

INTERPRETAÇÃO QUÍMICA DA SALINIDADE DE UM ESTUÁRIO DA COSTA NORDESTE ORIENTAL AO LONGO DE UM CICLO DE MARÉ

Soares, T. C. M.¹; Marins, R. V.¹; Dias, F. J. S.¹

1 - Instituto de Ciências do Mar – Labomar. Universidade Federal do Ceará – UFC. Av. Abolição 3207. Cep: 60165-081. Fortaleza – CE. e-mail: talita_quimicaufc@yahoo.com.br, rmarins@labomar.ufc.br, geofranzedias@yahoo.com.br

RESUMO

A facilidade da obtenção de medidas de salinidade com o auxílio de sondas portáteis tem contribuído de forma significativa com a avaliação da hidroquímica estuarina. Entretanto, a facilidade apresentada pelo uso destas sondas pode gerar alguns erros, pois estas medidas de salinidade são normalmente obtidas através da condutividade elétrica, que por sua vez, dependem diretamente das concentrações e proporções dos principais constituintes da água do mar, entre eles estão os elementos Na, K e Ca. Tendo em vista a presença de outros íons não presentes na composição química da água do mar e suas proporções em águas fluviais, para esta avaliação foi utilizado um método de fotometria de chama, para avaliar a composição química de águas estuarinas, visando a determinação de Na, K e Ca para águas de diferentes salinidades e observada a razão (Na+K)/Ca nestas amostras e sua correlação com a salinidade medida *in situ*, para dois períodos distintos, seco e chuvoso. Durante o período de balanço hídrico negativo (setembro de 2005) foi observado uma correlação estatística significativa entre a salinidade e a razão (Na+K)/Ca ($r^2=0,7898$). Entretanto, no período de forte influência fluvial (junho de 2006) observou-se um comportamento diferenciado entre a salinidade e a razão (Na+K)/Ca, não sendo observada correlação estatística significativa ($r^2=0,1408$).

Palavras chave: Sonda portátil, razão (Na+K)/Ca, hidroquímica.

INTRODUÇÃO

Há um pouco mais de 70 elementos dissolvidos na água do mar, mas apenas seis desses constituem mais de 90% dos sais dissolvidos; todos ocorrem como íons. Cloreto (Cl⁻), Sódio (Na⁺), Sulfato (SO₄²⁻), Magnésio (Mg²⁺), Cálcio (Ca²⁺) e Potássio (K⁺) e a composição relativa desses macronutrientes é constante, são elementos conservativos. Por oposição à estabilidade dos oceanos, a composição da água doce é muito variável, em virtude da quantidade e qualidade de sais minerais ou substâncias orgânicas ou químicas que vai dissolvendo à medida que corre sobre a superfície, debaixo da terra ou mesmo da contribuição atmosférica. A salinidade da água do mar começou por ser determinada a partir de métodos químicos, pouco práticos para realizar a bordo de um navio. Só a partir da década de 50 é que foi introduzida uma nova técnica, baseada na medição de uma propriedade física a condutividade elétrica que depende fortemente da concentração e da proporção entre si dos sais na água do mar. KNUDSEN, 1901, definiu a salinidade (S) baseado na titulação de íons haleto (Cl⁻, Br⁻, I⁻) na água do mar, com uma solução padrão de AgNO₃. A conversão da clorinidade (Cl) em S é feita através da equação $S = 0,03 + 1,805 \times Cl$, denominada de equação de Knudsen, válida para salinidades entre 2 e 42, com precisão de 0,03. Inicialmente os ajustes para as equações de salinidade não foram ótimos e somente após o comitê JPOTS (Joint Panel for Oceanographic Tables and Standards) montado pela UNESCO e outras instituições reviram as definições de salinidade e recomendaram a escala prática de 1978. Esta nova escala quebrou a relação clorinidade-salinidade em favor da salinidade-condutividade. Todas as águas com a mesma razão condutimétrica possuem a mesma salinidade (mesmo que as composições químicas possam ser diferentes). Desde que a salinidade é normalmente usada para determinar uma propriedade física como a densidade, este tem sido considerado o melhor método para se determinar o efeito de mudanças de massas d'água (MILLERO, 2006). A facilidade desta medida por sondas portáteis tem contribuído com a avaliação da hidroquímica estuarina, entretanto esta facilidade pode gerar erros na interpretação desta química, pois outros íons não considerados na equação utilizada pelas sondas podem gerar condutividades que serão revertidas em valores de salinidade diferentes daquelas calibradas para a água marinha. Assim, foi utilizado um método simples para avaliar a composição química de águas estuarinas através da fotometria de chama para determinação de sódio,

