



UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA EXTRAÍDA DO MATERIAL PARTICULADO EM
SUSPENSÃO NA DISPONIBILIDADE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA
LAGUNA MUNDAÚ, ALAGOAS**

ERISMARCK ANANIAS DA SILVA

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

2017

ERISMARCK ANANIAS DA SILVA

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA EXTRAÍDA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA DISPONIBILIDADE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA LAGUNA MUNDAÚ, ALAGOAS

Dissertação submetida à defesa no Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química Analítica, pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Orientador: Prof.º Dr. Wander Gustavo Botero

Coorientador: Prof.º Dr. Vinicius Del Colle

Maceió - AL

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

S586i Silva, Erismarck Ananias da.

Influência da matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão na disponibilidade de metais potencialmente tóxicos na laguna Mundaú-Alagoas / Erismarck Ananias da Silva. – 2017.

100 f. : il.

Orientador: Wander Gustavo Botero.

Coorientador: Vinícius Del Colle.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 90-100.

1. Matéria orgânica natural. 2. Metais potencialmente tóxicos. 3. Lagoa Mundaú. 4. Absence Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping (AGNES). I. Título.

CDU: 543.33:546.48



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1144
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **Erismarck Ananias da Silva**, intitulada: **“INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA EXTRAÍDA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA DISPONIBILIDADE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NA LAGUNA MUNDAU, ALAGOAS”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 17 de agosto de 2017, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Orientador (PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira
(UFSCAR – Via Skype)

Prof. Dr. André Gustavo Ribeiro de Mendonça
(IQB/UFAL)

Profa. Dra. Ruziene Monteiro de Almeida
(PPGQB/IQB/UFAL)

RESUMO

A laguna Mundaú faz parte do principal complexo estuarino de Alagoas, denominado Mundaú-Manguaba, contribuindo, diretamente, para o desenvolvimento socioeconômico das cidades de Maceió, Coqueiro Seco e Santa Luzia do Norte por meio do turismo, da pesca e da agropecuária. No entanto, a ocupação desordenada em seu entorno, falta de saneamento básico, lançamentos de efluentes e a entrada de agrotóxicos oriundos da atividade agropecuária intensiva causam problemas de contaminação ambiental. Verificou-se, neste trabalho, como essa contaminação alterou os parâmetros físico-químicos pH, condutividade, dureza, NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , carbono orgânico total (COT) e a concentração total dos metais Cu, Fe, Mn, Ca, Mg, Pb, Zn, Ni, Cd e Cr. Avaliou-se, também, como a matéria orgânica natural contida no material particulado em suspensão (MON-MPS) extraído da própria laguna influencia na disponibilidade dos cátions metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+} , utilizando-se da técnica eletroquímica cronopotenciométrica de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (AGNES). Os parâmetros físico-químicos foram medidos a partir de 9 pontos coletados na laguna e comparados com a resolução 357/2005 CONAMA para água salobras, sendo o pH e condutividade medidos *in situ*; a dureza por complexometria com EDTA; os íons cloreto pelo método de Mohr; os íons PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ determinados por espectrofotometria, sendo o PO_4^{3-} pelo método do azul de molibdênio, SO_4^{2-} pelo método turbidimétrico com BaCl_2 , NH_4^+ pelo método do azul de indofenol e NO_3^- pela reação de Gries. O COT foi medido por combustão catalítica com detecção de infravermelho e a concentração de metal total realizada por espectrometria de absorção atômica. A obtenção da MON-MPS se deu pela extração do material particulado em suspensão das amostras, filtrando-as em membrana de 0,45 μm de poro, para em seguida extrair a MON-MPS utilizando NaOH 0,1 mol L^{-1} como extrator. Caracterizou-se a MON-MPS por espectroscopia de UV-Vis, fluorescência molecular e COT, para obter o grau de humificação e aromaticidade. Em seguida, fez-se ensaios de titulação dos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} com a MON-MPS 0,45 mg L^{-1} COT, medindo-se por meio da AGNES os valores da capacidade de complexação (CC) e da constante de estabilidade condicional (K') nos pH 5 e 6. Os resultados da caracterização físico-química mostraram que a laguna está com valores de PO_4^{3-} , NO_3^- , COT, Fe, Zn e Pb acima do permitido pela legislação brasileira para este tipo de ecossistema. A concentração de Pb total, em especial, alcançou o valor de 1,32 mg L^{-1} , sendo que o valor máximo permitido pela resolução 357/2005 CONAMA é 0,210 mg L^{-1} . O grau de humificação da MON-MPS indicou mais grupos funcionais aromáticos do que estruturas alifáticas, sugerindo que ela é pode ser um bom agente complexante natural para metais. Os valores de K' e de CC mostram que a MON-MPS tem mais afinidade pelos cátions Pb^{2+} do que pelos Cd^{2+} , estando de acordo com outras matrizes de MON descritas na literatura. Conclui-se que há necessidade de ações de remediação e minimização do descarte indiscriminado de contaminantes na laguna para que os parâmetros físico-químicos se adequem à legislação e, que a MON-MPS da laguna Mundaú atua como um bom regulador natural para Pb^{2+} e Cd^{2+} , sendo mais efetivo para o primeiro, ajudando a diminuir a disponibilidade dos mesmos para a biota na forma de cátions livres.

Palavras-chave: Laguna Mundaú; Matéria Orgânica Natural; Metal Potencialmente Tóxico; Absence Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping (AGNES).

ABSTRACT

The Mundaú lagoon is part of the main estuary complex of Alagoas, called Mundaú-Manguaba, contributing directly to the socioeconomic development of the cities of Maceió, Coqueiro Seco and Santa Luzia do Norte through tourism, fishing and agriculture. However, the disordered occupation in its surroundings, lack of basic sanitation, effluent releases and the entry of pesticides from intensive agricultural activity cause problems of environmental contamination. In this work, it was verified how the contamination altered the physical-chemical parameters pH, conductivity, hardness, NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NH_4^+ , total organic carbon (TOC) and the Cu, Fe, Mn, Ca, Mg, Pb, Zn, Ni, Cd and Cr total metal concentration. It was also evaluated how the natural organic matter contained in the suspended particulate material (NOM-SPM) extracted from the lagoon influences the availability of the Cd^{2+} and Pb^{2+} metal cations, using the chronopotentiometric electrochemical technique of Absence Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping (AGNES). The physical-chemical parameters were measured from 9 points collected in the lagoon and compared with the resolution 357/2005 CONAMA for brackish water, with pH and conductivity measured in situ; hardness by complexometry with EDTA; chloride ions by the Mohr method; the PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ ions determined by spectrophotometry, the PO_4^{3-} by the molybdenum blue method, SO_4^{2-} by the turbidimetric method with BaCl_2 , NH_4^+ by the indophenol blue method and NO_3^- by the Gries reaction. TOC was measured by catalytic combustion with infrared detection and the total metal concentration performed by atomic absorption spectrometry. NOM-SPM was obtained by extracting the suspended particulate material from the samples, filtering them in a $0,45 \mu\text{m}$ pore membrane, and then extracting the NOM-SPM using $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH as an extractor, MON-MPS was characterized by UV-Vis spectroscopy, molecular fluorescence and TOC, to obtain the degree of humification and aromaticity. Then, titration tests of the Cd^{2+} and Pb^{2+} metals were carried out with the MON-MPS $0,45 \text{ mg L}^{-1}$ TOC, and the values of the complexation capacity (CC) and the conditional stability constant (K') at pH 5 and 6. The results of the physical-chemical characterization showed that the lagoon has values of PO_4^{3-} , NO_3^- , TOC, Fe, Zn and Pb above that allowed by Brazilian legislation for this type of ecosystem. The concentration of total Pb, in particular, reached $1,32 \text{ mg L}^{-1}$, the maximum value allowed by resolution 357/2005 CONAAM is $0,210 \text{ mg L}^{-1}$. The degree of humification of NOM-SPM indicated more aromatic functional groups than aliphatic structures, suggesting that it may be a good natural complexing agent for metals. The K' and CC values show that NOM-SPM has more affinity for Pb^{2+} cations than for Cd^{2+} , being in agreement with other NOM matrices described in the literature. It is concluded that there is a need for actions to remediation and minimize the indiscriminate disposal of contaminants in the lagoon so that the physicochemical parameters are adequate to the legislation and that NOM-SPM of the lagoon Mundaú acts as a good natural regulator for Pb^{2+} and Cd^{2+} , being more effective for the first one, helping to reduce their availability to the biota in the form of free cations.

