



## **Avaliação de catalisadores para analisadores de carbono: estudo dos seus efeitos no monitoramento ambiental de águas** (doi:10.4136/ambi-agua.126)

**Diogo Fiamoncini<sup>1</sup>; Marcos Rivail da Silva<sup>2</sup>; Guilherme Faht<sup>3</sup>; Adilson Pinheiro<sup>4</sup>**

Universidade Regional de Blumenau - FURB

E-mail: <sup>1</sup>diogofiamoncini@gmail.com; <sup>2</sup>rivail@furb.br; <sup>3</sup>gurus.gui@gmail.com; <sup>4</sup>pinheiro@furb.br

### **RESUMO**

Este estudo verificou o desempenho de dois catalisadores; um de alta sensibilidade e outro de sensibilidade regular, utilizados na determinação de carbono em um analisador de carbono orgânico total – TOC. Foi avaliada, posteriormente, sua aplicabilidade em um monitoramento ambiental. Foram construídas duas curvas analíticas com 5 pontos cada, a primeira no intervalo de 2 mgL<sup>-1</sup> a 10 mgL<sup>-1</sup>, e a segunda no intervalo de 10 mgL<sup>-1</sup> a 100 mgL<sup>-1</sup>. Ambas as curvas analíticas apresentaram uma excelente linearidade com coeficiente de correlação igual a 0,9996 para a faixa de concentração de 2 mgL<sup>-1</sup> a 10 mgL<sup>-1</sup>, 0,9999 para a faixa de concentração de 10 mgL<sup>-1</sup> a 100 mgL<sup>-1</sup> e 0,9999 para a faixa de concentração de 100 mgL<sup>-1</sup> a 1.000 mgL<sup>-1</sup>. Os limites de detecção e quantificação para carbono inorgânico foram respectivamente: 0,003 mgL<sup>-1</sup> e 0,009 mgL<sup>-1</sup>. Para os diferentes catalisadores também foram avaliados os limites de detecção e quantificação cujos valores são: catalisador de sensibilidade regular; 0,015 mgL<sup>-1</sup> e 0,050 mgL<sup>-1</sup> respectivamente e catalisador de alta sensibilidade; 0,004 mgL<sup>-1</sup> e 0,013 mgL<sup>-1</sup> respectivamente. O monitoramento ambiental foi realizado em dois pontos PB1 e PB2, no Ribeirão Garcia, com as concentrações de carbono sendo monitoradas 24 horas com intervalos de 2 horas entre as amostragens. Observou-se que as concentrações de carbono permaneceram constantes ao longo do experimento, a exceção do intervalo entre 10:00-16:00 h, devido, provavelmente, ao aporte de carbonatos e bicarbonatos, provenientes de empresas têxteis na região ou ainda do lançamento de esgoto domiciliar. Comparando as concentrações médias de carbono, observou-se que os valores encontrados no ponto PB2 estão sempre acima dos valores obtidos no ponto PB1. Em concentrações elevadas, não foram observadas variações importantes no uso dos dois catalisadores.

**Palavras-chave:** catalisador; sensibilidade; calibração; Ribeirão Garcia; monitoramento ambiental.

### **Evaluation of carbon analyzers catalyzers: a study of its effects in water environmental monitoring**

#### **ABSTRACT**

This study evaluated the performance of two carbon analyzer catalyzers, one with high sensitivity and another with regular sensitivity, used in the determination of carbon concentration in a total organic carbon analyzer – TOC. Its applicability was then evaluated in an environmental monitoring study. They have been constructed two calibration curves with 5 points each, first in the interval of 2 mgL<sup>-1</sup> at 10 mgL<sup>-1</sup> and the second in the interval of 10 mgL<sup>-1</sup> at 100 mgL<sup>-1</sup>. Both calibration curves showed a high level of linearity that can be observed by R<sup>2</sup> values that were 0.9996 for the concentration range of 2 mgL<sup>-1</sup> to 10 mgL<sup>-1</sup>, 0.9999 for the concentration range of 10 mgL<sup>-1</sup> to 100 mgL<sup>-1</sup>, and 0.9999 for the concentration range of 100 mgL<sup>-1</sup> to 1.000 mgL<sup>-1</sup>. The limits of detection and quantification

for inorganic carbon were, respectively, 0.003 mgL<sup>-1</sup> and 0.009 mgL<sup>-1</sup>. The limits of detection and quantification for the different catalyzers were also evaluated and showed the following values: regular sensitivity: 0.015 mgL<sup>-1</sup> and 0.050 mgL<sup>-1</sup>, respectively, and high sensitivity; 0.004 mgL<sup>-1</sup> and 0.013 mgL<sup>-1</sup>, respectively. The environmental monitoring was performed in two points (PB1 and PB2) in the Garcia stream. Carbon concentrations were monitored during 24 hours with 2-hour intervals between sampling. It was observed that the concentrations of carbon remained constant throughout the experiment, with the exception of the period between 10:00 am and 04:00 pm, probably due to the input of carbonates and bicarbonates derived from textile companies in the region or still had to the launching of urban sewers. Comparing the average carbon concentration, values of point PB2 were always higher than those observed at point PB1. In high concentration analysis, only irrelevant variations were observed with the use of both catalyzers.

**Keywords:** catalyzer; sensitivity; calibration; Garcia stream; environmental monitoring.

## 1. INTRODUÇÃO

O impacto causado pela presença de espécies químicas poluentes nos corpos de água vem despertando nas comunidades e governo o interesse em criar programas de monitoramento para avaliar e mitigar os efeitos que esses poluentes produzem. Dentre as espécies químicas de importância, a matéria orgânica desempenha um papel importante nos processos de poluição dos corpos de água.

A matéria orgânica presente no meio ambiente (solos e águas naturais) é composta de uma grande variedade de moléculas como: carbo-hidratos, aminoácidos livres e ligados, lipídios, compostos aromáticos, ácidos carboxílicos e outros (Sillanpaa et al., 2006; Duan et al., 2007; Middelburg e Herman, 2007; Manzoni et al., 2008). Essa matéria orgânica nos meios aquáticos é representada pelo carbono orgânico que pode estar na forma solúvel ou particulada. Somando-se ainda a esses carbonos àquele inorgânico que também pode estar na forma solúvel ou particulada.

O transporte do carbono orgânico pelos rios é um importante processo no ciclo do carbono (Aitkenhead-Peterson et al., 2005; Cole et al., 2007; Da Cunha et al., 2007; Semiletov et al., 2007). O carbono orgânico total (COT) de origem natural é composto de carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico particulado. O carbono não é o único parâmetro importante associado com a qualidade da água das redes de drenagem, mas é um importante indicador de poluição orgânica. Correlações positivas entre concentrações de certos poluentes orgânicos e o COT foram publicados previamente (Arzayus et al., 2001; Accardi-Dey e Gschwend, 2002; Hinga, 2003; Chen et al., 2005). Em geral, o carbono orgânico dissolvido pode aumentar a solubilidade e a mobilidade de poluentes orgânicos, enquanto o carbono orgânico particulado pode agir como um transportador, levando juntamente substâncias orgânicas até os rios (Wu et al., 2007). Portanto, quantificar os mecanismos de entrada de carbono em sistemas aquáticos é um passo crucial para uma melhor compreensão dos processos globais do ciclo de carbono e da avaliação da poluição orgânica. Uma estratégia importante de gestão desses recursos é o melhoramento do monitoramento dos corpos de água (Leeks et al., 1997; Demars e Edwards, 2007).

Um método consolidado há muito tempo para a avaliação da quantidade de matéria orgânica presente em amostras líquidas é a demanda química de oxigênio – DQO (Valente et al., 1997; Molozzi et al., 2006; Pinto et al., 2009). Esse é um método muito utilizado e consiste na oxidação da matéria orgânica, utilizando dicromato de potássio em meio ácido na presença de catalisadores a base de prata e/ou mercúrio. A evolução tecnológica vem substituindo muitos desses métodos clássicos, e muitas vezes poluentes, por métodos instrumentais, os quais requerem um tempo de análise inferior, são mais sensíveis, mais

reprodutíveis e demandam um volume de amostra menor para que sejam realizadas as análises, além de não gerarem resíduos poluentes e nocivos (Penuela e Barcelo, 1998; Polesello et al., 2006; Stefansson et al., 2007; Schaefer e Einax, 2010).

É importante ressaltar que, quando se estuda os sistemas ambientais, os dados analíticos são uma das ferramentas usadas para se avaliar a extensão dos impactos ambientais ocorrentes. Isso, conseqüentemente, gera critérios de decisão. Assim, a confiabilidade desses dados é de extrema importância. (Fonseca et al., 2006). Em função disso, muitos critérios devem ser adotados para que os resultados finais sejam representativos.

