

## Apêndice A - Nefelometria

### 1. Introdução

A descrição de uma massa de água não estará completa se não se fizer referência à transparência do meio, ou seja à penetração da luz. O conhecimento deste factor tem dupla importância, pois determina a intensidade da luz que penetra desde a superfície, ou seja a espessura da camada fotossintética produtiva, onde se produz a matéria viva graças à fotossíntese, e permite também obter uma aproximação da quantidade de partículas em suspensão. Esta última, com grande importância biológica (alimentação de organismos aquáticos), físico-química (adsorção de espécies químicas) e bacteriológica (suporte de bactérias).

Os métodos mais antigos baseavam-se na observação visual de uma marca ou objecto através de uma certa espessura de água (disco de Secchi). O inconveniente principal deste método *in situ* é que não fornece uma medida de transparência a um dado nível, mas integra todas as camadas de água atravessadas até ao desaparecimento do disco e depende da acuidade visual do operador. Actualmente, obtém-se medidas de turbidez mais fiáveis e objectivas usando perfiladores verticais que funcionam por transmissão ou por difusão da luz mono ou policromática.

### 2. Turbidez

A turbidez de um fluido resulta da matéria que contém, quer dissolvida quer particulada. A turbidez é uma expressão da propriedade óptica da amostra que provoca a dispersão e absorção da luz em vez da sua transmissão em linha recta através da amostra. Quando, em 1971, foi introduzido o método nefelométrico (dispersão da luz) para medição da turbidez, passou-se a usar a expressão padrão NTU (Nephelometric Turbidity Unit) em detrimento das unidades antigas JTU (Jackson, Turbidity Unit), *ppm turbidity* e *silica scale*. Assim:

$$\text{Jackson Turbidity Units (JTU)} = \text{NTU} = \text{FTU}$$

O nefelómetro mede a luz difundida a 90° (prisma) a partir de uma fonte policromática, que pode ser de vários tipos (lâmpada de mercúrio, laser, tungsténio, silício, xénon) e emitir em diferentes comprimentos de onda (400 a 800nm), tornando-os mais ou menos sensíveis a partículas com diferentes tamanhos. O detector da luz também pode ser diferente: tubo fotomultiplicador, fotodiodo de vácuo, fotodiodo de silício e fotocondutor de sulfato de cádmio. O mais comum é o fotomultiplicador que apresenta o seu pico espectral de

sensibilidade na região dos ultravioletas e azuis do espectro visível. Geralmente, para um dado detector quando a luz incidente é de pequeno comprimento de onda, o equipamento é mais sensível a pequenas partículas. Contrariamente, quando a fonte luminosa é de grandes comprimentos de onda é mais sensível a partículas relativamente maiores. Diferenças no desenho físico de um nefelómetro provocam diferenças nos valores medidos para turbidez. As medidas de nefelometria são, tal como as outras medidas físicas, influenciadas tanto pela amostra como pelo instrumento de medida. A interacção entre muitas amostras e parametrizações de diferentes instrumentos pode ser muito complexa (Vanous, 1978).

A formazina tem sido adoptada como o padrão de turbidez ideal para calibração deste tipo de instrumentos devido, à sua uniformidade e facilidade de preparação de suspensões diluídas. Esta suspensão é formada por partículas mono-dispersas que apresentam um volume geométrico de diâmetro médio de  $\approx 2.5 \mu\text{m}$  (Baker *et al.*, 2001).

### 2.1. Nefelómetro Aquatracka Mark III (Chelsea Instruments, Ltd)



Fig. 1. Nefelómetro Aquatracka III.

Este equipamento, que emite e detecta comprimentos de onda do azul escuro do espectro visível (perto dos ultravioletas), é particularmente sensível a partículas relativamente pequenas (raio menor que 440nm) que selectivamente dispersam pequenos

O nefelómetro Aquatracka Mark III (Fig.1) tem como fonte luminosa uma lâmpada de xénon. Na janela de transmissão da luz, está equipado com lentes que filtram todos os comprimentos de onda menos os da ordem dos 440nm, com largura de banda de 80nm ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ). O detector, colocado a  $90^\circ$ , é um fotodiodo sensível aos mesmos comprimentos de onda (Fig.2).

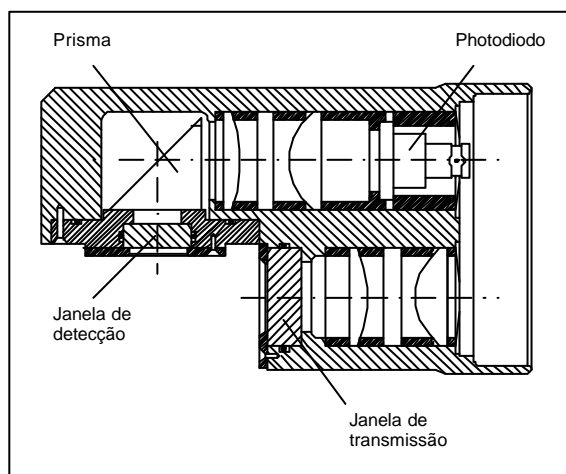


Fig.2 - Estrutura óptica (Manual Aquatracka III)

comprimentos de onda. É altamente sensível na medição de fraca turbidez com uma precisão de  $\pm 0.01$  FTU ou 4% do valor. A calibração com formazina é realizada anualmente.