Keywords: Mundau Lagoon; Natural Organic Matter; Potentially Toxic Metal; Absence Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping (AGNES).

AGRADECIMENTOS

Ao professor Wander Gustavo Botero pela orientação e confiança em mim depositadas para a conclusão deste trabalho. Professor, muito obrigado pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Ao professor Vinicius Del Colle por todas as lições que me ensinou ao longo da minha formação. Agradeço também pelas orientações e incentivos que me instigaram a sempre querer obter o melhor na minha carreira profissional.

Aos meus pais, Osman Morais e Vilma Ananias, que nunca me deixaram faltar nada em termos de educação, e que sempre acreditaram que o melhor caminho para ter sucesso na vida deve ser iniciado na escola. A vocês eu sou muito grato por tudo que conquistei.

À minha noiva, Andresa Maria, pelo amor, carinho, compreensão e estímulo durante toda a construção deste trabalho. Agradeço por sua constante disponibilidade em me ajudar, estando presente quando eu precisava, suas contribuições foram muito importantes para me manter firme até o fim desta pesquisa.

Aos meus sogros, Cícero Bernardino e Vera Lúcia, pela constante vontade em me ajudar a permanecer e concluir este trabalho. Graças a vocês, consegui executar várias etapas desta pesquisa em horários e dias que não seria possível sem o acolhimento em vossa casa.

Ao meu irmão Elilândio Ananias que sempre me incentivou a estudar e pelos auxílios nas horas mais precisadas.

Aos amigos da UFAL pela amizade e apoio, em especial aos meus amigos do grupo PET-Química pela eterna companhia nos momentos bons e ruins.

Aos colegas do laboratório de Ciências Ambientais do Agreste pela disponibilidade em me ajudar.

À Amanda Paulina, amiga e parceira de laboratório, com a qual compartilhei vários momentos deste metrado. Grato pelo tempo que sempre tivestes para me ajudar.

À Luciara Cavalcante, pela amizade e pelo tempo que me ajudou durante a realização dos experimentos.

À Nadjane, do laboratório de saneamento ambiental da UFAL, por ter realizado as análises de COT.

Ao programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia – PPGQB, pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

À CAPES e à UFAL pelo auxílio financeiro sem o qual minha permanência na pós-graduação seria inviável.

À comissão examinadora por ter aceitado participar da banca e pelas contribuições para a redação final deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba/AL.....	14
Figura 2 – Esquema de distribuição do logaritmo da concentração de Cd em função do pH.....	20
Figura 3 – Esquema de distribuição do logoraitimo da concentração de Pb em função do pH.....	21
Figura 4 – Modelo estrutural para as SH proposto por Simpson et al. (2002), baseado na teoria supramolecular.....	24
Figura 5 – Representação do espectro de fluorescência gerado pela metodologia proposta por Zoslhay et al., (1999).....	28
Figura 6 – Representação do espectro de fluorescência gerado pela metodologia de Milori et al., (2002).....	29
Figura 7 – Representação do espectro de fluorescência sincronizada gerado pelo método proposto por Kalbitz et al., (1999).	30
Figura 8 – Representação do perfil do sinal analítico após uma análise de SCP.....	32
Figura 9 – Perfil teórico da curva de SSCP para um ensaio contendo apenas íons Pb^{2+} , em solução de $NaNO_3$ $0,01\ mol\ L^{-1}$,.....	34
Figura 10 – Localização dos pontos amostrais na laguna Mundaú/AL.....	38
Figura 11 a e b – Imagens relativas ao momento da coleta na laguna Mundaú/AL.	40
Figura 12 – Sistema de filtração a vácuo com membrana de $0,45\ \mu m$ de poro para extrair o Material Particuldo em Suspensão.....	43
Figura 13 – Esquema para a obtenção da amostra composta do MPS.	43
Figura 14 - Sistema eletroanalítico usado nos experimentos	47
Figura 15 - Distribuição dos valores de pH obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.....	53
Figura 16 - Distribuição do nível de dureza da água determinados nos pontos amostrais da Laguna Mundaú/AL.....	54
Figura 17 - Distribuição dos valores de condutividade nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.....	56
Figura 18 – Distribuição da concentração de íons Cl^- nos pontos amostrais da Laguna Mundaú/AL.....	57
Figura 19 – Distribuição dos valores obtidos para COT nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.	58