Os analisadores de carbono orgânico total estão baseados no princípio da oxidação da matéria orgânica, convertendo, dessa maneira, toda matéria carbonácea em dióxido de carbono. O carbono total é, portanto, determinado pela oxidação catalítica de toda a matéria carbonácea presente na amostra. Esse processo de oxidação ocorre no interior de um forno a 680°C o qual contém um tubo de combustão onde se encontra um catalisador de platina. Elevadas temperaturas e oxigênio em abundância promovem, com o auxílio de um catalisador, a oxidação da matéria orgânica presente (Suzuki et al., 1992; Watanabe et al., 2007). Para a determinação de carbono inorgânico, a amostra é injetada juntamente com ácido fosfórico com água tipo 1 (18 MΩ). Essa água é agitada continuamente pelo gás carreador, nesse caso O<sub>2</sub>, dessa maneira todo CO<sub>2</sub> liberado de carbonatos e bicarbonatos é carreado até o detector infravermelho onde é determinado (Urbansky, 2001).

Essa pesquisa pretendeu verificar a eficiência de dois catalisadores utilizados em um analisador de carbono orgânico total – um de baixa sensibilidade e outro de alta sensibilidade. Neste trabalho, o Ribeirão Garcia no Município de Blumenau foi escolhido como área de estudo. Esse rio recebe o lançamento de águas residuárias domésticas, comerciais e industriais com e sem tratamento.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes e soluções

As soluções padrões para a determinação de carbono total e carbono inorgânico foram preparadas a partir de uma solução estoque com concentração de 1000 mgC L<sup>-1</sup>. Essas soluções foram preparadas a partir de reagentes, grau analítico Shimadzu.

A solução estoque de carbono total foi preparada pela dissolução de biftalato de potássio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) com água tipo 1 (18 MΩ) e o volume aferido em um balão volumétrico de 1000 mL. A solução estoque de carbono inorgânico foi preparada pela mistura de 44,25% de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) e 55,75% de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e o volume também aferido em um balão volumétrico de 1000 mL.

### 2.2. Determinação de carbono

As determinações de carbono foram realizadas em um instrumento TOC-VCPH da marca Shimadzu. Esse equipamento é específico para determinações de carbono. Ele é provido de um tubo de combustão onde se encontra um catalisador de platina suportado em esferas de alumina e/ou um catalisador de platina suportado em lâ de quartzo o que proporciona a este último uma maior área de catálise, sendo assim, considerado um catalisador de alta sensibilidade. O catalisador de platina, suportado em esferas de alumina, é considerado um catalisador de sensibilidade regular por possuir uma área de catálise inferior ao mencionado anteriormente. No interior desse tubo de combustão ocorre a oxidação catalítica de todo carbono por meio da queima a uma temperatura de 680°C com oxigênio em abundância para garantir, dessa maneira, que todo o carbono existente seja convertido a CO<sub>2</sub>, determinando, assim, o carbono total. A amostra contendo carbono inorgânico é injetada e reage com ácido fosfórico 25%, sendo o carbono convertido, dessa maneira, a CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> produzido, tanto na

oxidação catalítica como proveniente de carbono inorgânico, é quantificado por absorção no infravermelho não dispersivo. A concentração de carbono orgânico é determinada pela subtração do carbono total pelo carbono inorgânico. As análises, tanto da água tipo 1 (18 MΩ), livre de compostos orgânicos, quanto das amostras coletadas no Ribeirão Garcia, foram realizadas diretamente no analisador.

### **2.3. Calibração do Analisador de Carbono**

A etapa de calibração do instrumento foi realizada com a injeção de padrões de 2 mgL<sup>-1</sup> até 1000 mgL<sup>-1</sup> (tanto para carbono total quanto para carbono inorgânico) em três partes, uma de 2 a 10 mgL<sup>-1</sup>, outra de 10 mgL<sup>-1</sup> a 100 mgL<sup>-1</sup> e outra de 100 mgL<sup>-1</sup> a 1000 mgL<sup>-1</sup>. Essas concentrações foram preparadas por autodiluição a partir das soluções estoque de 1.000 mgL<sup>-1</sup>. Cada padrão, em número de cinco (5), foi preparado em triplicata, sendo lido em quintuplicata e uma curva foi construída a partir do tratamento matemático das áreas obtidas traçando assim a melhor linha reta entre os pontos.

### **2.4. Limite de detecção e limite de quantificação**

O limite de detecção foi determinado por meio da relação Sinal/Ruído igual a 3. O limite de detecção é o da concentração analítica que produz uma resposta com um fator de confiança superior ao desvio padrão do branco. Quando o valor do fator de confiança for igual a 2, tem-se um nível de confiança de 92,1%. Já com o fator igual a 3 tem-se um nível de confiança igual a 98%. O limite de quantificação pode ser definido como sendo igual ao Sinal/Ruído do branco mais 10 vezes o desvio padrão medido (Inmetro, 2003).

### **2.5. Área de Estudo**

O Ribeirão Garcia, fonte de água da região sul do Estado de Santa Catarina, fornece água para o Município de Blumenau, cuja população total estimada em 2008, segundo dados do IBGE, é de 296.151 habitantes, mantendo o município entre os três mais populosos do estado. No município, 92,41% da população vive em áreas urbanas, contra 59% que vive em áreas rurais. Dessa forma, a bacia que constitui o Ribeirão Garcia é afetada por muitas áreas industriais, comerciais e urbanas, e se localiza dentro do Distrito do Grande Garcia sendo uma das regiões mais populosas do município, com mais de 39.283 habitantes. Os pontos de amostragem estão localizados em pontos representativos. O PB1 (26°. 57'22,37" sul / 49°. 04'06,14" oeste) está localizado a jusante da ETE de uma indústria têxtil e o PB2 (26°. 55'20,54" sul / 49°. 03'35,12" oeste) localizado logo após a ETE do Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto – SAMAE (Figura 1).



Figura 1. Bacia do Ribeirão Garcia.

## 2.6. Coleta das amostras de água

As coletas das amostras de águas foram realizadas em duas campanhas ao longo de 24 h com intervalo de 2 h entre as coletas sendo realizado nos dias 12/09/2009 e 19/09/2009. Foram utilizados frascos de vidro devidamente limpos com capacidade para 100 mL nas coletas. Depois de realizadas as coletas, as amostras foram conservadas congeladas e fechadas a fim de garantir sua estabilidade.

## 2.7. Análise das amostras de água

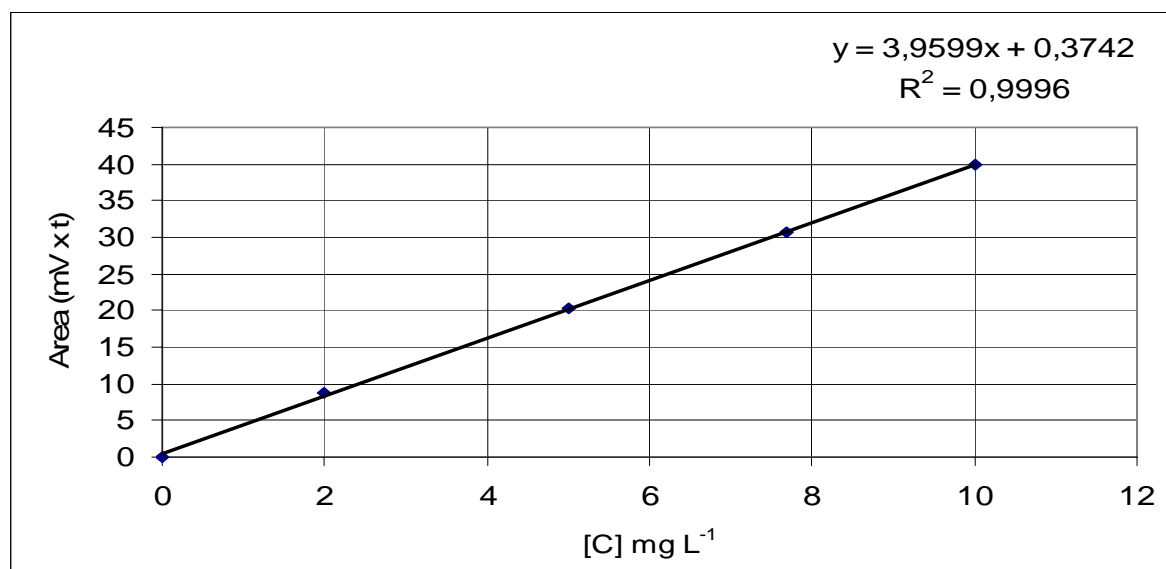
Para realizar as análises, as amostras foram filtradas em uma membrana filtrante de 0,45  $\mu\text{m}$  a fim de garantir que todo carbono determinado é carbono dissolvido e lidas diretamente no analisador de carbono.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Calibração

A concentração de uma amostra não é uma grandeza observável, por isso para chegar ao valor de uma concentração é preciso encontrar uma função que relacione as medidas encontradas com esta, ou seja, é necessário efetuarmos uma calibração (Pimentel et al., 2008).

No processo de calibração do TOC-VCPH foram preparadas soluções padrões de carbono total (CT) e de carbono inorgânico (CI), ambas com concentrações de 1000  $\text{mgL}^{-1}$ . Os padrões com concentrações inferiores foram preparados no próprio equipamento por auto-diluição.