### 2.1.1. Procedimentos de Calibração

A formazina é preparada a partir de duas soluções:

Solução A - obtém-se dissolvendo 5.0g de sulfato de hidrazina,  $(\text{NH})_2 \text{H}_2\text{SO}_4$ , em 400 ml de água destilada.

Solução B - obtém-se dissolvendo 50.0g de hexametileno-tetramina ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ), em 400ml de água destilada.

Misturam-se as duas soluções A e B num balão de 1 litro e ajusta-se. Esta solução deve permanecer 48 horas em repouso, ganhando uma turbidez branca. O padrão de formazina preparado deste modo tem o valor de 4000 FTU, sendo estável à temperatura ambiente por um ano.

#### a) Suspensões diluídas:

Para obter as suspensões intermédias, a suspensão inicial (4000 FTU) é mantida sobre agitação magnética para a recolha das diferentes porções por pipetagem, sendo depois diluídas com água de turbidez nula (bidestilada e filtrada).

A tabela I fornece as diluições efectuadas partir da solução a 4000FTU.

Tabela I - Preparação das soluções intermédias a partir da solução a 4000FTU

FTU	Sol.inic. (ml) /volume de água (ml)
0.25	0.125/2000
0.5	0.125/1000
1	0.125/500
2	0.125/250
3	0.375/500
4	0.200/200
5	0.250/200
6	0.375/250
8	0.400/200
10	0.500/200

Por não haver disponibilidade de pipetas com volumes tão pequenos, preparou-se uma solução intermédia com 500 FTU (25ml da solução inicial em 200 ml de água destilada) e prepararam-se igualmente as outras soluções a partir desta (Tabela II).

Tabela II - Preparação das soluções intermédias a partir da solução a 500 FTU

FTU	Sol.interm. (ml) /volume de água (ml)
0.1	0.4/2000
0.25	1.0/2000
0.5	1.0/1000
1	1.0/500
2	1.0/250
3	3.0/500
4	1.6/200
5	2.0/200
6	3.0/250
8	3.2/200
10	4.0/200

### b) Medições

Para a obtenção de resultados correctos as amostras devem estar perfeitamente homogéneas antes da medição e sem bolhas de ar.

As medições começam pela obtenção do valor em volts da água limpa filtrada (sem turbidez) que corresponderá ao zero FTU. Seguidamente cada amostra de formazina é colocada na célula de calibração do aparelho, registando-se a voltagem correspondente. Estes valores são utilizados posteriormente para a determinação da curva de calibração.

Antes de cada medição a célula de calibração, em quartzo, é cuidadosamente limpa com detergente neutro e água destilada para retirar os resíduos de formazina e impurezas. Seguidamente é colocado num recipiente com acetona pura (pro-análise), com baixa percentagem de depósito quando seca, para retirar as gotas de água, restos de gordura e ainda acelerar o processo de secagem.

Constatou-se que as medições deste aparelho são afectadas pela luz das lâmpadas fluorescentes. Assim, tem que se ter o cuidado de eliminar este tipo de interferência.

### c) Curva de calibração

O nefelómetro foi exposto a diferentes concentrações de formazina, preparada de acordo com o ponto anterior, em adição à água pura. A equação seguinte foi derivada a partir das leituras para relacionar o *output* do instrumento, em volts, com a turbidez em FTU (Manual do Mk III Aquatracka):

$$\text{turbidez(FTU)} = 0.01140 \times 10^{\text{Output (volts)}} - 0.114$$

Segundo o manual do fabricante, esta equação pode ser usada na gama dos 0-10 FTU com uma incerteza de 0.01 FTU mais 4% do valor medido. Na região dos 10-100 FTU o sinal detectado é reduzido por absorção da luz.

O valor zero foi determinado no laboratório usando água purificada por uma coluna iónica (osmose) mas é possível que se encontre água mais pura, no oceano profundo. Nestas condições, o *offset* da fórmula anterior deve ser substituído pelo antilogaritmo do output do Aquatracka encontrado na água mais pura, multiplicado pelo factor de escala.

$$10^{\text{output}} - 10^{\text{background}}$$

Onde: output = output em volts do Aquatracka

background = volts do blank (emissão de luz tapada)

Na tabela III estão as leituras de calibração do nefelómetro realizadas pelo fabricante e posteriormente no laboratório do Instituto Hidrográfico com o apoio do Eng. Manuel Marreiros. Estes valores de calibração foram aplicados aos diferentes cruzeiros realizados.

Tabela III - Leituras de calibração do nefelómetro e os cruzeiros onde foram aplicadas.

