$

Sendo V_0 = volume inicial

Com resultados obtidos através do cálculo da equação 1 e 2 foi criada uma outra tabela dos valores de F, pH e de ΔV_i . Depois de realizada a titulação foi feito o gráfico de F versus ΔV_i , no qual foi colocado F no eixo y e ΔV_i no eixo x. Através do gráfico pode-se verificar que com o valor de ΔV_i a relação se torna aproximadamente uma linha reta (relação linear), assim foi calculado a regressão linear entre F e ΔV_i a partir desse ponto, fazendo ΔV_i ser a variável y na curva de regressão. Desta forma também foi possível calcular os parâmetros de uma regressão: o coeficiente de correlação (COR), a inclinação da reta (m) e a constante (k).

A partir desta reta e da equação 3, foi calculado o valor x_f , que é a quantidade necessária da solução ácida para neutralizar os ânions fracos e os hidróxidos de alumínio presentes na solução.

$$x_f = -k/m \quad (3)$$

Onde: $x_f \rightarrow$ é o valor de ΔV_i para o qual $F = 0$.

Com o valor de x_f , a alcalinidade foi determinada, usando a equação (4).

$$\text{Alcalinidade} (\mu\text{Eq} / L) = x_f * \text{Normalidade}(\text{sol.ácida}) * 10^6 / V_0 \quad (4)$$

A alcalinidade é dado em $\mu\text{Eq.L}^{-1}$.

3.2.2 Filtração das amostras

Para realizar a filtração foi colocado um filtro de fibra de vidro com poro de 0,7 μm calcinado dentro de um porta filtro com o auxílio de uma pinça. Com uma seringa de 10 ml foi filtrada uma pequena alíquota de amostra e injetada em um porta filtro contendo o filtro de fibra de vidro escoando para um vial de 40 ml contendo sua devida identificação e lacrado. Após a filtração de 40 ml de amostra o filtro de fibra de vidro foi guardado em placas de petri contendo a identificação da amostra filtrada (isto para ser usado na determinação Matéria Orgânica por calcinação) e o porta filtro com a seringa foram lavados com água destilada e três vezes com água deionizada. Este procedimento foi efetuado da mesma forma com todas as amostras coletadas.

3.3 Análise das amostras.

Neste item contem a descrição detalhada dos três procedimentos de análises realizados neste trabalho. Começando pela calcinação para se obter a matéria orgânica, seguindo para análise no equipamento Shimadzu TOC-Vcpn para quantificação o COT, NT e o CI. Por fim foi analisado os cátions e os ânions presentes nas amostras por meio de Cromatógrafo a líquido de íons (IC).

3.3.1 Calcinação

Os filtros usados na filtração foram levados para o dessecador para retirar sua umidade e pesados na balança analítica Shimadzu modelo AUW220D, em seguida foram para a mufla a 450 °C durante quatro horas. Após este período de tempo os filtros foram novamente colocados no dessecador e pesados na balança analítica. Com a diferença da massa dos filtros de antes da calcinação e depois da calcinação foi possível descobrir o concentração de matéria orgânica (MO) continha cada amostra.

3.3.2 Análise de carbono orgânico total

Neste item descreve o princípio de funcionamento e o método de calibração do aparelho Shimadzu TOC-Vcpn, usado na análises de COT e o procedimento de análise utilizado para se obter a concentração de COT, NT e CI.

3.3.2.1 Descrições do método.

Para a determinação da concentração de carbono total e dissolvido nos corpos de água estudados, serão realizadas análise através de uma técnica de medição do carbono orgânico total (COT), com o equipamento Shimadzu TOC-Vcpn, Figura 5.



Figura 5 - Shimadzu TOC-Vcpn. (Fonte: Shimadzu, 2011)

Para se a determinar este COT primeiramente ocorre a separação do carbono orgânico purgável do não-purgável, partindo da concentração do carbono total (TC), como mostrado na Figura 6.

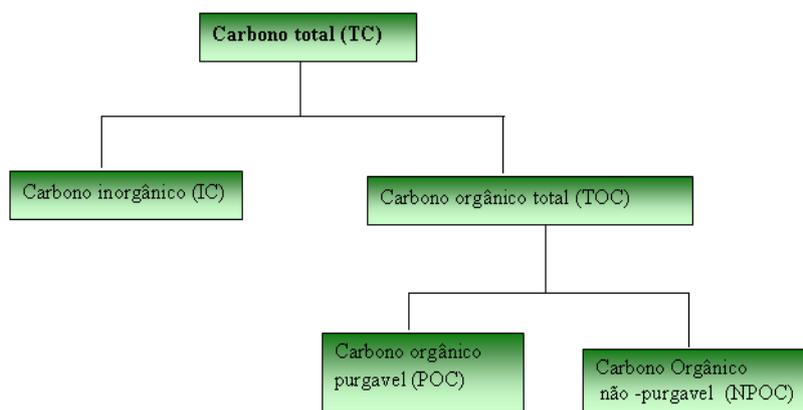


Figura 6 - Fluxograma de análise. (Fonte: Vanessa, 2011)

O método de análise a ser utilizado é o método direto, que consiste na quantificação do carbono orgânico não purgável/volátil (NPOC), relacionando-o com a concentração de TOC, através de três etapas: acidificação com sparging (que serve para remover o carbono inorgânico da amostra), combustão catalítica a 680° C (que transformam o NPOC em CO_2 , possibilitando sua quantificação pelo detector) e por fim, a detecção da quantidade de NPOC presente, pelo detector de infravermelho não dispersivo (NDIR), como apresentado pela Figura 7.

3.3.2.2. Princípio de funcionamento do COT.

Na determinação da concentração de NPOC pelo método direto, este equipamento disponibiliza três etapas:

1. Acidificação com *sparging*, que serve para remover o IC da amostra.
2. Combustão catalítica (para transformar o NPOC em CO_2 , possibilitando sua quantificação pela detecção no NDIR).
3. Detecção (quantificação da concentração de NPOC).

Na Figura 7 está apresentado o diagrama destas etapas, partindo do amostrador automático até a apresentação dos resultados.