**Figura 2.** Curva analítica de carbono total: áreas correspondentes a padrões de 2 mgL<sup>-1</sup> a 10 mgL<sup>-1</sup>.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as curvas analíticas para a determinação de carbono total em faixas de concentração diferentes. Esses valores foram ajustados para uma equação do tipo linear. No caso da Figura 2, em que a faixa de concentração variou de 2 mgL<sup>-1</sup> a 10 mgL<sup>-1</sup>, a equação foi calculada com coeficiente de determinação  $r^2 = 0,9996$ , sendo expressa por:

$$Y = 3,9599x + 0,3742,$$

em que:  $y$  é o valor integrado da área do pico,  $x$  é a concentração (mgL<sup>-1</sup>). Para a Figura 3, em que a faixa de concentração variou de 10 mgL<sup>-1</sup> a 100 mgL<sup>-1</sup>, a equação foi calculada com coeficiente de determinação  $r^2 = 0,9999$ , sendo expressa por:

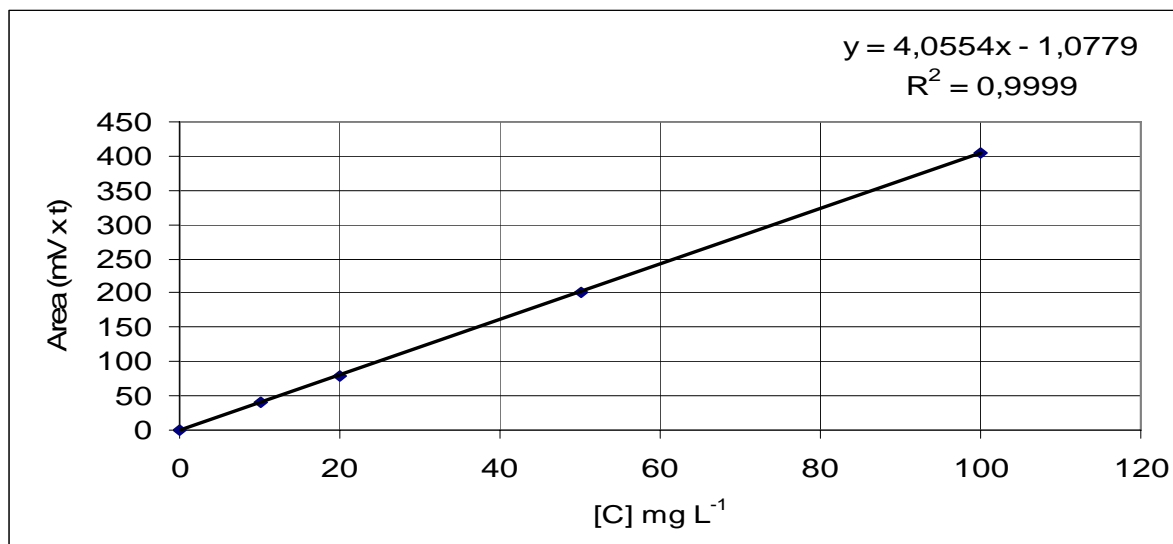
$$Y = 4,0554x + 1,0779,$$

em que:  $y$  é o valor integrado da área do pico,  $x$  é a concentração (mgL<sup>-1</sup>). Para a Figura 4, em que a faixa de concentração variou de 100 mgL<sup>-1</sup> a 1000 mgL<sup>-1</sup>, a equação foi calculada com coeficiente de determinação  $r^2 = 0,9999$ , sendo expressa por:

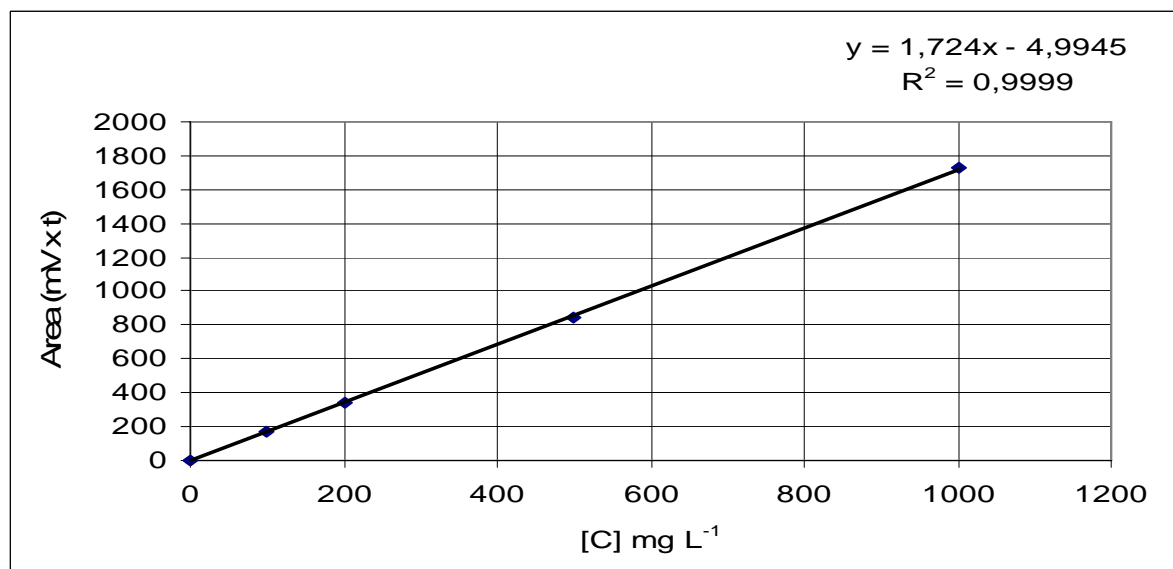
$$Y = 1,724x + 4,9945,$$

em que:  $y$  é o valor integrado da área do pico,  $x$  é a concentração (mgL<sup>-1</sup>). Pode-se observar que as curvas possuem um elevado grau de linearidade o qual é representado pelo valor do  $R^2$ .

Foram geradas três curvas analíticas para que se possa atingir uma maior faixa dinâmica. A faixa dinâmica se estende da menor concentração, na qual o analito pode ser quantificado, também conhecido como limite de quantificação, até a concentração na qual as concentrações começam a se afastar da linearidade (Pimentel et al., 2008).



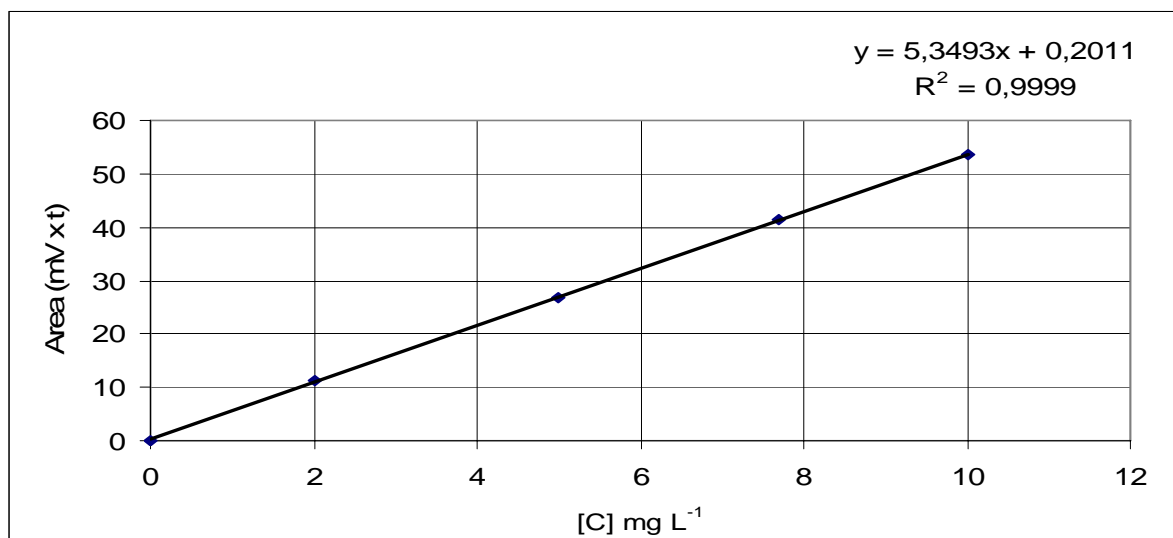
**Figura 3.** Curva analítica de carbono total: áreas correspondentes a padrões de 10 mgL<sup>-1</sup> até 100 mgL<sup>-1</sup>.