potássio e cálcio para águas de diferentes salinidades e observada a razão (Na+K)/Ca nestas amostras. Estas razões foram comparadas às medidas de salinidade realizadas *in situ*.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostragens foram realizadas na interface estuário superior/médio do canal estuarino do rio Jaguaribe, no período de setembro de 2005 (período de seca) e junho de 2006 (período chuvoso). Em cada campanha amostral, a maré observada foi do tipo de sizígia com período de 12,4 horas. O intervalo amostral foi de uma hora entre amostras, perfazendo um total de 12 amostras coletadas em duplicata por campanha. Para cada campanha foram coletadas alíquotas de 500 ml com auxílio de uma garrafa de "Vandooorn", na calha principal do estuário. Após a coleta na interface estuário superior/médio as amostras foram filtradas em filtros de fibra de vidro (Millepore AP040) (STRICKLAND *et al*, 1972), depois condicionadas em garrafas PET e foram mantidas sob refrigeração a 4°C até sua chegada no Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Labomar/UFC em Fortaleza, e posterior análise por fotometria de chama para determinação de Na, K e Ca.

Em campo, foram realizadas as medidas de salinidade através do uso de uma sonda multiparamétrica portátil modelo YSI 85, calibrada previamente com a solução de O₂ *probe solution* cód. YSI 5906.

O fotômetro de chama utilizado, da marca Micronal® modelo B462, foi calibrado previamente com uma solução padrão, de 1000ppm preparados a partir dos sais de Na, K e Ca, através de diluições sucessivas, para cada elemento. A fotometria de chama é a mais simples das técnicas analíticas baseadas em espectroscopia atômica. Nesse caso, a amostra contendo cátions metálicos é inserida em uma chama e analisada pela quantidade de radiação emitida pelas espécies atômicas ou iônicas excitadas. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, geram espécies excitadas que, ao retornarem para o estado fundamental, liberam parte da energia recebida na forma de radiação, em comprimentos de onda característicos para cada elemento químico (JEFFREY, *et al*. 1992; SKOOG, *et al*. 1994)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante o período de menor precipitação (Fig.I) foi observado uma correlação estatística significativa entre a salinidade medida e a razão (Na+K)/Ca ($r^2=0,7898$) devido, muito provavelmente, a uma maior atuação de águas marinhas nesta época do ano. Entretanto, no período chuvoso onde as águas fluviais dominam o sistema estuarino (Fig.II), observou-se um comportamento diferenciado entre a salinidade medida e a razão (Na+K)/Ca, não sendo observada correlação estatística significativa ($r^2=0,1408$).

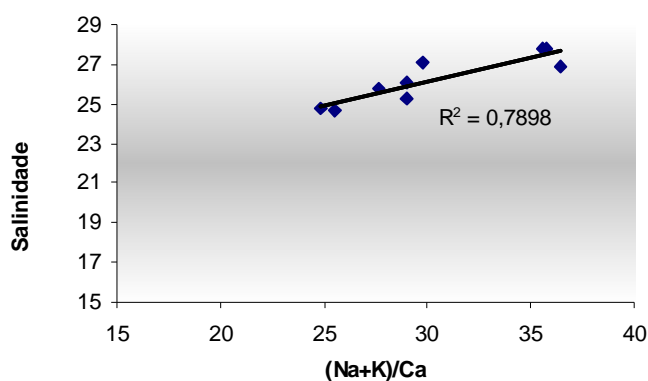


Figura I: Correlação entre salinidade e a razão (Na+K)/Ca ao longo de um ciclo de maré no Estuário do Rio Jaguaribe em período seco.