Figura 20 – Distribuição concentração de íons SO_4^{2-} obtidos nos pontos amostrais da Laguna Mundaú/AL.	59
Figura 21 – Distribuição dos valores de PO_4^{3-} obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.	60
Figura 22 – Distribuição dos valores de NO_3^- obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.	62
Figura 23 – Distribuição dos valores de NH_4^+ obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.	63
Figura 24 - Curva de SSCP para Cd^{2+} obtida por meio de medidas no eletrodo de filme fino de mercúrio depositado no carbono vítreo.	73
Figura 25 - Curva de SSCP construída para Pb^{2+} obtida por meio de medidas no eletrodo de filme fino de mercúrio depositado no carbono vítreo.	73
Figura 26 - Curva cronopotenciométrica construída para Cd^{2+} obtida por meio de medidas no eletrodo de filme fino de mercúrio depositado no carbono vítreo..	74
Figura 27 - Curva cronopotenciométrica construída para Pb^{2+} obtida por meio de medidas no eletrodo de filme fino de mercúrio depositado no carbono vítreo.	75
Figura 28 – Distribuição da concentração de Pb^{2+} livre nas amostras de água da laguna Mundaú/AL.	78
Figura 29 – Curva típica para capacidade de complexação de MON com metal íon metal.	82
Figura 30 – Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Cd^{2+} no pH 5 determinada via AGNES.	82
Figura 31 – Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Cd^{2+} no pH 6 determinada via AGNES.	83
Figura 32 – Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Pb^{2+} no pH 5, determinada via AGNES.	83
Figura 33 – Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Pb^{2+} no pH 6, determinada via AGNES.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Localização e características dos pontos amostrais da Laguna Mundaú.	39
Tabela 2- Principais informações acerca das metodologias de Zoslney et al., 1999; Kalbitz et al., 1999 e Millori et al., 2002.....	46
Tabela 3- Comparação dos valores de pH, dureza, condutividade, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- , obtidos para a laguna Mundaú/AL, com valores divulgados na literatura brasileira	64
Tabela 4- Comparação da concentração de metais totais determinada nas amostras de água da Laguna Mundaú/AL com valores máximos permitidos pelo CONAMA 357/2005 para metais em águas salobras.	66
Tabela 5- Comparação dos valores da razão E_4/E_6 , obtidas para a MON-MPS, com outras matrizes de matéria orgânica natural.	69
Tabela 6- Resultados da caracterização para MON-MPS da laguna Mundaú/AL, obtidos pelas metodologias de Zsolnay et al. (1999); Kalbitz et al. (1999); Milori et al. (2002).....	70
Tabela 7- Valores dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos para Cd^{2+} e Pb^{2+} pela técnica AGNES.	75
Tabela 8- Valores médios de K' obtidos via AGNES por titulação de Cd^{2+} nos pH 5 e 6..	79
Tabela 9- Valores médios K' obtidos via AGNES, por titulação de Pb^{2+} nos pH 5 e 6..	80
Tabela 10- Capacidade de complexação da MON-MPS para Cd^{2+} e Pb^{2+} e comparação com valores de diferentes matrizes descritos na literatura.	85

LISTA DE ABREVIATURAS

AGNES	<i>Absence of Gradient and Nernstian Equilibrium Stripping</i>
BNDO	Banco Nacional de Dados Oceanográficos
CELMM	Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
E_d	Potencial de deposição
$E_{1/2}$	Potencial de meia-onda
I_s	Corrente de redissolução
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MON	Matéria Orgânica Natural
MON-MPS	Matéria Orgânica Natural extraída de Material Particulado em Suspensão
MOPS	3-[N-morfolino]propano-ácido sulfônico
MPS	Material Particulado em Suspensão
SCP	<i>Stripping Chronopotentiometry</i>
SH	Substâncias Húmicas
SSCP	<i>Scanned Stripping Chronopotentiometry</i>
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1. Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba - CELMM	14
2.2. Laguna Mundaú	14
2.3. Impactos ambientais na laguna Mundaú.....	15
2.4. Contaminação por espécies potencialmente tóxicas	16
2.5. Metais potencialmente no ambiente aquático	18
2.6. Cádmio.....	19
2.7. Chumbo	21
2.8. Matéria Orgânica Natural e Material Particulado em Suspensão.....	22
2.9. Técnicas de caracterização da matéria orgânica natural	24
2.9.1. Espectroscopia de absorção da radiação na região do UV-Vis	25
2.9.2. Espectroscopia de fluorescência	27
2.10. Estudo de interação da MON com metais potencialmente tóxico	30
2.10.1. Cronopotenciometria de redissolução – SCP	31
2.10.2. Cronopotenciometria de redissolução com varredura de potencial (SSCP).....	33
2.10.3. Cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes – AGNES	35
3 OBJETIVOS	37
3.1. Geral	37
3.2. Específicos.....	37
4. METODOLOGIA.....	38
4.1. Reagentes, soluções e limpezas de vidrarias	38
4.2 Amostragem.....	38
4.3. Caracterização físico-química das amostras de água da Laguna Mundaú.....	40
4.4. Extração do material particulado em suspensão (MPS)	42
4.5. Extração da matéria orgânica natural presente no material particulado em suspensão (MON-MPS)	44
4.6. Caracterização da MON-MPS.....	44
4.7. Experimentos de interação da MON-MPS com metais	46
4.7.1 Soluções de trabalho	46
4.7.2. Sistema eletroquímico	47
4.7.3. Preparação do eletrodo de trabalho.....	48
4.7.4. Otimização dos parâmetros eletroquímicos E_d e t_d para a AGNES.....	48

4.7.5. Limite de detecção e quantificação da AGNES	49
4.7.6. Determinação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras da água da Laguna Mundaú via AGNES.....	50
4.7.7. Definição das condições para a capacidade de complexação e constante estabilidade condicional.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. Características físico-químicas das águas superficiais da Laguna Mundaú ...	52
5.2. Concentrações de metais nas amostras de água da laguna Mundaú.....	65
5.3. Caracterização da MON-MPS extraída da laguna Mundaú	68
5.4. Estudo de interação entre Cd^{2+} e Pb^{2+} com a MON-MPS da laguna Mundaú	71
5.4.1. Otimização da técnica AGNES	72
5.4.2. Limite de detecção e quantificação da AGNES	75
5.4.3. Determinação da concentração Cd^{2+} e Pb^{2+} livres nas amostras de água da laguna Mundaú In Natura e em pH 1	76
5.4.4. Interação da MON-MPS com Cd^{2+} e Pb^{2+}	78
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
7. PERSPECTIVAS.....	89
REFERÊNCIAS.....	90

1. INTRODUÇÃO

A laguna Mundaú é um dos ecossistemas mais importante do Estado de Alagoas, destacando-se pela extensão territorial, proximidade da capital Maceió, número de pessoas envolvidas em atividades como a pesca, a agricultura e o turismo e por sua diversidade de ecossistemas costeiros como estuários e manguezais.

No entanto, os problemas ambientais advindos das mais diversas atividades antrópicas como industrialização, urbanização, esgotos, efluentes domésticos e industriais, nas proximidades da laguna, têm aumentado o fluxo energético e de contaminantes tóxicos que afetam os equilíbrios químicos, físicos e biológicos prejudicando a qualidade das águas desse ambiente.

Dentre os contaminantes mais abundantes determinados nesse sistema, destacam-se os íons nitrato, sulfato, fosfato e amônio que fomentam problemas como elevação do pH, diminuição da demanda de oxigênio dissolvido e a eutrofização. Os metais potencialmente tóxicos como o chumbo, são um problema real também, por não apresentarem função no organismo e serem nocivo mesmo em nível traço.

A disponibilidade do metal, na sua forma de cátion livre uma das mais tóxicas, depende da sua interação com os ligantes orgânicos ou inorgânicos presentes nos sistemas aquáticos, pois os complexos formados podem reter o metal. Logo, um conhecimento detalhado dessas interações é pré-condição essencial para qualquer estudo de toxicidade, acumulação e disponibilidade dos metais potencialmente tóxicos no ambiente.

O ligante orgânico que mais influencia na dinâmica dos metais é a matéria orgânica natural (MON), amplamente distribuída nos sistemas aquáticos do mundo. A MON é formada por longas cadeias carbônicas substituídas por grupos funcionais oxigenados, nitrogenados e enxofre capazes de complexar os metais, evitando que eles fiquem livres no meio. Assim, o conhecimento da natureza das interações da MON com os metais em estudos ambientais é fundamental para entender como estes contaminantes se comportarão.