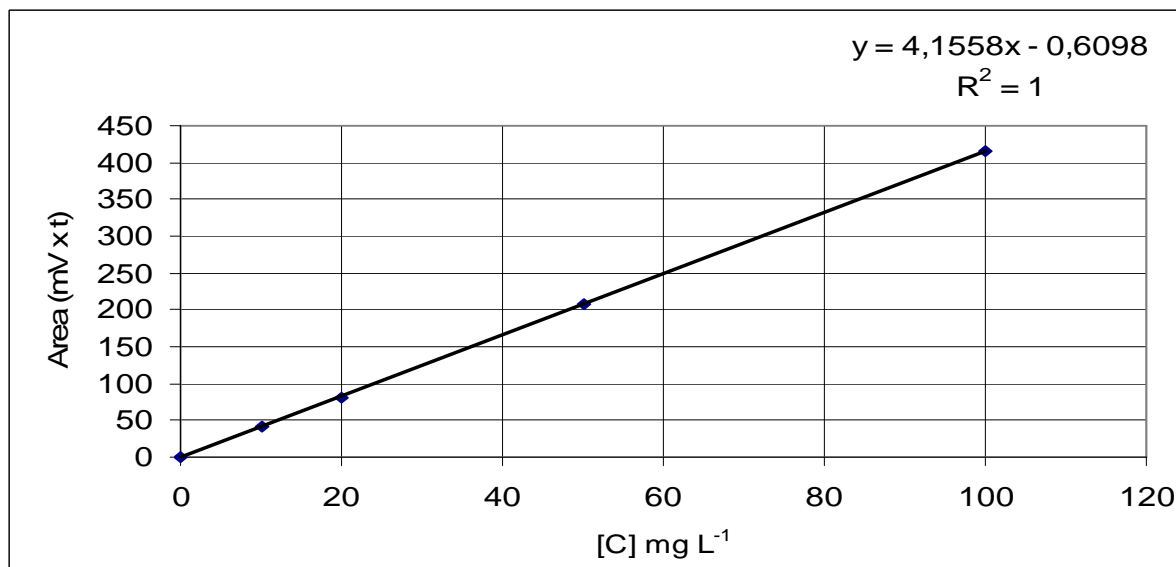
**Figura 4.** Curva analítica de carbono total: áreas correspondentes a padrões de 100 mgL<sup>-1</sup> até 1000 mgL<sup>-1</sup>.

A seleção da curva ideal é feita após a primeira medida da amostra. Uma vez determinada a área, foi selecionada a curva que incluirá a faixa dinâmica de trabalho, isto é, para uma área de 600 mV t<sup>-1</sup> a curva a ser selecionada será a curva representada pela Figura 4.

Foram preparadas também três curvas analíticas para o carbono inorgânico, as quais são apresentadas nas Figuras 5, 6 e 7. O elevado grau de linearidade também pode ser percebido nessas curvas e o tratamento foi semelhante ao descrito anteriormente.

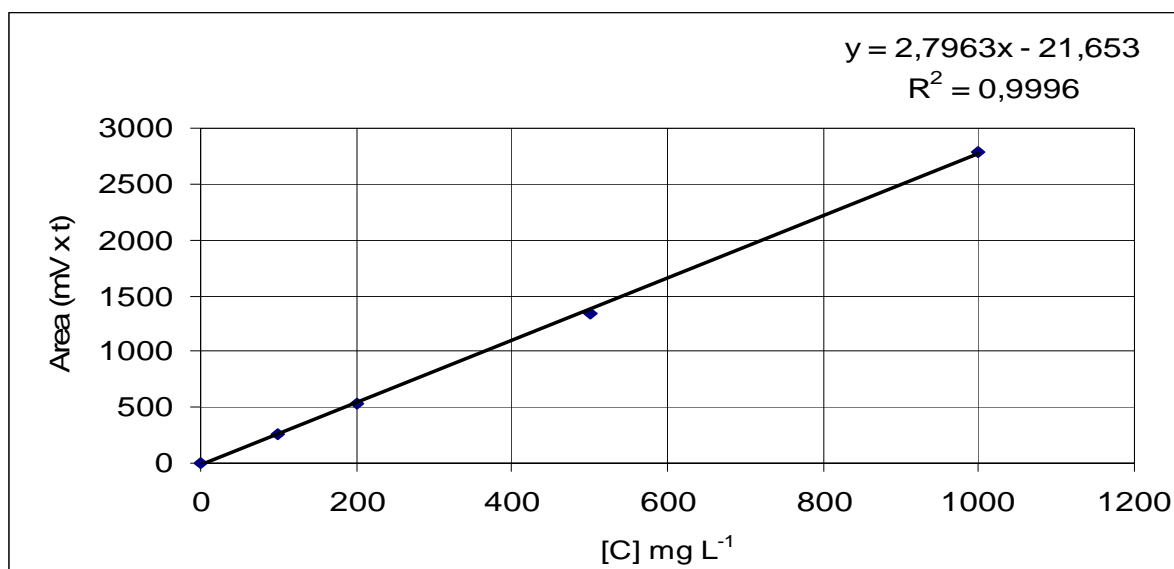


**Figura 5.** Curva analítica de carbono inorgânico: áreas correspondentes a padrões de 2 mgL<sup>-1</sup> até 10 mgL<sup>-1</sup>.



**Figura 6.** Curva analítica de carbono inorgânico: áreas correspondentes a padrões de 10 mgL<sup>-1</sup> até 100 mgL<sup>-1</sup>.



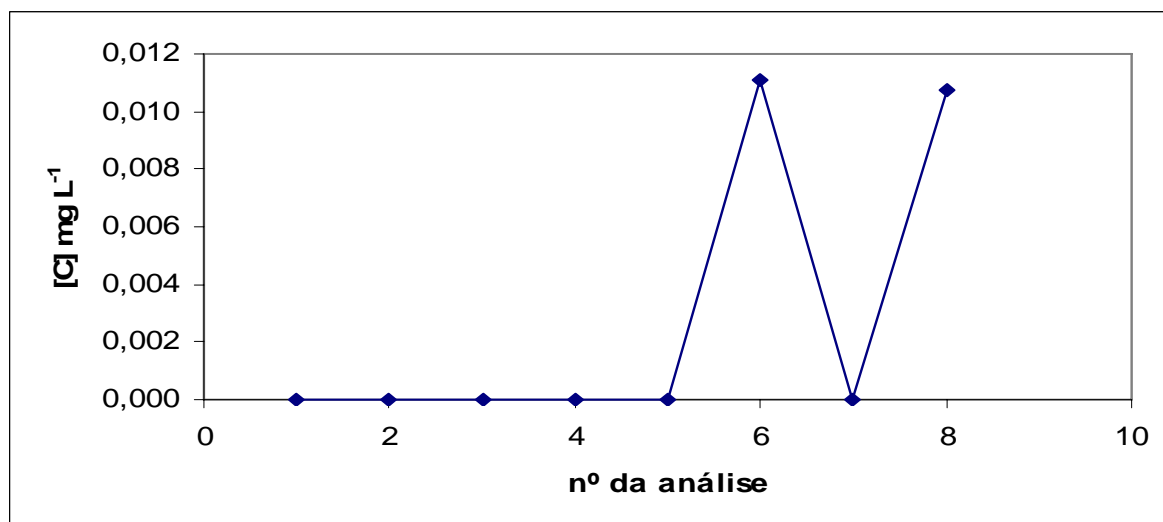


**Figura 7.** Curva analítica de carbono inorgânico: áreas correspondentes a padrões de 10 mgL<sup>-1</sup> até 100 mgL<sup>-1</sup>.

### 3.2. Limites de detecção e quantificação

Foram determinados os limites de detecção e quantificação tanto para o carbono inorgânico quanto para o carbono total. Para este último, foram avaliados, ainda, o desempenho de ambos os catalisadores (alta sensibilidade e sensibilidade regular).

A Figura 8 apresenta um gráfico com os valores obtidos na determinação do limite de detecção do carbono inorgânico (CI), esses valores são referentes a injeção de 8 brancos.



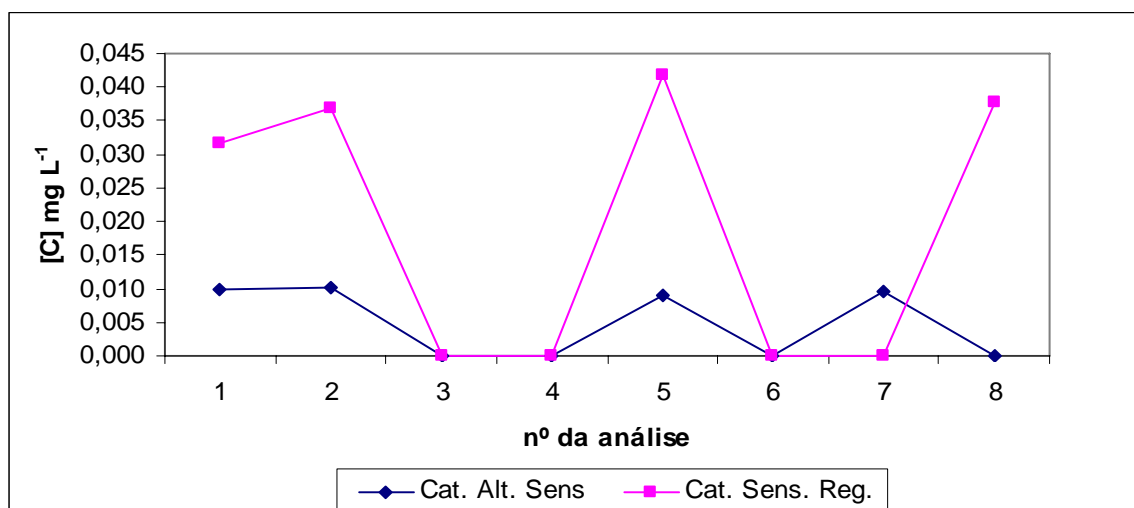
**Figura 8.** Valores obtidos na injeção de brancos para determinação do limite de detecção e quantificação de carbono inorgânico.