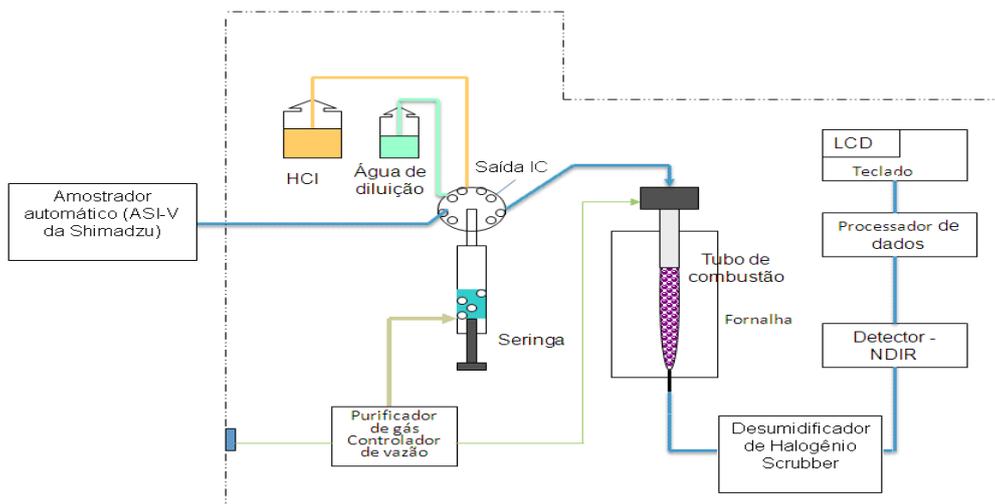


Figura 7 – Diagrama do princípio de funcionamento do COT. (Fonte: Shimadzu, 2011)

As amostras são colocadas em vials dentro do amostrador automático (Auto-amostrador - ASI-V da Shimadzu), Figura 8, onde ocorre a injeção das amostras no aparelho de análise.



Figura 8 – Auto-amostrador - ASI-V da Shimadzu. (Fonte: Shimadzu, 2011)

3.3.2.3 Descrição dos procedimentos para a determinação da concentração do NPOC.

Neste item serão descritos os procedimentos adotados pelo analisador de carbono para realizar a dosagem de NPOC.

1. Acidificação com *sparging*.

A amostra é succionada por uma agulha de dentro do vial posicionado no amostrador automático e é injetada na seringa dentro do equipamento de COT, Figura 9.

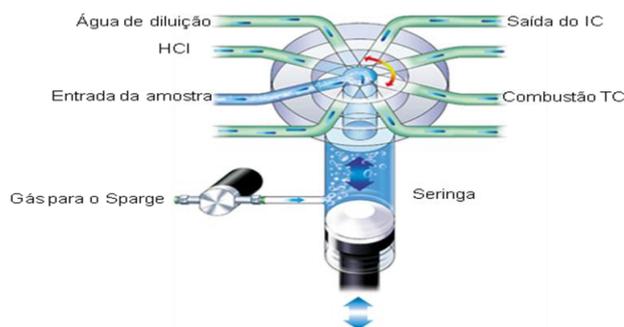


Figura 9 – Válvula de diluidor automático e seringa de sparging. (Fonte: Shimadzu, 2011)

Nesta seringa existem válvulas que controlam a entrada da amostra, ácido e água de diluição e saída da amostra para o forno de combustão e para o NDIR.

Na seringa, ocorre a adição do HCl na amostra e através de uma técnica de borbulhamento (sparging), onde o oxigênio ficará borbulhando neste solução de amostra, para converter o carbono inorgânico em CO_2 e remove-lo da solução.



Na Figura 10 apresenta-se o fluxo das amostras, partindo do amostrador automático para seringa, nela ocorre a lavagem do sistema (com a água de diluição a a amostra) seguido da adição do HCl com a amostra. Também é injetado na seringa o gás para sparging (gás oxigênio, O_2) na solução (de HCl com amostra), que irá transformar o IC em CO_2 e removê-lo da solução, que seguirá para a próximas etapa (combustão catalítica).

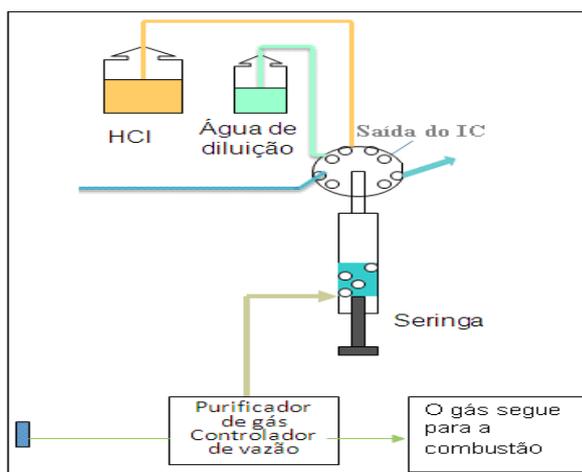
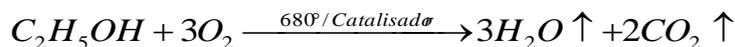


Figura 10 – Etapa da acidificação com *sparging* da amostra. (Fonte: Shimadzu, 2011)

1. Combustão catalítica.

O NPOC é o carbono que permanece na solução (após a remoção do IC), segue para um tubo de combustão catalítica a 680° C, usando a Platina como catalisador. Para fornecer o NPOC na forma de CO_2 gasoso.



Este CO_2 (NPOC) é levado a um desumidificador e purificador de halogênio (scrubber), que além de resfriar e extrair a umidade também realiza a purificação deste gás removendo as impurezas.

Na Figura 7 mostra-se a etapa em que as amostras são submetidas à combustão catalítica de alta temperatura, dentro de um forno encontra-se o tubo de combustão com os catalisadores de Platina, representado na figura como bolinhas roxas, que servem para fornecer o NPOC na forma de CO_2 gasoso, que segue para desumidificador e purificador de halogênio, que irá resfriar e purificar este gás.

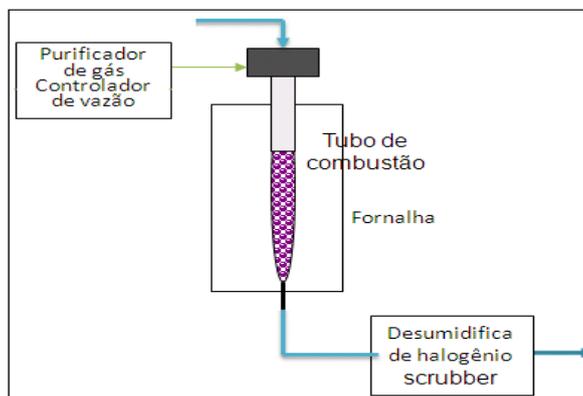


Figura 11 – Etapa da combustão catalítica da amostra. (Fonte: Shimadzu, 2011)

3. Deteção e quantificação

O NPOC na forma de CO_2 gasoso é direcionado para dentro da célula do detector NDIR, onde ocorre a adsorção de luz infravermelha. Geralmente o sinal específico do CO_2 é de 4,26 μm . Este sinal de detecção é medido em função do tempo que o gás flui pelo detector, sendo continua esta fluidez suas medidas serão somadas, resultando em picos. A área deste pico é proporcional à concentração de CO_2 , ou seja, de NPOC presente na amostra (considerando que as concentrações de NPOC e de TC, são iguais devido ao método direto).

3.3.3 Calibração da análise no COT.

Antes de iniciar as análises no Shimadzu TOC-Vcpn foi realizada a calibração do equipamento através da análise dos padrões secundários para criação de uma curva de calibração e depois, a curva foi validada através da análise de amostras certificadas.