Nos últimos anos, as técnicas eletroanalíticas têm se destacado nos estudos de interação metal-ligante, em especial a cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (Absence of gradients and Nernstian equilibrium stripping, AGNES), por ser capaz de obter informações químicas do metal livre em baixos limites de detecção, por praticamente não apresentar interferências da

adsorção orgânica na superfície do eletrodo e pelo seu sinal analítico ser diretamente proporcional a concentração de metal livre da amostra.

Assim, este trabalho avaliou as características físico-químicas das águas da laguna Mundaú, e caracterizou a matéria orgânica presente no material particulado da laguna, buscando compreender o papel da matéria orgânica na complexação de metais potencialmente tóxicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) e sua influência na disponibilidade desses contaminantes para o ambiente.

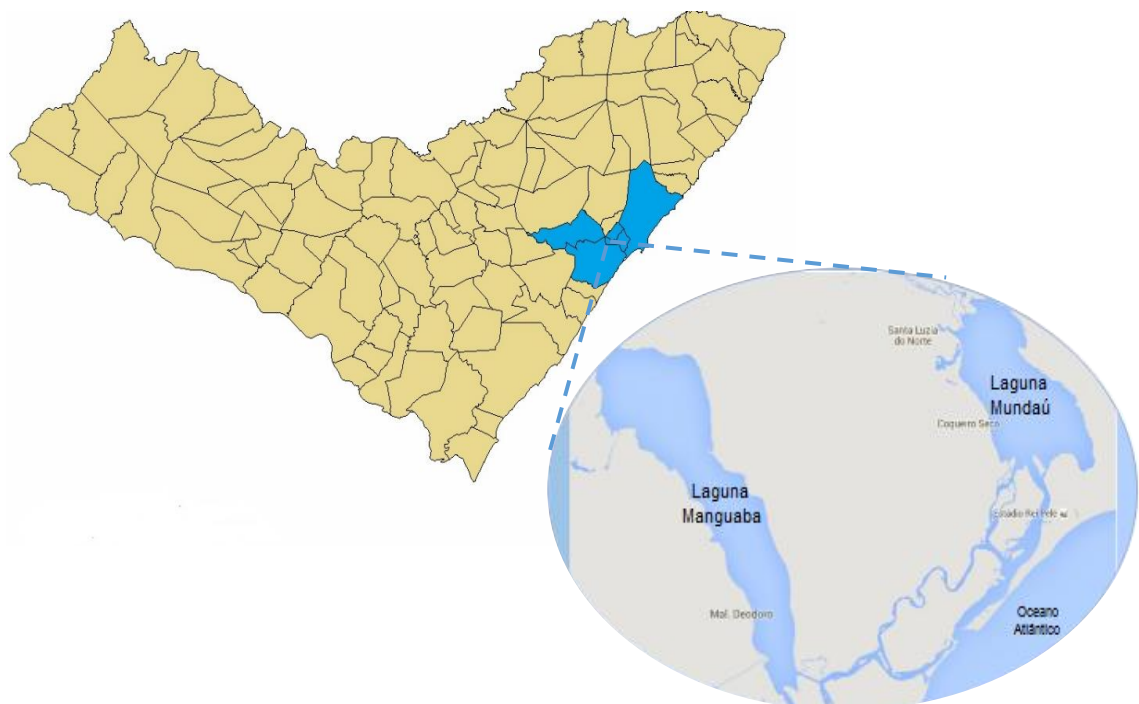
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. *Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba - CELMM*

O complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), situado no litoral médio do estado de Alagoas (Brasil), é formado pelas lagoas Mundaú e Manguaba e uma zona de canais que conecta as lagoas, com desague no oceano Atlântico. Localiza-se em uma região de clima tropical com as estações seca (setembro a março) e chuvosa (abril a agosto) bem definidas e abrange as cidades de Maceió, Santa Luzia do Norte, Coqueiro Seco e Marechal Deodoro, destacado na Figura 1 (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2006; LIMA, 2012).

O CELMM representa um dos ecossistemas mais significativo do estado de Alagoas, dada sua vasta biodiversidade, abrangência territorial e beleza, contribuindo para renda local por meio da pesca e do turismo, além do uso de suas águas na agricultura e pecuária (TAMANO et al., 2015).

Figura 1– Localização do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba/AL.



Fonte: Adaptado de Araújo e Calado (2008).

2.2. *Laguna Mundaú*

Popularmente chamada de lagoa, a laguna mundaú tem características mais de laguna uma vez que são ecossistemas que sofrem influência permanente de águas

do mar (geralmente por canais) e de rios, deixando-as com características de água salobra (MELO, 2010; TORRES, 2004).

A laguna Mundaú possui cerca de 27 km² de extensão e profundidade que varia de 2 a 7 metros, tendo como principal afluente o rio Mundaú. As marés são semi-diurnas com amplitude média de aproximadamente 1,44 m, e a renovação das águas da laguna com as águas marinhas ocorrem em um ciclo de 2 semanas favorecendo a troca a renovação de nutrientes para a fauna da laguna (LIMA, 2012).

No entorno da laguna há dois tipos de vegetação: restinga (típicas de águas marinhas) e manguezal (típicas de águas estuarinas) e sua fauna conta com uma variedade de peixes, camarões, caranguejos, siris e moluscos, para este último o principal representante é o sururu (*M. falcata*) que é largamente difundido no comércio local (MELO, 2010).

A salinidade é o fator abiótico mais importante, por atuar como regulador da distribuição e abundância de peixes e macrocrustáceos (SILVA; SILVA; SOUZA, 2008), este fato deve estar relacionado a variação da salinidade ao longo da laguna que acaba criando micro-habitats propícios à sobrevivência daqueles organismos (TEIXEIRA; SÁ, 1998).

Em termos políticos-administrativos a laguna Mundaú abrange três municípios: Maceió, Santa Luzia do Norte e Coqueiro Seco, que dependem direta e indiretamente da laguna para movimentar sua economia, através da pesca, agroindústrias (principalmente no cultivo de coco e cana de açúcar), indústrias cloro-químicas (representada pela Braskem), atividades portuárias e o turismo (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2006).

Marques (1991) classifica a laguna Mundaú como um ecossistema multiestressado, pois além da complexidade natural do sistema que causa impactos (ou estresse) há, também, o estresse de origem antropogênica que acaba por prejudicar a qualidade do sistema aquático.

2.3. Impactos ambientais na laguna Mundaú

A laguna Mundaú vem sofrendo um processo de degradação ambiental histórico, que se intensificou com o passar dos anos, sobretudo na região próxima à cidade de Maceió, como aponta Melo (2010) em sua revisão sobre os assentamentos humanos as margens dessa laguna.