A partir dos valores apresentados na Figura 8, pode-se calcular o desvio padrão ( $s$ ). O resultado obtido foi de  $s = 0,005$ , podendo, dessa maneira, calcular os limites de detecção e quantificação.

O limite de detecção obtido para o carbono inorgânico foi de  $0,003 \text{ mgL}^{-1}$ . Quanto ao limite de quantificação, a concentração mínima do analito, que pode ser determinada com certo grau de confiabilidade, foi de  $0,009 \text{ mgL}^{-1}$ .

Considerando-se que a solução utilizada para a determinação de carbono inorgânico é sempre a mesma, não se faz necessária a determinação do limite de detecção e quantificação quando for alterado o catalisador. Isso porque a troca do catalisador não influencia nas determinações de carbono inorgânico. Sendo assim, os limites de detecção e quantificação são os mesmos independentemente de qual catalisador está sendo utilizado.

A Figura 9 apresenta os valores obtidos pela leitura de 8 brancos para os catalisadores de alta sensibilidade e sensibilidade regular. A partir desses valores, foram calculados os respectivos desvios padrões, em seguida, os limites de detecção e quantificação para o carbono total.



**Figura 9.** Valores obtidos na injeção de brancos para determinação do limite de detecção e quantificação de carbono total para os catalisadores de alta sensibilidade e sensibilidade regular.

Analisando a Figura 9, pode-se perceber nitidamente uma maior variação nos valores obtidos dos brancos correspondentes ao catalisador de sensibilidade regular, o que nos remete, assim, a uma sensibilidade inferior quando este é comparado ao catalisador de alta sensibilidade. A menor eficiência oxidativa influencia diretamente na determinação dos limites de detecção e quantificação, como demonstrada na Tabela 1. Significando, dessa maneira, que para concentrações inferiores a  $0,050 \text{ mgL}^{-1}$ , os resultados não apresentam um grau de confiabilidade aceitável. Enquanto que o catalisador de alta sensibilidade nos fornece valores confiáveis com concentrações cerca de 4 vezes menores, ou seja, concentrações de até  $0,013 \text{ mgL}^{-1}$ . O limite de detecção obtido para o catalisador de alta sensibilidade foi um valor extremamente coerente, reproduziu o mesmo valor que o fornecido pelo fabricante que é de  $4 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$ . Enquanto que o mesmo limite para o catalisador de sensibilidade regular demonstrou um valor ligeiramente acima,  $0,015 \text{ mgL}^{-1}$ .

**Tabela 1.** Valores de Desvio Padrão; Limite de Detecção e Limite de Quantificação de ambos os catalisadores.

	Desvio Padrão	Limite de Detecção	Limite de Quantificação
Catalisador de Alta Sensibilidade	0,005	$0,004 \text{ mgL}^{-1}$	$0,013 \text{ mgL}^{-1}$
Catalisador de Sensibilidade Regular	0,020	$0,015 \text{ mgL}^{-1}$	$0,050 \text{ mgL}^{-1}$

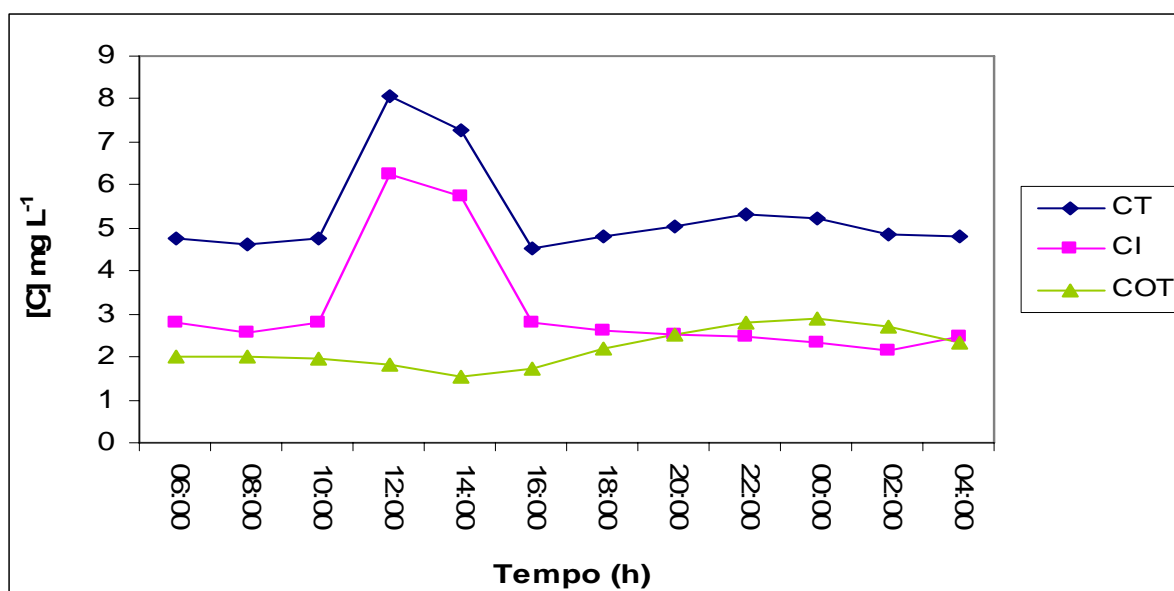
### 3.3. Monitoramento do Ribeirão Garcia

O Ribeirão Garcia tem aproximadamente 40 km de comprimento desde a nascente principal até a sua foz, no Rio Itajaí-Açú. A topografia é bastante acidentada, apresentando grandes diferenças de altitude e declividade. Nas áreas com relevos mais acentuados existe uma boa cobertura vegetal de Mata Atlântica, formadores do Parque Nacional da Serra do Itajaí.

A maior parte da população encontra-se na porção central do ribeirão em direção à foz, nessa região estão instaladas cerca de 110 indústrias, compreendendo atividades de fumo, têxtil, gráfica, química, alimentos, artefatos de metal, vestuário, marcenaria. São mais de 317 atividades comerciais de alimentos, bebidas, material de construção, medicamentos, combustíveis, móveis, artesanato, brinquedos, artefatos têxteis, aviamentos, baterias, acessórios para veículos, produtos agropecuários e flores.

Como já descrito anteriormente, as campanhas para coleta de amostras de água foram realizadas nos dias 12/09/2009 e 19/09/2009 com o monitoramento sendo realizado em um período de 24 h, com intervalos regulares de 2 h entre cada coleta.

As Figuras 10 e 11 apresentam as concentrações de carbono orgânico, carbono inorgânico e carbono total determinadas no ponto de coleta (PB1) nos dias 12/09/2009 e 19/09/2009, respectivamente.

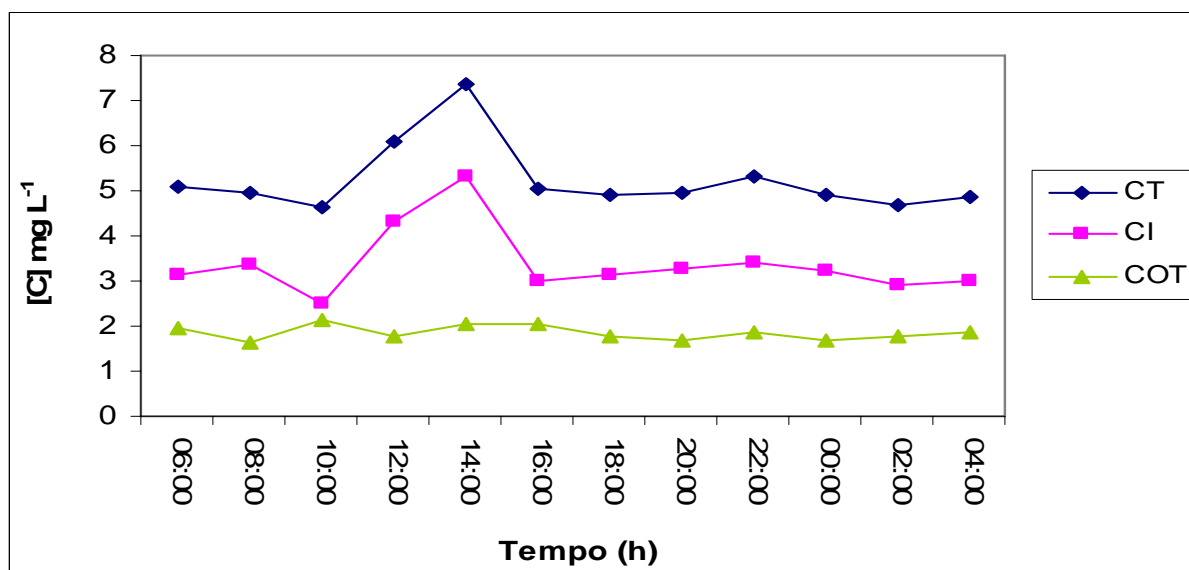


**Figura 10.** Concentrações de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico referente à campanha do dia 12/09/2009 no ponto PB1. Análises efetuadas com o catalisador de sensibilidade regular.