3.3.4 Procedimento de análise

Foram colocados no amostrador automático os onze vials de amostras filtradas em vidros de vibra de vidro e mais três vials de padrões secundários de NPOC de concentrações 5ppm, 2,5 ppm e 1ppm e por fim um vial com água destilada. Em seguida foi programada a análise de NPOC no Shimadzu TOC-Vcpn, isto para quantificar o carbono orgânico dissolvido nas amostras. Da mesma forma foi realizada as análises de Carbono Inorgânico (IC) presente nas amostras utilizando padrões secundários de IC nas concentrações de 1, 2,5, 5 e 10 ppm e depois analisada o Nitrogênio Total (TN) com padrões secundários de 1, 2,5, 5 e 10 ppm de TN.

3.3.5 Análise no Cromatógrafo a líquido de íons (IC)

As análises de ânions presente nas amostras foi realizada no equipamento IC. Para isto foi separado uma alíquota de cerca de 30 ml de amostra filtrada em filtro de acetato de celulose em frasco de policarbonato, contendo suas respectivas identificações. Este frasco foi colocado em um béquer posicionado ao lado do equipamento para facilitar a entrada do tubo de injeção no frasco de amostra. Após efetuar a programação e a identificação da amostra analisada no aparelho, na primeira entrada do equipamento foi encaixada uma seringa que realizou a sucção da amostra, ou seja, com a sucção da feita pela seringa a amostra foi passando por todo equipamento para assim foi realizada a análise. Com o termino da análise foi retirado o frasco e novamente lacrado, para realizar a lavagem do sistema a seringa (na mesma posição) realiza a sucção do resto de amostra no aparelho e em seguida coloca-se um béquer com água deionizada para passar pelo equipamento.

Para as análises de cátions também foi separado outra alíquota de amostra filtrada. Devido à detecção do aparelho a alíquota de cada uma das amostras foi diluída dez vezes e, em seguida, foi colocada em frasco de policarbonato, com suas respectivas identificações. Em seguida foram iniciadas as análises de cátions seguindo o mesmo procedimento para a análise de ânions. Considerando que para a análise de cátions as amostras foram diluídas dez vezes os resultados das análises dos cátions foi multiplicados por dez para se obter as concentrações em equivalente por litro.

Os valores de cátions e ânions obtidos foram usados para calcular eletroneutralidade em porcentagem (EN %), através da equação (5) abaixo, considerando a alcalinidade na somatória dos ânions:

$$EN = \frac{\sum de\ cations + \sum de\ anions}{\sum de\ cations - \sum de\ anions} \quad (5)$$

4. Resultados

Na Tabela 1 são informados os resultados referentes às amostras do riacho do INPE de Cachoeira Paulista no período seco e chuvoso, sendo as amostras com a letra A indicam que sua coleta foi no seco e as com a letra B no período chuvoso. O rio 1 encontra antes da ponte como descrito no item 3.1 deste trabalho, e conseqüentemente o rio 2 refere-se as coletas após a ponte. Os valores de pH, temperatura e alcalinidade (medida através da técnica de titulação de Gran). Estas medidas foram feitas com o auxílio de um pHmetro da marca MS Tecnopon, disponível no LAQUATEC. Nesta tabela também são mostrados a dosagem de matéria orgânica através do método da calcinação dos filtros utilizados para filtração das amostras. Além disso, são mostrados as concentrações de NPOC (carbono orgânico não purgável/ volátil), CI (carbono inorgânico) e NT (nitrogênio total) medidas através da análise no analisador de carbono e nitrogênio total TOC-Vcpn, da marca do Shimadzu, e as concentrações de cátions e ânions maiores medidos através de cromatografia líquida iônica através do 850 Professional IC, da marca Metrohm. Através dos valores de cátions e ânions foi calculada a porcentagem de eletronegatividade (EN).

Tabela 1. Resultados das coletas e análise das amostras do Rio.

Amostra	A R1P1	B R1P1	A R1P2	B R1P2	
Data	22/09/2011	29/02/2012	22/09/2011	29/02/2012	
Profundidade	S	S	S	S	
Temperatura (°C)	26,9	29	26,4	29	
pH (Laboratório)	7,23	7,30	7,28	6,93	
Alcalinidade (µEq./L)	-9,98	477	-9,99	344	
Matéria Orgânica (mg/L)	3,33	7,67	6,67	80,3	
NPOC (mg/L)	2,15	2,02	1,1	1,95	
Carbono Inorgânico (mg/L)	2,94	3,28	5,64	3,24	
Nitrogênio Total (mg/L)	0,23	0,26	0,17	0,31	
Cátions	Na ⁺ (µEq./L)	127	104	127	93,3
	NH ₄ ⁺ (µEq./L)	2,17	8,13	2,26	4,08
	K ⁺ (µEq./L)	58,9	98,9	59,8	61,9
	Ca ²⁺ (µEq./L)	112	709	116	97
	Mg ²⁺ (µEq./L)	103	308	102	118
Ânions	F ⁻ (µEq./L)	4,67		4,49	
	Cl ⁻ (µEq./L)	30,0	31,5	28,1	35,9
	NO ⁻³ (µEq./L)	8,12	8,21	7,81	15,3
	SO ⁻³ (µEq./L)	12,00	17,7	5,50	18,6
% de ER	15,9	41,8	11,7	5,00	

(Fonte: Tomé, 2012)

Na tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros medidos nas coletas das amostras do lago maior o INPE de Cachoeira Paulista no período seco e chuvoso, no qual as amostras com a letra A e B representa as coletas do período seco e chuvoso respectivamente, as amostras da superfície receberam em seus códigos a letra S assim como as outras amostras receberam a abreviação de suas profundidades (P1, P2 e P3). Com a sonda multi - parâmetro Horiba foi medido os seguintes dados: temperatura (campo), pH (campo), potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), e total de sólidos dissolvidos (TDS). Nesta tabela também são mostrados os valores de pH, temperatura, alcalinidade, dosagem de matéria orgânica, concentrações de NPOC, Cl, NT, cátions e ânions maiores, obtidos como nas amostras referentes ao riacho, descritas anteriormente.

Tabela 2. Resultados das coletas e análise das amostras do Lago 1.