Um fato marcante das ações antrópicas foi o que ocorreu nos dias 2 de novembro de 1999 e 15 de fevereiro de 2000, nas lagunas Manguaba e Mundaú respectivamente, quando houve a mortandade de toneladas de peixes, causada pelo revolvimento de grandes quantidades de nutrientes no fundo das lagunas, devido a ação de intensas chuvas, que propiciou a proliferação de algas e micro-organismos que consumiram grande quantidade de oxigênio disponível aos peixes (TORRES, 2004). Este fato levou o governo do estado de Alagoas estabelecer estado de emergência por 90 dias por meio do decreto n.º 38.339 de 11 de abril de 2000.

Em 2006, a Agência Nacional das Águas apontou diversos fatores que continuavam prejudicando a qualidade da laguna Mundaú, foram eles: lançamento de esgotos domésticos e resíduos industriais sem tratamento prévio; deficiência na coleta e disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos; assoreamento e ocorrência de cheias; contaminação do solo e do lençol freático; fragilidade institucional do setor de recursos hídricos, entre outros (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2006).

Nas últimas décadas várias pesquisas científicas foram realizadas na laguna Mundaú e as principais consequências ambientais apontadas por elas foram: assoreamento e eutrofização (MELO-MAGALHÃES *et al.*, 2009), mortandade e desaparecimento da fauna e flora (ARAÚJO; CALADO, 2008), contaminação por agentes orgânicos sintéticos (ARAÚJO; COSTA; CORREIA, 2011) e contaminação por contaminantes inorgânicos como os metais potencialmente tóxicos (HIGINO *et al.*, 2012; LIMA, 2012).

2.4. Contaminação por espécies potencialmente tóxicas

Em todos ambientes aquáticos são encontradas espécies químicas essenciais ou não para os organismos vivos que ali residem. As espécies essenciais participam de funções biológicas vitais, no entanto, até mesmo essas espécies apresentam potencial tóxico a determinados organismos, quando em condições apropriadas para tal, como concentração, forma química ou associadas a outras espécies (GONÇALVES *et al.*, 2015).

O aumento na concentração de contaminantes tóxicos em ambientes aquáticos, como as lagunas, deve-se, principalmente, as suas localizações estratégicas, do ponto de vista do desenvolvimento socioeconômico, que atrai para seu entorno atividades artesanais, pecuárias, agrícolas e industriais, que direta ou indiretamente,

acabam por destinar seus rejeitos tóxicos no leito desses sistemas (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2006).

O lançamento desses contaminantes no ambiente aquático é uma preocupação de saúde pública, uma vez que são potencialmente tóxicos mesmo em baixas concentrações, possuem rápida propagação e abrangência (LAUS, 2011; LIMA, 2012).

No Brasil, os órgãos federais responsáveis para discutir e deliberar questões ambientais são o Ministério do Meio Ambiente – MMA, e o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que estabelecem os parâmetros físico, químicos e biológicos aceitáveis para manter a qualidade da vida nesses sistemas ambientais (BRASIL, 2005).

O pH é um parâmetro físico-químico para avaliar a qualidade das águas naturais, uma vez que influencia na composição de espécies químicas, disponibilidade de nutrientes e toxicidade de elementos potencialmente tóxicos (MOURA, 2007).

Águas naturais geralmente apresentam pH no intervalo de 4 a 9, com tendência para valores alcalinos, devido à grande presença de carbonatos, bicarbonatos, metais alcalinos e alcalinos terrosos (LIMA, 2012). Alterações bruscas nos valores de pH em um sistema aquático resultam em efeitos degradantes para as espécies vivas do sistema, uma vez que seus organismos estão adaptados a condições de pH bem definidas (MOURA, 2007).

Variações nos valores de pH em um sistema aquático podem estar associadas a causas naturais como dissolução de rochas e fotossíntese, assim como a causas antropogênicas como despejos de efluentes domésticos e industriais (BRASIL, 2014). A entrada de efluentes em águas naturais acarretam no decréscimo do valor de pH, principalmente aqueles efluentes ricos em matéria orgânica que ao se decompor produz o gás dióxido de carbono (CO_2) que reage com a água produzindo ácido carbônico (H_2CO_3), e conseqüentemente leva o pH a valores baixos (MOURA, 2007).

O fósforo é outro parâmetro químico para avaliar a qualidade das águas, estando associado ao desenvolvimento de algas e plantas. Encontra-se no ambiente nas formas de ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico, originando-se naturalmente da dissolução de compostos do solo e decomposição da matéria orgânica, e artificialmente é encontrado em efluentes domésticos e industriais como detergentes e fertilizantes (KLEIN; AGNE, 2012).

Quando em excesso, o fósforo pode provocar a eutrofização, que é o crescimento demasiado de algas e plantas, resultando no consumo excessivo de oxigênio dissolvido na água, prejudicando a respiração dos demais organismos do ambiente, levando-os à morte (MOURA, 2007).

Segundo o CONAMA, o valor máximo permitido de fósforo total em águas salobras para fins de pesca e agricultura, como a laguna Mundaú, é de $0,186 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005), acima desse valor o uso da água é inapropriado.

Substâncias nitrogenadas, como os íons nitrato e amônio são, frequentemente, utilizados como indicadores da qualidade de águas naturais, principalmente por estarem associados, assim como o fósforo, a eutrofização e a processos celulares fundamentais nos organismos vivos (ALABURDA; NISHIHARA, 1998).

Íons nitrato são a principal forma de nitrogênio encontrada em águas naturais e é produzido no sistema aquático pela decomposição da matéria orgânica nitrogenada. Estes íons estão associados, principalmente a aportes de esgotos domésticos (MOURA, 2007).

A amônia (NH_3), outro composto nitrogenado presente em águas naturais, é encontrada naturalmente em baixas concentrações nos corpos aquáticos, tendo sua concentração elevada devido ao despejo de esgotos domésticos e efluentes industriais, resultado da hidrólise da ureia e da degradação biológica de aminoácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados (ALABURDA; NISHIHARA, 1998; REIS; MENDONÇA, 2009).

No meio aquoso a amônia (NH_3) encontra-se em equilíbrio químico com a forma ionizada (NH_4^+) (íon amônio), a espécie ionizada contém certa toxicidade, porém a forma não ionizada é a mais tóxica. O equilíbrio químico entre essas formas depende do pH do meio, sendo que em elevados valores de pH o equilíbrio desloca-se no sentido da formação da espécie não-ionizada (REIS; MENDONÇA, 2009).

Uma outra classe de contaminantes presentes no ambiente aquático e bastante discutida na literatura é a dos metais potencialmente tóxicos, devido ao seu potencial tóxico elevado.

2.5. Metais potencialmente no ambiente aquático

Dentre os principais poluentes dos ecossistemas aquáticos, os metais potencialmente tóxicos se destacam por não serem biodegradáveis e possuírem atividade tóxica mesmo em níveis traço (LAUS, 2011). As principais vias de aporte

dessas espécies são classificadas pontuais como efluentes urbanos e industriais, e não pontuais como aquelas da atmosfera e lixiviação (LIMA; SANTOS, 2012).