Cal. Fabricante		Cal. IH (Corvet97) Mar. 97		Cal. IH (Clima98) Jan.98		Cal. IH (OMEX II) Fev. 99	
FTU	VOLTS	FTU	VOLTS	FTU	VOLTS	FTU	VOLTS
0	1	0	0.969	0	0.978	0	0.9
0.1	1.274	-	-	-	-	0.1	1.14
-	-	0.25	1.478	0.25	1.431	0.25	1.37
0.4	1.659	0.5	1.654	0.5	1.625	0.5	1.594
1.0	1.990	1.0	1.912	1.0	1.878	1	1.838
-	-	2.0	2.19	2.0	2.146	2	2.106
-	-	3.0	2.350	3.0	2.280	-	-
4.0	2.556	4.0	2.483	4.0	2.419	-	-
-	-	5.0	2.556	5.0	2.504	5	2.476
-	-	6.0	2.630	6.0	2.580	7.5	2.652
-	-	8.0	2.761	8.0	2.697	10	2.766
10.0	2.942	10.0	2.852	10.0	2.794	-	-
-	-	-	-	-	-	15	2.935

As rectas de calibração utilizadas nos cruzeiros e as respectivas equações que relacionam o output em volts com a turbidez (FTU) estão representadas na figura 3. Estas rectas apresentam um deslocamento para a vertical, que está relacionado com o abaixamento de resolução do aparelho devido, provavelmente, ao enfraquecimento da fonte de luz e ao envelhecimento das lentes.

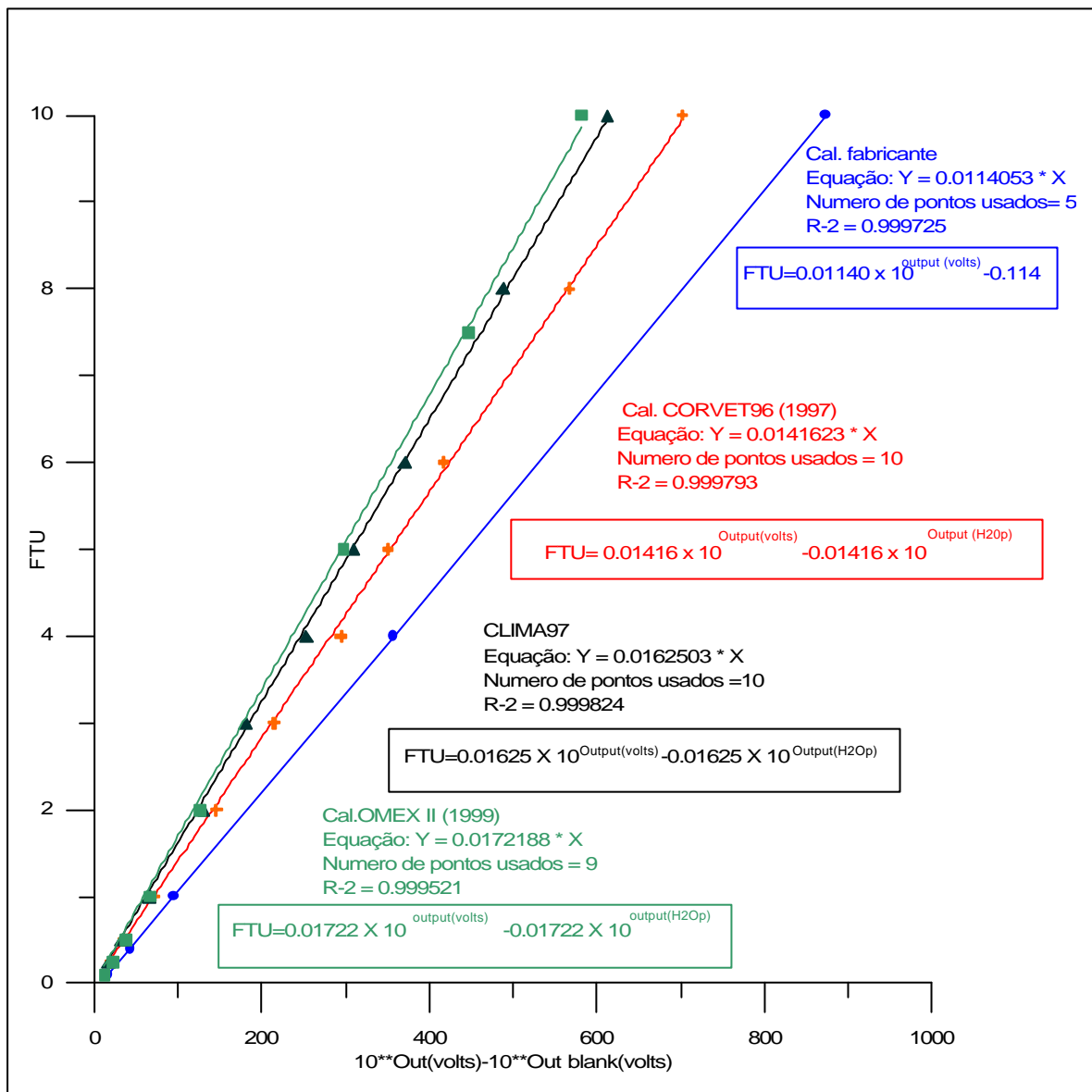


Fig. 3 - Rectas de calibração e respectivas equações, aplicadas ao nefelómetro Aquatracka Mark III.