Amostra	A LG1S	B LG1S	A LG1P1	B LG1P1	A LG1P2	B LG1P2	A LG1P3	B LG1P3	
Data	22/09/2011	29/02/2012	22/09/2011	29/02/2012	22/09/2011	29/02/2012	22/09/2011	29/02/2012	
Profundidade (m)	S	S	1	1	2	2	3	3	
Temperatura (°C)	24,3	32,1	22,1	28,1	22,5	26	23,5	25,4	
pH (Campo)	-	-	6,60	6,07	6,48	5,74	6,43	6,32	
pH (Laboratório)	6,13	5,92	6,23	6,30	6,01	5,74	5,91	5,57	
ORP (mV)	-	-	197	125	200	122	156	19	
Cond. Elétrica (µS/cm)	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	
OD (mg/L)	-	-	9,65	6,32	8,99	2,73	9,30	0,84	
TDS (mg/L)	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Alcalinidade (µeq/L)	18,3	24,1	19,2	33,8	21,2	32,5	34,3	15,8	
Matéria Orgânica (mg/L)	8,66	100	12,6	45,0	11,6	5,00	5,00	1,67	
NPOC (mg/L)	2,02	1,84	0,94	1,59	1,90	1,62	1,75	1,70	
Carbono Inorgânico (mg/L)	2,91	1,53	5,63	1,84	2,94	2,10	3,57	1,80	
Nitrogênio Total (mg/L)	0,25	0,28	0,18	0,21	0,39	0,35	0,30	0,20	
Cátions	Na⁺ (µEq./L)	13,8	14,1	17,9	16,4	12,3	12,9	17,1	16,1
	NH₄⁺ (µEq./L)	-	1,85	5,50	5,39	3,05	2,65	4,70	5,34
	K⁺ (µEq./L)	15,9	12,2	17,0	11,8	15,7	12,1	16,7	12,6
	Ca²⁺ (µEq./L)	18,9	14,0	19,8	21,6	19,9	10,9	32,0	11,8
	Mg²⁺ (µEq./L)	13,1	14,2	12,3	14,1	12,4	13,9	15,7	14,4
Anions	F⁻ (µEq./L)	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cl⁻ (µEq./L)	19,5	17,5	20,3	17,8	19,7	16,4	19,2	18,2
	NO₃⁻ (µEq./L)	2,81	5,39	5,21	19,2	2,86	2,76	2,33	7,75
	SO₄²⁻ (µEq./L)	8,38	3,91	10,0	6,64	9,00	4,45	8,60	6,43
% de ER	11,5	5,00	14,0	5,60	9,10	3,20	14,5	11,1	

(Fonte: Tomé, 2012)

Na tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros medidos nas coletas das amostras do lago da administração o INPE de Cachoeira Paulista no período seco e chuvoso e seguem a mesma codificação das amostras do Lago1. Com a sonda multi - parâmetro Horiba foi medido os seguintes dados: temperatura (campo), pH (campo), potencial de oxirredução (ORP), condutividade elétrica, oxigênio dissolvido (OD), e total de sólidos dissolvidos (TDS). Nesta tabela também são mostrados os valores de pH, temperatura, alcalinidade, dosagem de matéria orgânica, concentrações de NPOC, CI, NT, cátions e ânions maiores, obtidos como nas amostras referentes ao riacho, descritas anteriormente.

Tabela 3. Resultados das coletas e análise das amostras do Lago 2.

Amostra	A LG2S	B LG2S	A LG2P1	B LG2P1	A LG2P2	B LG2P2	A LG2P3	B LG2P3	A LG2P4	B LG2P4	
Data	22/09/ 2011	29/02/ /2012	22/09/ /2011	29/02/ /2012	22/09/ /2011	29/02/ /2012	22/09/ /2011	29/02/ /2012	22/09/ /2011	29/02/ /2012	
Profundidade (m)	S	S	1	1	2	2	3	3	4	4	
Temperatura (°C)	26,1	31,4	20,5	28,8	20,2	22,9	19,8	22,6	22,1	23,2	
pH (Campo)	-	-	4,90	7,74	4,00	8,35	4,00	7,12	4,12	7,45	
pH (Laboratório)	6,43	6,31	6,62	6,31	6,26	6,49	5,97	6,24	6,05	6,13	
ORP (mV)	-	-	120	-31,0	149	340	127	-119	185	-271	
Cond. Elétrica (µS/cm)	-	-	0,00	0,02	0,00	0,11	0,00	0,13	0,00	0,29	
OD (mg/L)	-	-	2,26	6,55	1,46	0,79	1,20	0,70	8,50	0,68	
TDS (mg/L)	-	-	0,00	0,01	0,00	0,07	0,00	0,08	0,01	0,08	
Alcalinidade (uEq/L)	77,3	70,4	63,9	64,5	67,7	85,9	97,2	88,2	89,6	98,4	
Matéria Orgânica (mg/L)	11,0	7,67	4,33	3,00	4,33	2,00	4,33	3,00	6,67	2,00	
NPOC (mg/L)	1,92	2,61	2,06	2,76	1,96	2,97	1,94	2,85	1,94	2,22	
Carbono Inorgânico (mg/L)	3,11	1,76	3,12	1,79	3,33	1,82	4,30	1,88	4,48	2,59	
Nitrogênio Total (mg/L)	0,37	0,19	0,34	0,44	0,41	0,23	0,38	0,22	0,46	0,43	
Cátions	Na (µEq./L)	22,3	24,8	30,7	30,7	30,1	26,3	28,2	24,3	19,7	25,4
	NH4 (µEq./L)	4,34	3,22	4,96	4,37	7,52	4,09	13,5	1,52	18,30	28,79
	K (µEq./L)	27,3	28,0	29,9	27,6	21,7	28,0	26,2	27,6	24,3	29,5
	Ca (µEq./L)	47,6	25,0	40,4	28,5	30,4	27,5	41,6	22,8	37,6	33,7
	Mg (µEq./L)	26,4	28,0	25,2	28,5	24,8	28,5	29,8	28,5	27,8	33,0
Ânions	F (µEq./L)	20,2	-	19,2	-	19,5	-	19,0	-	18,6	-
	Cl (µEq./L)	1,84	22,6	1,84	23,3	1,86	23,0	1,93	21,6	1,97	22,1
	NO3 (µEq./L)	4,17	5,73	4,21	7,37	4,27	6,96	3,63	2,57	5,68	7,88
	SO3 (µEq./L)	8,98	8,51	12,8	11,2	13,1	8,06	13,7	7,22	13,9	9,40
% de ER	6,42	0,80	12,5	5,90	3,66	4,00	1,39	6,60	0,80	4,30	

(Fonte: Tomé, 2012)

Na tabela 4 são apresentados os dados relacionados às amostras coletadas nas amostras dos dois poços, das duas caixas d'água e de seis torneiras espalhadas pelo INPE de São José dos Campos. Estes resultados foram obtidos da mesma forma que os descritos anteriormente.

Tabela4. Resultados referentes às análises das amostras de água subterrâneas.