Algumas espécies metálicas são essenciais à vida em pequenas quantidades, no entanto, o aumento na concentração dessas espécies podem comprometer a qualidade das águas e ocasionar danos à saúde (NASCIMENTO et al., 2015). Das espécies metálicas compreendidas como essenciais, por serem consideradas micronutrientes, pode-se citar os metais Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Zn e Cr, este último na forma de Cr^{3+} , por atuarem em processos fundamentais nos organismos vivos principalmente em reações enzimáticas (LIMA, 2012).

Outros metais que ocorrem frequentemente no ambiente aquático, são Al, As, Ba, Be, Cd e Pb, que no organismo podem causar alterações nas estruturas das células, enzimas e substituírem metais cofatores de atividades enzimáticas, podendo causar distúrbios e até a morte (LIMA, 2012).

Dentre os metais potencialmente tóxicos mais preocupantes, o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd) se destacam por não exercerem nenhuma função dentro dos organismos vivos e por sua acumulação causar graves doenças, sobretudo a mamíferos, incluindo danos aos rins, fígado, sistema vascular, aumento da pressão arterial e distúrbios metabólicos (TAMANO et al., 2015). Esses metais são utilizados pelos mais diversos ramos industriais, e, por entrarem no ambiente aquático por meio dos resíduos gerados dessas atividades, necessita-se de um estudo mais detalhado de seus comportamentos nesses ambientes.

2.6. Cádmio

Cádmio (Cd) é um metal relativamente raro no estado puro, ocorrendo no ambiente natural geralmente associado a minérios de zinco e, em menor grau, com minérios de chumbo e cobre. É altamente tóxico para plantas e animais, sendo encontrado no ar, no solo e na água. Em água doce esse metal geralmente está em níveis abaixo de $1\mu\text{g L}^{-1}$, mas essa concentração pode aumentar dependendo das perturbações do meio, como alteração no pH (WORDBANK GROUP, 1998).

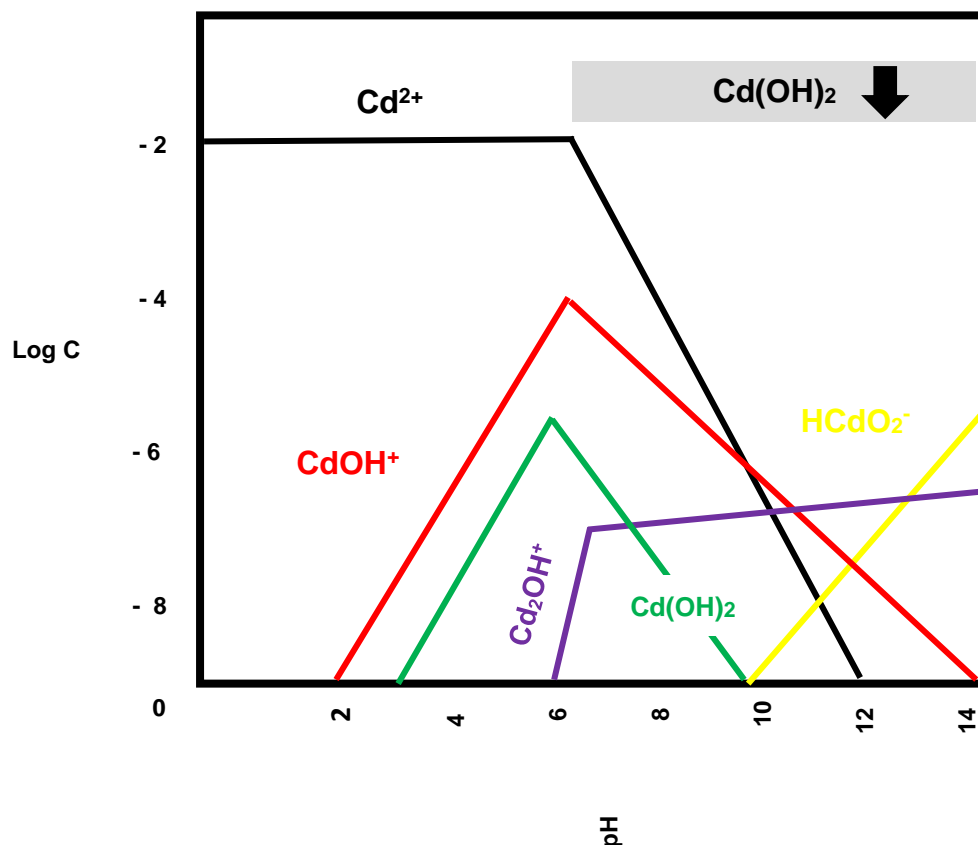
O cádmio pode ser emitido para o ambiente por meio de fontes naturais, como atividades vulcânicas, e por ações antrópicas. A via antropogênica está ligada a metalurgia, incineração de resíduos, produção e descartes de baterias de níquel-cádmio, pigmentos, litografia, e aplicações agrícolas. A entrada de cádmio na cadeia

alimentar se dá pela captação e bioacumulação desse metal nas plantas e microrganismos (SANTOS, O., 2014).

Além de não ser um elemento essencial, esse metal pode interagir com proteínas e no corpo humano se acumular nos pulmões, fígado, rins e tecido testicular, causando distúrbios sensoriais, hemólise, hipertensão e ainda pode ser carcinogênico (LAUS, 2011).

A resolução 357 do CONAMA de 17 de março de 2005, regulariza os níveis de cádmio em águas salobras no Brasil, estipulando o valor máximo permitido para $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). O comportamento do Cd em função do pH é apresentado na Figura 2.

Figura 2– Esquema de distribuição do logaritmo da concentração (Log C) em função do pH.



Fonte: Adaptado de SANTOS, O., 2014.