Analisando as Figuras 10 e 11, pode-se perceber comportamento semelhante na variação das concentrações de carbono. Fato justificado pelas coletas terem sido realizadas no mesmo dia da semana (sábados). Podemos considerar assim que os impactos antrópicos são semelhantes.

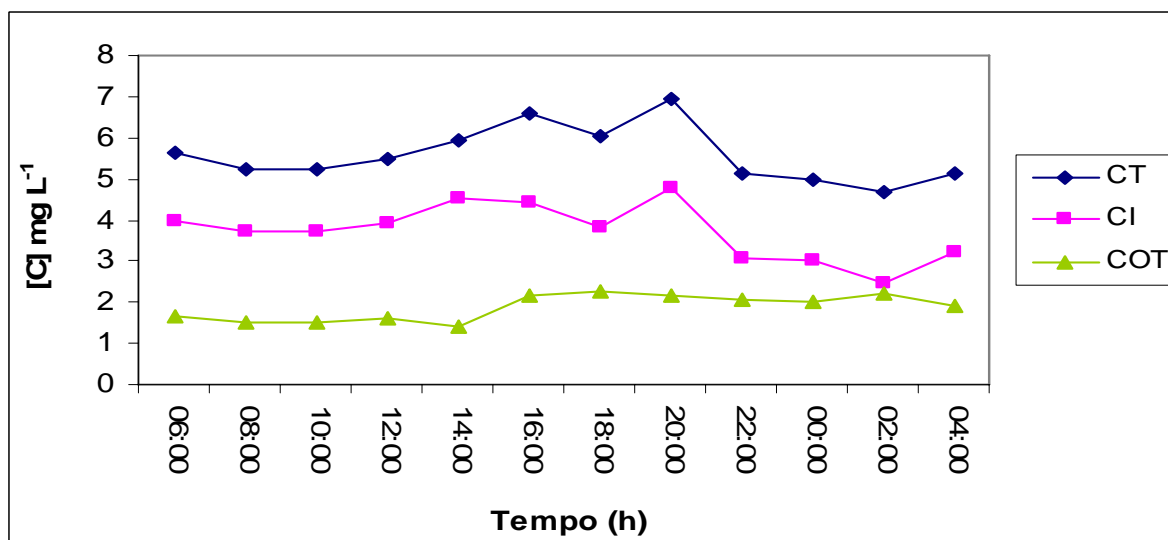
Verifica-se que as concentrações de carbono permanecem quase sempre constantes, exceto no intervalo das 10:00 h às 16:00 h quando ocorre um significativo aumento nas concentrações de carbono total e carbono inorgânico. Esse fato foi resultado do aumento na concentração de carbonatos e bicarbonatos, os quais são os responsáveis pelos altos valores de concentração obtidos nas análises de carbono inorgânico. Como os valores de carbono total representam a soma de carbono inorgânico mais carbono orgânico total, variando qualquer um deles, os valores de carbono total sofrem influência direta. Isso pode ser

afirmado devido à concentração do carbono orgânico total se manter quase sempre estável, não apresentando uma variação tão acentuada como apresentam os valores de carbono total e carbono inorgânico.



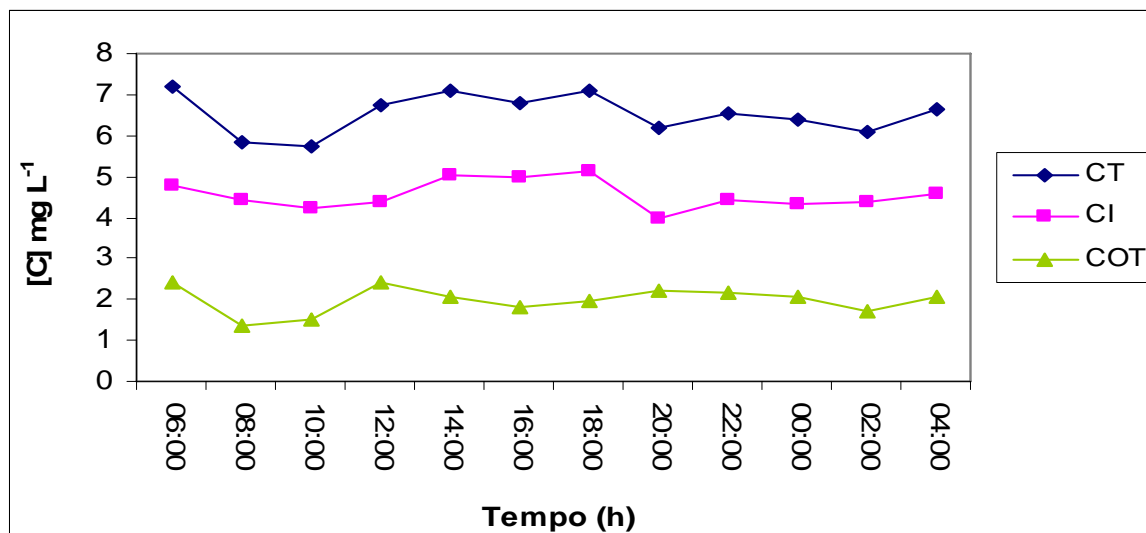
**Figura 11.** Concentrações de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico referente à campanha do dia 19/09/2009 no ponto PB1. Análises efetuadas com o catalisador de sensibilidade regular.

Os critérios de análise utilizados para as Figuras 10 e 11 podem ser atribuídos para interpretar os dados apresentados nas Figuras 12 e 13, as quais representam os valores de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico total, para as coletas realizadas nos dias 12/09/2009 e 19/09/2009, porém, no ponto PB2.



**Figura 12.** Concentrações de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico referente à campanha do dia 12/09/2009 no ponto PB2. Análises efetuadas com o catalisador de sensibilidade regular.

Pode-se observar que no ponto PB2, em ambos os dias de avaliação de carbono total, como os que aconteceram no intervalo das 10:00 h às 16:00 h no ponto PB1, ocorreram somente ligeiras elevações no período das 10:00 h às 18:00 h, cujo período compreende um horário de maior movimentação populacional durante o período de horário comercial.



**Figura 13.** Concentrações de carbono total (CT), carbono inorgânico (CI) e carbono orgânico (COT) referente à campanha do dia 19/09/2009 no ponto PB2. Análises efetuadas com o catalisador de sensibilidade regular.

Comparando as concentrações médias de carbono apresentadas na Tabela 2, percebe-se que os valores determinados no ponto PB2 estão sempre acima dos valores obtidos no ponto PB1. Isso pode ser explicado pelo aumento na densidade demográfica e o aumento na quantidade de empresas encontradas na porção central em direção a foz da bacia do Ribeirão Garcia.

**Tabela 2.** Concentrações médias diárias de CT e CI nos pontos PB1 e PB2 nos dias 12/09/2009 e 19/09/2009.

	<b>PB1</b> <b>(12/09/2009)</b>	<b>PB2</b> <b>(12/09/2009)</b>	<b>PB1</b> <b>(19/09/2009)</b>	<b>PB2</b> <b>(19/09/2009)</b>
Média CT	5,334 mgL <sup>-1</sup>	5,592 mgL <sup>-1</sup>	5,234 mgL <sup>-1</sup>	6,535 mgL <sup>-1</sup>
Média CI	3,128 mgL <sup>-1</sup>	3,721 mgL <sup>-1</sup>	3,384 mgL <sup>-1</sup>	4,555 mgL <sup>-1</sup>

Comparando as concentrações de carbono inorgânico apresentadas na Tabela 2, com as concentrações contidas da Tabela 3, observa-se que as médias obtidas referentes as concentrações de carbono inorgânico são inferiores. Isso pode ser explicado pelo período no qual foram realizadas as coletas. As coletas realizadas para o presente trabalho foram efetuadas aos sábados e não em dias comerciais ( de segunda-feira a sexta-feira) (Faht, 2009). O que nos indica que as concentrações de carbono estão fortemente relacionadas às atividades antrópicas.

**Tabela 3.** Concentrações de carbono inorgânico (média, mínima e máxima) na Bacia do Ribeirão Garcia. Valores expressos em mgL<sup>-1</sup>.