Amostra	C PÇ1	C PÇ2	C CX1	C CX2	C T1	C T2	C T3	C T4	C T5	C T6	
Data	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	19/01/2012	
Temperatura (°C)	25,0	22,3	25,0	24,6	24,1	-	-	-	-	-	
pH (Laboratório)	5,81	6,45	5,55	5,31	-	-	-	-	-	-	
Alcalinidade (uEq/L)	117	291	83,4	75,0	109	106	110	115	28,6	32,9	
Matéria Orgânica (mg/L)	1,00	1,67	1,67	1,00	1,00	1,00	1,00	8,33	1,00	2,33	
NPOC (mg/L)	1,65	2,63	2,15	1,92	2,91	3,37	1,85	2,84	1,88	2,65	
Carbono Inorgânico (mg/L)	1,10	1,86	1,16	1,10	1,15	1,14	1,07	1,14	1,18	1,21	
Nitrogênio Total (mg/L)	1,00	1,72	1,40	1,20	1,92	2,36	2,27	1,18	1,93	1,20	
Cátions	Na (µeq./L)	11,7	11,4	16,1	13,2	14,4	14,0	14,5	14,4	8,67	7,35
	NH ₄ (µeq./L)	0,00	0,00	0,21	0,00	0,50	0,32	0,29	0,25	1,73	0,16
	K (µeq./L)	5,30	8,21	97,7	101	97,2	96,5	98,4	98,8	21,8	21,8
	Ca (µeq./L)	224	12,3	3,74	6,04	12,5	12,5	12,7	12,7	10,7	10,1
	Mg (µeq./L)	206	9,28	10,6	9,80	5,36	5,80	5,60	10,2	7,39	8,20
Ânions	F ⁻ (µeq./L)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cl ⁻ (µeq./L)	4,71	4,93	5,58	4,30	4,81	4,68	5,05	4,85	4,86	3,54
	NO ⁻³ (µeq./L)	14,8	10,7	12,0	14,1	13,5	15,7	13,8	13,6	13,93	9,14
	SO ⁻³ (µeq./L)	2,63	2,71	2,64	2,65	2,92	3,06	2,85	2,79	2,95	2,05
% de ER	13,5	76,5	10,6	15,0	1,40	1,40	1,40	1,40	2,50	1,90	

(Fonte: Tomé, 2012)

5. Discussão

Com base nos resultados apresentados na Tabela 1, as amostras coletadas no Riacho indicaram aspectos de são soluções alcalinas, devido aos valores encontrados no pH, acima de 7,0 pela concentrações de cátions determinadas nessas águas.

Os gráficos apresentados abaixo demonstram as concentrações de matéria orgânica, IC, TN ao longo do riacho. Esta demonstração ilustra o perfil químico do rio no período seco e no período chuvoso.

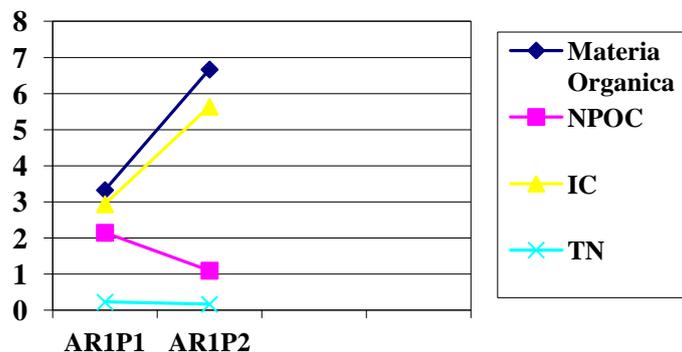


Figura 12– Gráfico do perfil químico do período Seco dos dois pontos do rio. (Fonte: Tomé, 2012).

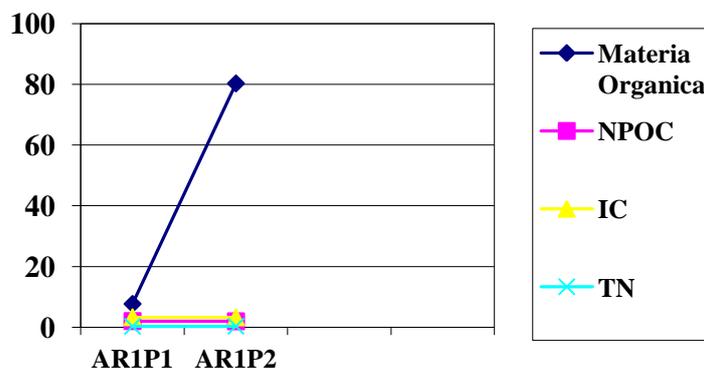


Figura 13 – Gráfico do perfil químico do período Chuvoso dos dois pontos do rio. (Fonte: Tomé, 2012).

Através dos gráficos acima podemos realizar uma comparação do período seco para o chuvoso. No período chuvoso temos maior concentração de matéria orgânica no riacho e o teor de NPOC, IC e TN apresentou pouca variação devido à diluição do riacho causado pelas chuvas que aumenta o volume de água e a diminuição da luminosidade que usada na a fotossíntese.

O período seco houve maior variação na concentração de NPOC e IC em comparação ao período chuvoso, isto ocorre por que nesta fase do ano o riacho recebe mais luminosidade, contribuindo para a fotossíntese e, no caso da variação do IC, encontra-se mais concentrado devido ao volume da água ser menor e o clima favorecer a dissolução do CO₂ atmosférico na água. O TN apresentou uma variação maior do que o período anterior. A matéria orgânica indicou uma variação menor do que na temporada chuvosa.

A porcentagem de eletronegatividade (EN) mostrada na Tabela 1, o período seco apresentou os seguintes valores 15,9 e 11,7 %, o que é aceitável, mas no período chuvoso a

primeira amostra apresentou um valor muito elevado da alcalinidade e uma alta concentração de cátions e conseqüentemente o percentual de eletronegatividade foi acima do normal, no segundo ponto apresentou o melhor valor do riacho de 5%, isto ocorre devido ao aumento do intemperismo. Este fenômeno faz com que a água da chuva arraste para o riacho alguns sedimentos de rochas.

Os resultados relativos aos cátions, para os dois pontos nas duas campanhas, forneceram para o sódio, o cálcio e o magnésio concentrações muito elevadas, acima de $100\mu\text{eqL}^{-1}$, indicando qualidade de água dura isto é alcalina. Além disto, o período seca apresentou um menor valor de amônio em comparação ao período chuvoso, devido presença de oxigênio ser maior no período seco. Este oxigênio realiza o processo de nitrificação, no qual o amônio reage como oxigênio e produz o nitrato e conseqüentemente o nitrato tem a maior concentração no período de seca, indicando baixa influência de deposição de nitrogênio reativo. O cloreto apresentou concentração acima de $28\mu\text{eqL}^{-1}$ e o sulfato concentrações abaixo de $19\mu\text{eqL}^{-1}$.

O fluoreto que apresentou um fenômeno diferenciado, na qual a primeira temporada de análise revelou um teor médio de aproximadamente $4,58\mu\text{eqL}^{-1}$ e na segunda temporada nenhuma concentração foi identificada pelo aparelho analítico. Isto pode ter acontecido por erro de análise e principalmente por contaminação no riacho na primeira temporada.

Para fazer uma comparação Geográfica do comportamento químico da água, foram calculadas as concentrações médias do NPO, IC, TN e a Matéria Orgânica. Como mostra o gráfico abaixo:

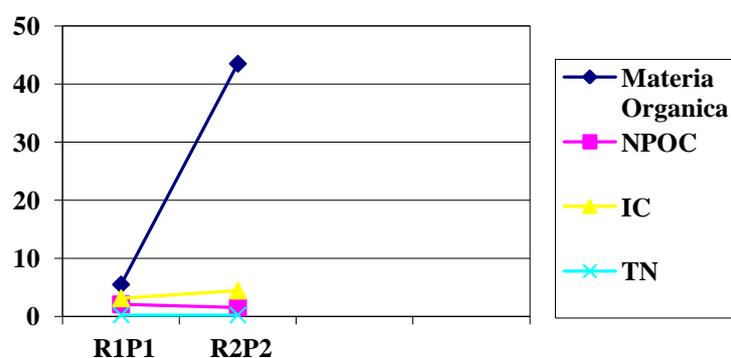


Figura 14 – Gráfico do perfil químico dos dois pontos do rio. (Fonte: Tomé, 2012).