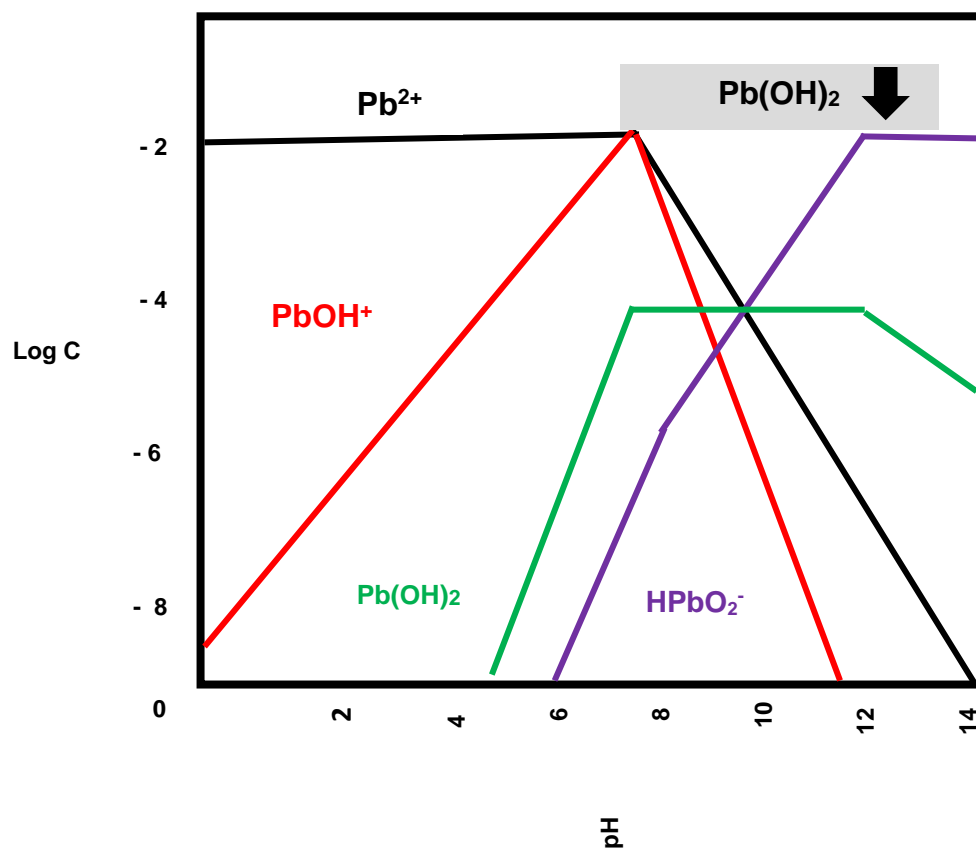
O metal permanece como cátion livre em valores de $\text{pH} < 6$, e à medida que o pH aumenta, hidróxidos de cádmio são formados e a espécie Cd(OH)_2 , que é pouco solúvel, forma um precipitado aproximadamente em $\text{pH} 8$.

2.7. Chumbo

O chumbo (Pb) é abundante na crosta terrestre, geralmente encontrado na forma de sulfeto de chumbo (QUITERO et al., 2006). É um dos contaminantes mais comuns do ambiente, vindo das emissões vulcânicas e intemperismo das rochas, além da intensa exploração antropogênica nos mais diversos setores industriais (BOTELHO et al., 2002).

A ingestão de chumbo afeta praticamente todos os órgãos e sistemas do corpo humano, primeiramente acumulando-se em tecidos moles, depois ossos, causando danos crônicos aos rins, fígado, sistema reprodutivo, sistema nervoso central e periférico, e inibição da síntese de hemoglobina (TEIXEIRA et al., 2004). A Figura 3 mostra a distribuição das espécies de Pb em função do pH.

Figura 3– Esquema de distribuição do logaritmo da concentração (Log C) de Pb em função do pH.



Fonte: Adaptado de SANTOS, O., 2014.

De acordo com a Figura 3, o cádmio estará como cátion livre (Pb²⁺) até o pH 8, ponto em que forma o precipitado Pb(OH)₂. Há formação de quantidades crescentes de hidróxidos solúveis com o aumento do pH (sendo as maiores concentrações desses hidróxidos em pH > 6),

O pH é um dos reguladores da distribuição dos possíveis compostos de chumbo e cádmio no ambiente aquático; outros fatores que também influenciam nessa distribuição, são a força iônica, dureza, sedimentos, nanopartículas, microrganismos e, dois dos principais componentes do ambiente aquático: o material particulado em suspensão (MPS) e matéria orgânica natural (DOMINGOS et al., 2014).

2.8. Matéria Orgânica Natural e Material Particulado em Suspensão

A interação dos contaminantes presentes no ambiente aquático com a Matéria Orgânica Natural tem sido amplamente estudado (BEZERRA; TAKYAMA; BEZERRA, 2009; BOTELHO et al., 2002; DIÉGUEZ et al., 2013; GUNDERSEN; KIKUCHI et al., 2017; LOUIS et al., 2008; STEINNES, 2003; ROSA et al., 2007). A matéria orgânica presente nesses sistemas, influencia diretamente na disponibilidade, acúmulo e transporte de contaminantes nesses ecossistemas. Não só a matéria orgânica dissolvida apresenta essa finalidade, como o sedimento e o material particulado em suspensão são também responsáveis por esses fatores.

O material particulado em suspensão (MPS) é amplamente difundido nos sistemas aquáticos naturais do mundo (VIERS et al., 2009), e é comumente descrito como um agregado heterogêneo de fase mineral, biológica e orgânica (LARTIGES et al., 2000; LE MEEUR, 2016). Operacionalmente, o MPS é definido como todo material que ficar retido, durante uma filtração, em uma membrana de 0,45 µm de diâmetro de poro (BOTELHO et al., 2002).

O MPS apresenta reatividade alta com contaminantes orgânicos e metais tóxicos, devido a sua larga distribuição de área superficial e do grande número de constituintes químicos, fazendo desses materiais controladores da disponibilidade e das espécies química dos vários elementos (LE MEEUR, 2016).

A composição química do material particulado é influenciada por fatores físico-químicos, hidrológicos, hidrodinâmicos e antrópicos do meio em que está inserido (LARTIGES et al., 2000; VIERS et al., 2009). Essa composição influencia diretamente no modo de interação dessas substâncias com os metais ou substâncias orgânicas, pois podem interagir tanto com a porção mineral (óxidos e argilas) e quanto com a porção orgânica presente no MPS (BOTELHO, et al., 2002; LE MEEUR et al., 2016).

O principal constituinte orgânico do MPS é a matéria orgânica natural (MON) (VIERS et al., 2009). De acordo com valores experimentais, a MON é constituída por vários compostos orgânicos, sendo que 20 a 30 % são proteínas, peptídeos,

polissacarídeos; e entre 70 a 80% por compostos refratários denominados substâncias húmicas (SH) (AZEVEDO; NOZAKI, 2008).

As SH são misturas heterogêneas de polieletrólitos que possuem composição, estrutura, grupos funcionais e massa molar variada, diferindo de outras classes de compostos naturais devido a sua estrutura química indefinida (ARAÚJO et al., 2002; OLIVEIRA, 2007; STEHLICKOVA et al., 2009). Essas substâncias são constituídas, em maior ou menor grau, de diferentes estruturas aromáticas e alifáticas, ricas principalmente de grupos oxigenados, estando presente também grupos nitrogenados e grupos com enxofre, em menor grau (OLIVEIRA, 2007).

Vários modelos já foram propostos na tentativa de elucidar a estrutura das SH (BURDON, 2001; CLAPP; HAYES, 1999; HAYES; CLAPP, 2001; KONOVA, 1966; PICCOLO, 2001), no entanto, ainda não é possível explicar totalmente a composição química, estrutura, forma e tamanho das SH.