DIAS *et al.*, 2007, em estudo realizado na interface estuário superior/médio do rio Jaguaribe no mesmo período desta amostragem, observaram que em períodos de balanço hídrico negativo (estação de seca) o volume de água total observado foi de $4,5 \times 10^6 \text{ m}^3$, onde apenas 11,7% do total corresponderam à contribuição fluvial. Entretanto, durante o período de

balanço hídrico positivo (estação de chuva) o volume de água total observado foi de $8,4 \times 10^6$ m³ com 95% do total composto de águas fluviais, corroborando com os resultados obtidos neste trabalho.

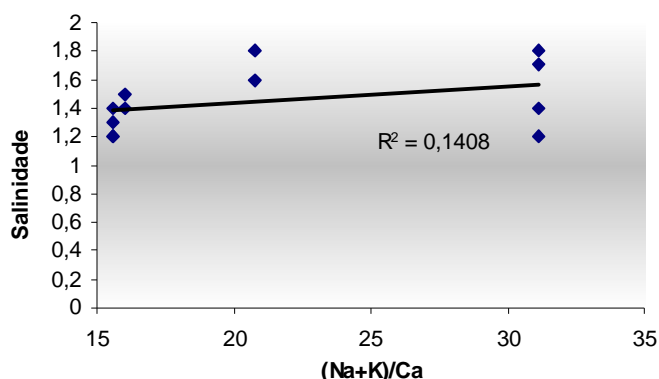


Figura II: Correlação entre salinidade e a razão (Na+K)/Ca ao longo de um ciclo de maré no Estuário do Rio Jaguaribe em período chuvoso.

Como as medidas de salinidade obtidas através da condutividade elétrica dependem diretamente das concentrações e proporções dos principais constituintes da água do mar, entre eles Na, K e Ca, observa-se uma discrepância entre os valores de salinidade medidos e os valores reais para a razão (Na+K)/Ca para o período de chuva, onde a contribuição iônica de águas fluviais pode ser bem diferenciada quando comparado a períodos de forte influência marinha.

Além disso, observa-se que a dinâmica estuarina aporta, durante toda a amostragem para o estuário, águas de salinidades similares para cada um dos períodos, mas com composição química distintas (Fig. I e II).

CONCLUSÃO

O uso de sondas para medidas de salinidade deve ser restrito as caracterizações físicas das massas d'água oceânicas e deve ser usada com restrições severas para estudo da química do mar em áreas costeiras e estuários

Esta avaliação serve como exercício prático para cursos de oceanografia e áreas afins sobre o significado químico de salinidade e suas restrições.

REFERÊNCIAS

- DIAS, F. J. S.; MARINS, R.V.; MAIA, L. P.2007. Dependência do tempo de residência da água no estuário do rio Jaguaribe (NE, Brasil), em relação à entradas de águas marinhas e a descarga de água doce.. In: **Congresso Latino Americano de Ciências do Mar**, Florianópolis. Anais do Congresso Latino Americano de Ciências do Mar, 2007. v. Único. p. 390.
- JEFFREY, H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. 1992; **Vogel: Análise Química Quantitativa**, Trad. Horácio Macedo, 5ª ed., LTC: Rio de Janeiro p. 629.
- KNUDSEN, M. H. C. 1901. **Hydrographical tables. Copenhagen**, G. E. C. Gad. (reimpresso em 1962 por G. M. Manufacturing). 63p.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. 1994; **Analytical Chemistry: An Introduction**, 6ª ed., Saunders: Chicago.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R., 1972. **A practical handbook of sea water analysis. Bulletin Fisheries Research Board of Canada**, v.167, p. 1-311. *Otawa*.
- MILLERO, F.J. 2006, **Chemical Oceanography**. Taylor e Francis 3ª edition.