Para a Figura 14 foi calculado a média das concentrações de matéria orgânica, NPOC, TN, e IC com o intuito de realizar uma comparação entre os pontos de coleta. Desta forma, foi observado que no primeiro ponto tem maior teor de NPOC. Segundo Esteves (1998) pode ter origem do produto da excreção de organismos, como plantas, neste ponto realmente encontra-se maior quantidade de vegetação. A concentração TN não apresentou muita variação ao longo do riacho. No segundo há maior movimentação da água e conseqüentemente aumento o teor de oxigênio neste ponto, por isto foi encontrada maior concentração de IC neste ponto, pois assim favorece a dissolução do carbono atmosférico coma água. Também no segundo ponto a matéria

orgânica teve um aumento de 37,9 mg/L em relação ao primeiro ponto, isto pode ser explicado pela alta luminosidade que favorece a realização da fotossíntese.

Analisando os dados de coleta do lago 1 foi observado que todas as amostras coletadas neste lago apresentaram um de pH próximo de 6. A concentração de oxigênio dissolvido observou-se que ao longo dos pontos e das temporadas houve muitas oscilações em função da profundidade (como mostra a tabela 2), na qual esta concentração foi crescente ao se aproximar da superfície no período seco e no período de chuvoso esta variação da superfície para o fundo do lago foi muito pequena, isto ocorre por que segundo Esteves (1998) existem dois fatores principais, que indiretamente determinam o déficit de oxigênio dissolvido na coluna d'água e em especial no interior dos lagos, estes fatores são a extensão do período de estratificação térmica e a concentração de matéria orgânica (dissolvida e particulada) da água.

Também podemos considerar a diluição do oxigênio da atmosfera (que explica a variação ser maior na superfície) e a fotossíntese, como fontes de oxigênio na água. Por outro lado, as perdas são o consumo pela decomposição de matéria orgânica (oxidação), perdas para a atmosfera, respiração de organismos aquáticos e oxidação de íons metálicos como, por exemplo, o ferro e o manganês também levam ao déficit deste oxigênio.

Com estes dois parâmetros (pH e o oxigênio dissolvido) este lago pode receber a classe 1, segundo a Resolução do Conama 357/2005. Esta classe refere-se a águas próprias para “ o abastecimento, após tratamento ; a proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário, como natação e mergulho, entre outros; à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que ingeridas cruas sem remoção de película; à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas. Já o potencial de oxidação-redução foi acima de 150 mV em todos os pontos e a condutividade elétrica apresentou baixo valor.

No lago 2 os dados da coleta nas duas campanhas também indicaram um pH em torno de 6, no período seco e no chuvoso. Já o oxigênio dissolvido foi aumentando da superfície para o fundo no período seco, no chuvoso foi caindo o teor de oxigênio dissolvido da superfície para o fundo do lago. Mediante ao pH e a esta variação do teor de oxigênio dissolvido o lago 2 se enquadra na classe 4, segundo o Conama 357/2005. Esta classe refere-se a “águas próprias para navegação e à harmonia paisagística”.

Na campanha B o potencial de oxidação-redução apresentou valores negativos, com exceção a amostra B LG2P2. Na campanha A o potencial foi acima de 120 mV. Nesta mesma campanha A, a condutividade elétrica foi muito próxima de zero em todas as profundidades e na outra campanha a condutividade cresceu da superfície para o fundo do lago. No total de sólidos dissolvidos houve o mesmo efeito, a primeira campanha apresentou valores nulos e o segundo indicou valores crescentes.

Nos quatro gráficos abaixo representa a variação da matéria orgânica, do NPOC, do CI e NT no Lago 1 e no Lago 2 no período seco e chuvoso.

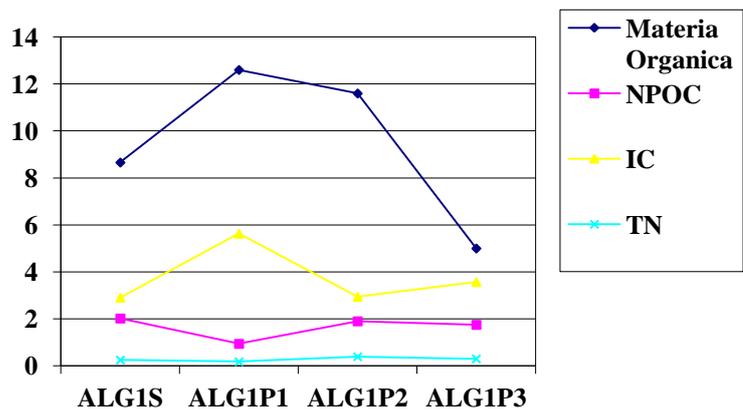


Figura 15 – Gráfico do perfil químico do período Seco do Lago 1. (Fonte: Tomé, 2012).

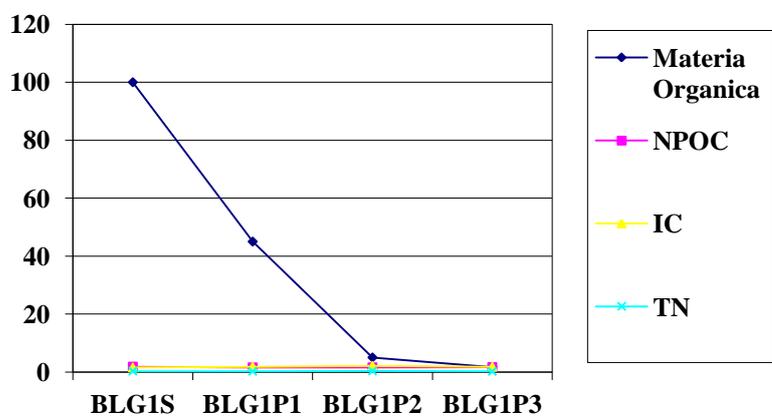


Figura16 – Gráfico do perfil químico do período Chuvoso do Lago 1. (Fonte: Tomé, 2012).