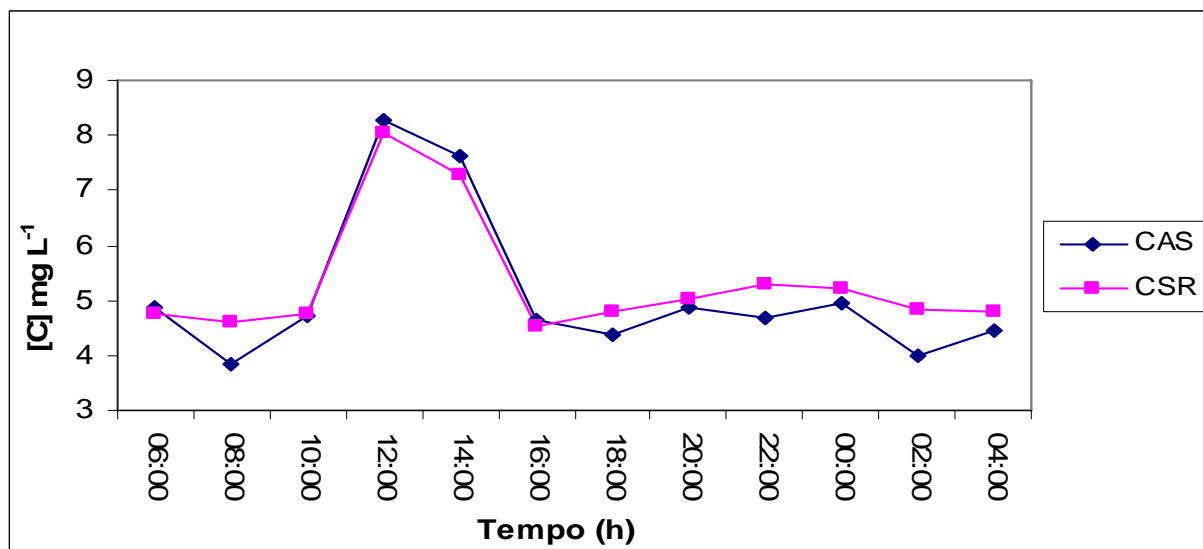
Concentrações	Pontos analisados	
	<b>PB1</b>	<b>PB2</b>
Média	6,129	7,889
Mínima	3,312	5,120
Máxima	8,116	10,050

Fonte: (Faht, 2009).

### 3.4. Correlação: catalisador de alta sensibilidade *versus* sensibilidade regular.

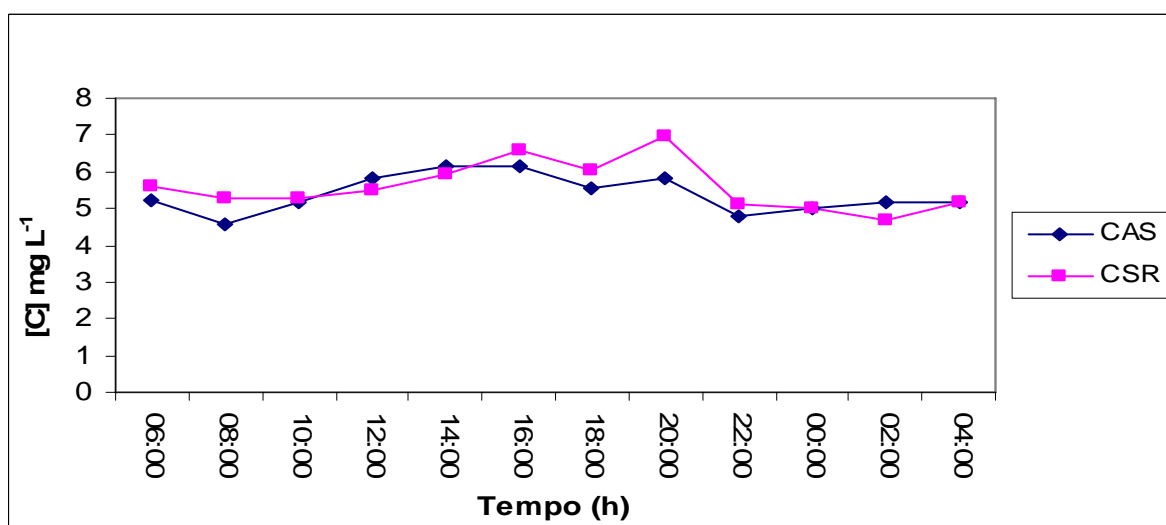
Para todas as amostras coletadas, as determinações de carbono total foram efetuadas com ambos os catalisadores. Obtivemos, dessa maneira, resultados que nos possibilitaram efetuar a correlação de desempenho desses catalisadores.

As Figuras 14 e 15 apresentam resultados obtidos das análises de carbono total referentes a amostras dos pontos PB1 e PB2 correspondentes à campanha do dia 12/09/2009.



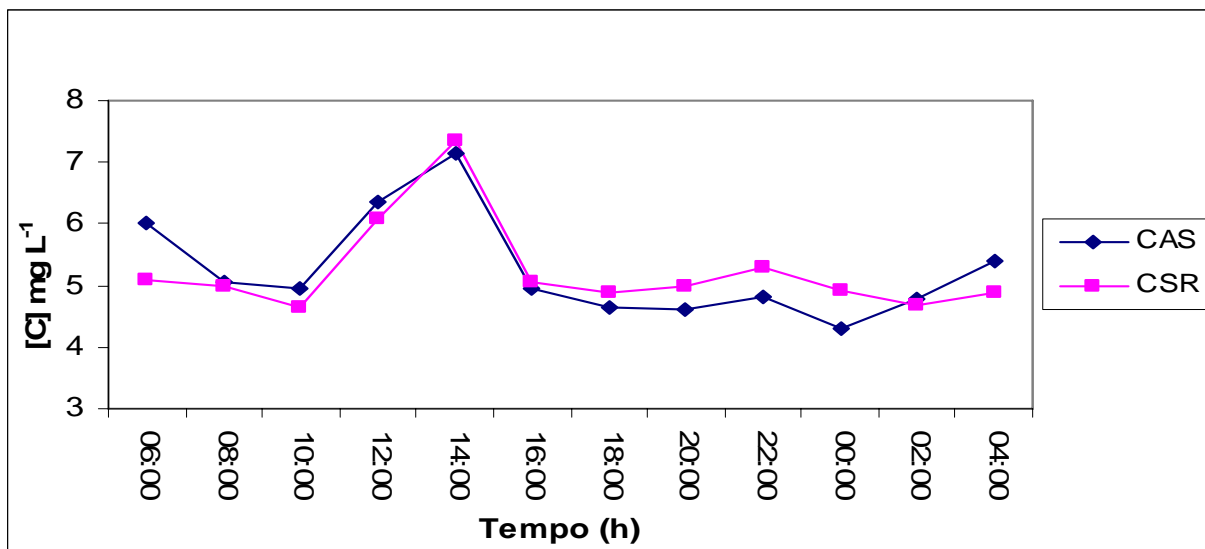
**Figura 14.** Correlação entre o Catalisador de Alta Sensibilidade (CAS) e o Catalisador de Sensibilidade Regular (CSR). Valores referentes às amostras PB1 do dia 12/09/2009.

Pode-se perceber nas Figuras 14 e 15 que os fenômenos ambientais ocorridos são claramente observáveis em ambos os catalisadores, porém ocorrem pequenas variações de concentração quando mensuramos a eficiência destes. Ora valores referentes às análises feitas com o catalisador de alta sensibilidade são superiores, ora não. Esse fenômeno pode ser observado também nas Figuras 14, 15, 16 e 17, o que descarta a possibilidade de contaminação ou má conservação das amostras.

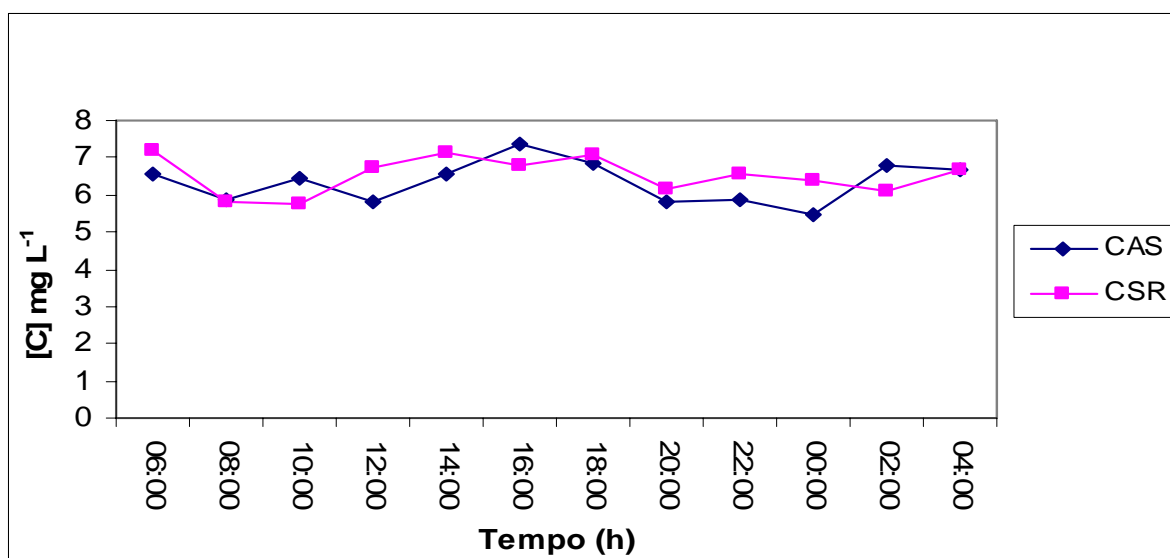


**Figura 15.** Correlação entre o Catalisador de Alta Sensibilidade (CAS) e o Catalisador de Sensibilidade Regular (CSR). Valores referentes às amostras PB2 do dia 12/09/2009.