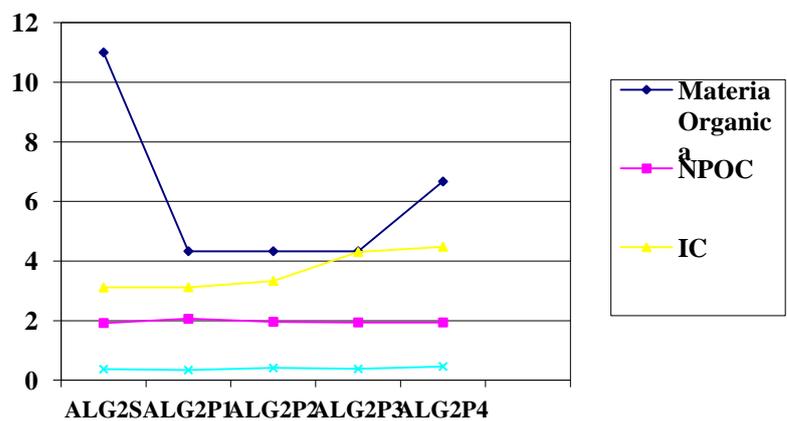


Figura 17 – Gráfico do perfil químico do período Seco do Lago 2. (Fonte: Tomé, 2012).

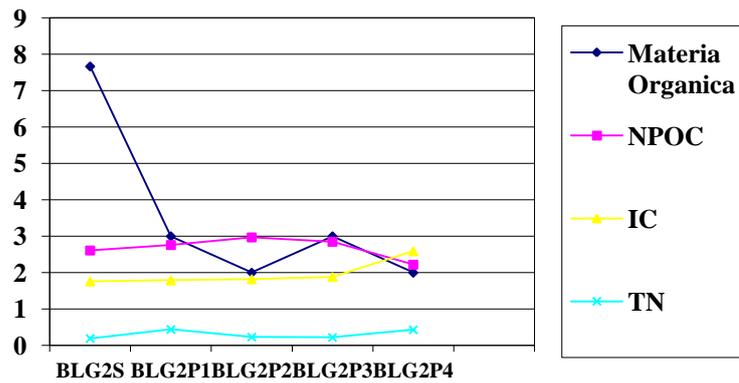


Figura 18 – Gráfico do perfil químico do período Chuvoso do Lago 2. (Fonte: Tomé, 2012).

Analisando estes gráficos de temporadas podemos observar que no período seco do lago 1 temos menor teor de matéria orgânica em comparação ao período chuvoso. No lago 2 o comportamento da matéria orgânica foi inversa, ou seja, no período seco a concentração foi maior que no período chuvoso, isto ocorre por que no período seco a maior luminosidade que favorece a fotossíntese e consequentemente aumenta a proliferação dos planctos.

O teor de NPOC apresentou variações ao longo da coluna d'água no período seco do Lago 1 e no Lago 2 não houve muita variação. Nos períodos seco e chuvoso análises do TN indicaram certa “estabilidade” em todos os pontos. Segundo Esteves (1998) quando o temos alta concentração de amônio significa que à baixa eficiência do processo de nitrificação em condições de altos déficits de oxigênio. Em nosso caso temos a situação inversa, ou seja, foi encontrado nas amostras de Lago (1 e 2) baixa concentração de amônio e “altas de oxigênio dissolvido”, que indica baixa eficiência do processo de nitrificação, que justifica a estabilidade do TN pois não ocorre a reação do nitrogênio e o oxigênio.

O teor de IC foi apresentou concentrações próximas nos primeiros pontos. Este fenômeno pode ser explicado por meio da diluição do CO₂ atmosférico na água.

Fazendo uma análise do perfil do lagos utilizando uma media das temporadas. Obtendo os gráficos abaixo:

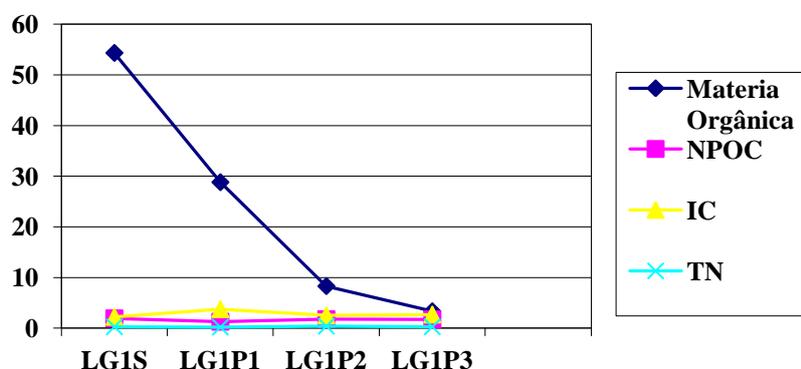


Figura 19 – Gráfico do perfil químico do Lago 1. (Fonte: Tomé, 2012).

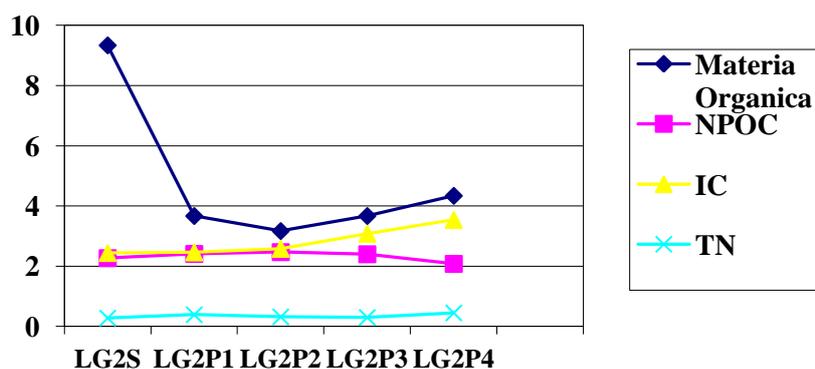


Figura 20 – Gráfico do perfil químico do Lago 2 (Fonte: Tomé, 2012).

Com os resultados apresentados nestes dois gráficos acima, foi observado que ambos os Lagos apresentaram uma concentração maior de matéria orgânica na superfície em relação ao ponto mais fundo de coleta, esta variação foi maior no lago 1 em comparação ao lago 2. Este aumento é causado devido à luminosidade ser maior na superfície, favorecendo a fotossíntese realizada pelos fitoplânctons causando a proliferação dos mesmos e aumentando a quantidade de matéria orgânica presente na superfície. O NPOC também foi encontrado em maior quantidade na superfície dos lagos, devido a esta proliferação dos fitoplâncton aumentando a excreção de matéria orgânica que é a principal fonte de NPOC.

“A excreção de COD principalmente pelo fitoplâncton e pelas macrófitas aquáticas durante a fase vegetativa e durante sua senescência, através da autólise de células, constitui uma importante fonte de COD para a coluna d’água. A magnitude da excreção de matéria orgânica pelo fitoplâncton e macrófitas aquáticas é influenciada por vários fatores, sendo o estado fenológico e o fisiológico, os mais importantes.” (ESTEVES, 1998)

Estes produtos de excreção das comunidades de fitoplanctônicas são divididos em dois grupos: o primeiro grupo refere-se aos produtos do metabolismo intermediário com baixo peso molecular, liberados por difusão e o segundo os produtos do metabolismo final, liberados predominantemente por processos ativos.

A concentração de IC foi maior na superfície do Lago 1 devido a diluição do CO₂ atmosférico com água. No Lago 2 a concentração de IC é maior no interior e no fundo do lago. Devido as três principais reações que ocorrem como o carbono inorgânico em meio aquoso, na qual a primeira é a difusão do CO₂ se difunde no meio aquoso formando o ácido carbônico, depois este ácido carbônico sofre a segunda reação, na qual ele dissociação formando íons de hidrogênio e bicarbonato. A terceira reação que também é uma dissociação dos íons bicarbonato formando íons de hidrogênio e carbonato.

Por isto podemos dizer que as principais fontes de carbono inorgânico na água são: carbono inorgânico “livre” (CO₂ + H₂CO₃), íons bicarbonato (HCO) e carbonato (CO) (Esteves 1998). Mediante a estas três reações podemos confirma que no lago 2 no período de coleta, o carbono inorgânico diluído no meio aquático sofreu maior dissociação em comparação com o carbono inorgânico do Lago 1.

A alcalinidade medida no lago 1 foi na faixa de 18 a 34,3 µEqL⁻¹ e para o lago 2 a alcalinidade, ao longo da profundidade variou entre 63 a 98 µEqL⁻¹. Os valores de eletronegatividade (EN) calculados da para as amostras do Lago 1 e 2, foram abaixo de 15% o que é considerado

aceitável. Particularmente as amostras LG2P3 e LG2P4, do lago 2, o percentual da eletroneutralidade foi excelente (cerca de 1 %), indicando a eficiência do protocolo de análises.

Com relação às águas subterrâneas os resultados não apresentaram anormalidades, observando-se apenas uma alta concentração de cálcio e magnésio na caixa d'água de abastecimento, devido à presença de sedimentos, em relação à caixa d'água de distribuição.

Também foi encontrado um déficit de Flúor na água, pois segundo a Lei N° 6.050, a água que servirá para o abastecimento ao passar em seu processo de tratamento deve-se adicionar flúor com o intuito de prevenção a cárie dentária.

Segundo o Art. 1º Fica revogada a Lei nº 6.050, de 24 de maio de 1974, que “dispõe sobre a fluoretação da água em sistemas de abastecimento quando existirestação de tratamento”.

Diante disto podemos dizer que a água coleta nos poços do INPE de São José dos Campos não passa por um tratamento convencional para água de potável, mas por outro lado ele apresentou ter boa qualidade.

6. Atividades para a próxima etapa

Nas próximas etapas deste trabalho serão a realizadas novas coletas das amostras dos corpos de água superficiais na área do INPE, localizado em Cachoeira Paulista – SP, também serão coletadas amostras de água de chuva e de águas subterrâneas do INPE de Cachoeira Paulista, durante a estação chuvosa (Fevereiro 2013) e durante a estação seca (Julho 2012). As amostras de água superficial coletadas no INPE de Cachoeira serão transportadas sob refrigeração para o INPE em São José dos Campos, onde serão preservadas, preparadas e analisadas. As amostras serão analisadas utilizando-se o analisador Shimadzu TOC-Vcpn e um Cromatógrafo a líquido de íons (IC), disponível no LAQUATEC. Também será utilizada a técnica de calcinação, a titulação de Gran e o calcular a eletroneutralidade para complementação das análises. Com os resultados obtidos destas medições, serão realizadas análises estatísticas e a comparação destes resultados encontrados em diferentes corpos de água, para os períodos seco e chuvosos. A partir dessas amostras será produzido um protocolo para análise do COT, além disso, será realizado um mapeamento da concentração do carbono orgânico total presentes nos corpos de água superficiais, para auxiliar na escolha da bacia hidrográfica a ser recuperada pelo Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CCST).

7. Referências

- ESTEVEZ, F. A. Fundamentos de Liminologia. 2ºed. Editora Interciência, 1998
- MILLER, G. T.. Ciência Ambiental.1 ed. Editora Cengage Learning, 2007.
- SHIMADZU. Total Organic Carbon – Total Nitrogen.31/05/2011,117slides.
- BRAGA, B.Engenharia Ambiental:O desafio do desenvolvimento sustentável. 2ºed. Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRAGA, B.Engenharia Ambiental:O desafio do desenvolvimento sustentável. 2ºed. Pearson Prentice Hall, 2005 pag.318.
- Camara. Disponível em :<http://www.camara.gov.br/sileg/integras/434491.pdf> Acesso em : 02/07/2012
- CULTURA BRASIL, Revolução Industrial. Disponível em:<<http://www.culturabrasil.org/revolucaoindustrial.htm>> Acesso em:06/07/2011.
- IDEMA (Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Norte), IGARN (Instituto de Gestão das Águas do Estado do Rio Grande do Norte), EMPARN (Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio Grande do Norte), com o apoio técnico-científico UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte), UERN (Universidade Estadual do Rio Grande do Norte) e do IFRN (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia). Programa Água Azul. Carbono Orgânico total (COT) Disponível em: < http://www.programaaguaazul.rn.gov.br/indicadores/indicadores_10.php > Acesso em: 30/05/2011.
- Instrumentação. Métodos Instrumentais de Análise. Slides 32. Disponível em:< <http://pt.scribd.com/doc/53369903/Instrumentacao-aula10>> Acesso em: 30/05/2011
- MELLO, R. O ciclo biogeoquímico. Disponível em: <<http://pt.shvoong.com/humanities/1746166-ciclos-biogeoquimicos/>> Acesso em: 14/ 07/2011.
- MILLER, G. T.. Ciência Ambiental.1 ed. Editora Cengage Learning, 2007. pag.563
- PORTAL SÃO FRANCISCO. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-ciclos-biogeoquimicos/ciclo-do-carbono-5.php>> Acesso em: 12/05/20011
- SHIMADZU. Total Organic Carbon – Total Nitrogen.31/05/2011,117slides.
- SIMÕES, F. Paulo. Ciclos Biogeoquímicos. Disponível em:<<http://www.pauloferraz.com.br> > Acesso em: 14/07/2011.
- FONSECA, J. C. L; SILVA, M. R. A; BAUTITZ, I. R; NOGUEIRA, R. F. P. MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT).2006, UNESP - Araraquara-SP. Disponível em:<

<http://www.scielo.br/pdf/eq/v31n3/06.pdf>> Acesso em: 20/04/2011.

UNICAMP. Química Analítica. Classificação dos métodos analíticos. Disponível em:<
<http://proquimica.iqm.unicamp.br/newpage11.htm>> Acesso em: 09/05/2011.

UFV Universidade Federal de Viçosa, UFRV. Padrões de Lançamentos de Efluentes Líquidos.
Disponível em:< <http://www.ufv.br/dea/lqa/padroes.htm>> Acesso em:11/06/2011.

USP. Debert, MSc André Jean. Qualidade da água, 1997 Disponível
em:<<http://educar.sc.usp.br/biologia/prociencias/qagua.htm>>Acesso: 06/07/2011.

VOGUEL, I. A. Química Analítica Qualitativa.5^oed. São Paulo: Mestre Jou,1981. 665 p.

VOGUEL, I. A. Química Analítica Quantitativa. 6^o.ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.462 p