A fim de minimizar os erros e obter resultados mais confiáveis, as análises foram realizadas em triplicatas, e adotou-se como critério de aceitação dos resultados coeficientes de variação menores que 2%. Mesmo assim, observou-se variação nas concentrações de carbono total quando comparados os catalisadores. É importante considerar também que as amostras foram conservadas congeladas a fim de garantir sua estabilidade, tentando eliminar, dessa maneira, problemas de degradação que por ventura poderiam ocorrer devido à ação microbiana.



**Figura 16.** Correlação entre o Catalisador de Alta Sensibilidade (CAS) e o Catalisador de Sensibilidade Regular (CSR). Valores referentes às amostras PB1 do dia 19/09/2009.



**Figura 17.** Correlação entre o Catalisador de Alta Sensibilidade (CAS) e o Catalisador de Sensibilidade Regular (CSR). Valores referentes às amostras PB2 do dia 19/09/2009.

Os valores decorrentes dos fenômenos ambientais podem ser visualizados independentemente de qual catalisador está sendo utilizado. Apesar de terem ocorrido diferenças de concentrações com a alteração dos mesmos, não há desmerecimento de nenhum para que se proceda a uma avaliação ambiental em concentrações mais elevadas.

## 4. CONCLUSÕES

O conhecimento ambiental é extremamente importante. Muitas questões de saúde são influenciadas pela qualidade do ambiente em que vivemos. Por esses motivos é que os monitoramentos têm grande importância, sejam eles para descreverem as características de uma região ou avaliarem as interações antrópicas.

Os procedimentos utilizados na calibração do analisador de carbono demonstram que os catalisadores utilizados atendem às especificações, apresentando uma eficiência desejável.

Da verificação dos teores de carbono na etapa de monitoramento do Ribeirão Garcia, verifica-se que, em um intervalo de 24 horas, é possível perceber semelhança nas concentrações observadas, exceto em horários em que a concentração de carbono orgânico foi maior. Como o esgoto domiciliar tem uma predominância de carbono de origem orgânica, podemos supor que a presença de carbonatos e bicarbonatos oriundos de descargas nas indústrias têxteis presentes na área em estudo, sejam as responsáveis por essa variação na concentração de carbono inorgânico.

Para o monitoramento ambiental realizado, o qual trabalhou com concentrações de carbono mais elevadas, não se faz distinção no uso de um dos catalisadores em específico. Os fenômenos antrópicos observados foram determinados com ambos os catalisadores, ocorrendo apenas ligeiras diferenças de concentrações.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP pelo aporte financeiro na realização deste trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

- ACCARDI-DEY, A.; GSCHWEND, P. M. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, n. 1, p. 21-29, Jan. 1 2002.
- AITKENHEAD-PETERSON, J. A.; ALEXANDER, J. E.; CLAIR, T. A. Dissolved organic carbon and dissolved organic nitrogen export from forested watersheds in Nova Scotia: identifying controlling factors. **Global Biogeochem. Cy.**, v. 19, n. 4, Dec. 1 2005.
- ARZAYUS, K. M.; DICKHUT, R. M.; CANUEL, E. A. Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake Bay. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n. 11, p. 2178-2183, June 1 2001.
- CHEN, L. G.; RAN, Y.; XING, B. S.; MAI, B. X.; HE, J. H.; WEI, X. G. et al. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. **Chemosphere**, v. 60, n. 7, p. 879-890, Aug. 2005.
- COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T.; CARACO, N. F.; MCDOWELL, W. H.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G. et al. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. **Ecosystems**, v. 10, n. 1, p. 171-184, Feb. 2007.
- DA CUNHA, L. C.; BUITENHUIS, E. T.; LE QUERE, C.; GIRAUD, X.; LUDWIG, W. Potential impact of changes in river nutrient supply on global ocean biogeochemistry. **Global Biogeochem. Cy.**, v. 21, n. 4, Oct. 24 2007.



FIAMONCINI, D.; SILVA, M. R.; FAHT, G.; PINHEIRO, A. Avaliação de catalisadores para analisadores de carbono: estudo dos seus efeitos no monitoramento ambiental de águas. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 5, n. 1, p. 145-162, 2010. ([doi:10.4136/ambi-agua.126](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.126))

---

DEMARS, B. O. L.; EDWARDS, A. C. A seasonal survey of surface water habitats within the River Spey basin, Scotland: major nutrient properties. **Aquat. Conserv.**, v. 17, n. 6, p. 565-583, Sep./Oct. 2007.

DUAN, F. K.; LIU, X. D.; HE, K. B.; LI, Y. W.; DONG, S. P. Characteristics and source identification of particulate matter in wintertime in Beijing. **Water Air Soil Poll.**, v. 180, n. 1-4, p. 171-183, Mar. 2007.

FAHT, G. **Distribuição espacial e temporal de nutrientes e carbono orgânico nas bacias dos ribeirões Concórdia e Garcia – SC**. 2009. 107f. Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2009.

FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, p. 47-52, 2006.

HINGA, K. R. Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment TOC in marine subtidal sediments. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 46, n. 4, p. 466-474, Apr. 2003.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008**. 2003. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br>>. Acesso: abr. 2010.

LEEKES, G. J. L.; NEAL, C.; JARVIE, H. P.; CASEY, H. The LOIS river monitoring network: strategy and implementation. **Sci. Total Environ.**, v. 194, p. 101-109, Feb. 24 1997.

MANZONI, S.; PORPORATO, A.; SCHIMEL, J. P. Soil heterogeneity in lumped mineralization-immobilization models. **Soil Biol. Biochem.**, v. 40, n. 5, p. 1137-1148, May 2008.

MIDDELBURG, J. J.; HERMAN, P. M. J. Organic matter processing in tidal estuaries. **Mar. Chem.**, v. 106, n. 1/2, p. 127-147, July 2007.

MOLOZZI, J.; PINHEIRO, A.; SILVA, M. R. D. Qualidade da água em diferentes estádios de desenvolvimento do arroz irrigado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, p. 1393-1398, 2006.

PENUELA, G. A.; BARCELO, D. Photosensitized degradation of organic pollutants in water: processes and analytical applications. **Trac-Trends Anal. Chem.**, v. 17, n. 10, p. 605-612, Nov./Dec. 1998.

PIMENTEL, M. F.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. D. Recomendações para calibração em química analítica parte 2: calibração multianalito. **Química Nova**, v. 31, p. 462-467, 2008.

PINTO, D. B. F.; SILVA, A. M. D.; MELLO, C. R. D.; COELHO, G. Qualidade da água do Ribeirão Lavrinha na região Alto Rio Grande - MG, Brasil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, p. 1145-1152, 2009.

POLESELLO, S.; TARTARI, G.; GIACOMOTTI, P.; MOSELLO, R.; CAVALLI, S. Determination of total dissolved inorganic carbon in freshwaters by reagent-free ion chromatography. **J. Chromatogr. A**, v. 1118, n. 1, p. 56-61, June 16 2006.

- SCHAEFER, K.; EINAX, J. W. Analytical and chemometric characterization of the Cruces River in South Chile. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 17, n. 1, p. 115-123, Jan. 2010.
- SEMILETOV, I. P.; PIPKO, I. I.; REPINA, I.; SHAKHOVA, N. E. Carbonate chemistry dynamics and carbon dioxide fluxes across the atmosphere-ice-water interfaces in the Arctic Ocean: Pacific sector of the Arctic. **J. Marine Syst.**, v. 66, n. 1/4, p. 204-226, June 2007.
- SILLANPAA, M.; HILLAMO, R.; SAARIKOSKI, S.; FREY, A.; PENNANEN, A.; MAKKONEN, U. et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. **Atmos. Environ.**, v. 40, p. S212-S223, 2006.
- STEFANSSON, A.; GUNNARSSON, I.; GIROUD, N. New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free (TM) Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 582, n. 1, p. 69-74, Jan. 16 2007.
- SUZUKI, Y.; TANOUE, E.; ITO, H. A high-temperature catalytic-oxidation method for the determination of dissolved organic-carbon in seawater - analysis and improvement. **Deep-Sea Res.**, v. 39, n. 2A, p. 185-198, Feb. 1992.
- URBANSKY, E. T. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. **J. Environ. Monitor**, v. 3, n. 1, p. 102-112, Feb. 2001.
- VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, v. 22, p. 49-66, 1997.
- WATANABE, K.; BADR, E. S.; PAN, X.; ACHTERBERG, E. P. Conversion efficiency of the high-temperature combustion technique for dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen analysis. **Int. J. Environ. an Chem.**, v. 87, n. 6, p. 387-399, 2007.
- WU, Y.; ZHANG, J.; LIU, S. M.; ZHANG, Z. F.; YAO, Q. Z.; HONG, G. H. et al. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system. **Estuar. Coast Shelf Sci.**, v. 71, n. 1/2, p. 13-25, Jan. 2007.