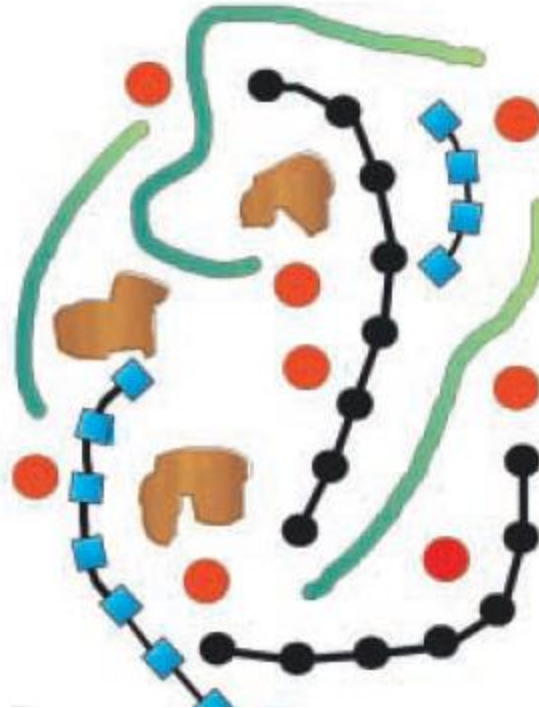
Atualmente, o modelo teórico explicativo mais aceito pela comunidade científica para a estrutura da SH é o modelo supramolecular, tendo início com a ideia de Wershaw (1993) propondo que as SH seriam agregados de moléculas mantidas por ligações de hidrogênio e interações apolares e, mais tarde, teorizada por Piccolo (2001, 2002).

A teoria supramolecular explica que a SH é formada por pequenas moléculas heterogêneas (polissacarídeos, polipeptídios e moléculas com cadeias alifáticas), organizadas de forma supramolecular, ou seja, orientadas pelas forças intermoleculares que possibilita um agrupamento de uma quantidade enorme de pequenas moléculas, explicando, assim, o grande tamanho e peso molecular, assim como a variedade de funções orgânicas (PICCOLO, 2001; SIMPSON, 2002).

Vale ressaltar que além das forças intermoleculares, a conformação estrutural das SH, pela teoria supramolecular, também é influenciada pelo pH e a força iônica do meio que alteram os sítios ácidos e básicos, variando as ligações de hidrogênio e as repulsões eletrostáticas (PICCOLO, 2002).

Com base na teoria supramolecular e em vários resultados experimentais obtidos pela ressonância magnética nuclear multidimensional, Simpson et al. (2002), propuseram um modelo estrutural para as SH (Figura 4), ressaltando a ideia que as SH são um conjunto de agregados de pequenas moléculas unidas por interações intermoleculares.

Figura 4– Modelo estrutural para as SH proposto por Simpson et al. (2002), baseado na teoria supramolecular. As esferas em vermelho representam cátions metálicos, as unidades em preto são polissacarídeos, as unidades em azul são polipeptídios, as unidades em verde são cadeias alifáticas e as unidades em marrom são compostos são fragmentos aromáticos da lignina.



Fonte: SIMPSON et al. (2002).

Todas as características apresentadas atribuem à matéria orgânica natural, presente no material particulado em suspensão, um papel importante na reatividade, disponibilidade, transporte e acúmulo de espécies potencialmente tóxicas, principalmente no solo e em águas naturais, caracterizando-a como um regulador natural para esses elementos (AZEVEDO; NOZAKI, 2008; PARAT et al., 2011).

2.9. Técnicas de caracterização da matéria orgânica natural

A caracterização da MON é uma etapa muito importante nos estudos de interação dessas substâncias com contaminantes potencialmente tóxicos, tendo em vista que é essa etapa permitirá inferir sobre o grau de condensação da estrutura, assim como avaliar sobre os principais grupos funcionais, que ajudará no entendimento da atividade reacional dessas substâncias (SANTOS, C., 2014).

Por se tratar de uma substância altamente complexa (em tamanho molecular e grupos funcionais), tem-se empregado vários métodos químicos, físicos e

espectroscópicos para determinar sua composição e estrutura geral (OLIVEIRA, 2007).

Nesse sentido, as técnicas espectroscópicas como as de absorção de luz na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) e as técnicas de fluorescência têm sido aplicadas nas últimas décadas para caracterizar, diferenciar e classificar a matéria orgânica extraída de solos, águas e sedimentos (AZEVEDO; NOZAKI, 2008; BOTERO, 2010; BOTERO et al., 2014; MILORI et al., 2002;

A utilização dessas técnicas se justifica pelo fato da parte húmica da matéria orgânica conter grupos funcionais que absorvem ou emitem luz, os chamados cromóforos, em comprimentos de ondas específicos, além de serem técnicas de baixo custo, fácil uso e respostas rápidas (NARIMOTO, 2006).

Os principais parâmetros avaliados com a aplicação das técnicas espectroscópicas são: o grau de aromaticidade e condensação estrutural que dá inferências sobre a complexidade estrutural; e o grau de humificação que está relacionado com a capacidade refratária da MON, ou seja, mede o quanto ela já foi degradada até seu estágio atual (a chamada humificação), sendo esta característica geralmente associada a concentração de C carboxílico, C alquil e C aromático (NARIMOTO, 2006).

Assim, torna-se importante conhecer os princípios que regem essas técnicas para poder interpretar os dados obtidos associando-os com as características químicas e estruturais dessa supramolécula. Essa discussão será realizada nos tópicos seguintes.

2.9.1. Espectroscopia de absorção da radiação na região do UV-Vis

A análise via espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi introduzida nos anos de 1930, sendo um marco fundamental na Química Analítica. Essa análise é não-destrutiva e tem capacidade de medir um grande número de amostras em um tempo reduzido. Apesar dessa técnica não ser mais usada como principal método de análise estrutural, ainda serve para avaliar uma série de fatores importantes, tais como grau de humificação, capacidade de complexação, constantes de dissociação entre outros (CANELLAS; SANTOS, 2005).

As propriedades óticas da matéria orgânica permitiram o uso da técnica de espectroscopia no UV-Vis, assim essa técnica pôde ser usada para discriminar tamanho molecular, grau de condensação e grau de aromaticidade dessas

substâncias. Independente da origem da matéria orgânica natural, os espectros de UV-Vis são bastante similares devido à presença das ligações π , das conjugações e da distribuição característica de grupos que se assemelham (CANELLAS; SANTOS, 2005).

A absorção de radiação na região do visível (400 - 800 nm) e do ultravioleta (200 - 400 nm) é restrita a um número limitado de grupos funcionais, chamados cromóforos (NARIMOTO, 2006). Os cromóforos estão presentes na matéria orgânica geralmente na forma de anéis aromáticos diferentemente substituídos com vários tipos de grupos funcionais, tais como fenóis, ácidos carboxílicos e cadeias alifáticas, e muitas dessas funções orgânicas são relacionados pela coloração da MON e sua capacidade complexante (SANTOS, C., 2014).

Os elétrons dos cromóforos podem ser promovidos a níveis energéticos mais elevados através da absorção de energia, como a gerada pela emissão radiação na região do UV-Vis, e ao retornarem para o nível de energia inicial eles liberam a energia absorvida, principalmente na forma de luz. Como esse processo de absorção (ou absorvância) e emissão por parte do elétron é quantizado, ou seja, em valores de energia fixo, assim é possível obter espectros característicos dos cromóforos (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Na literatura, são utilizados vários valores de energia em diversos comprimentos de onda específicos para identificar os principais grupos funcionais presentes na matéria orgânica, sendo muito utilizada as razões entre duas absorvâncias para determinar para inferir sobre as características químicas e estruturais dessas substâncias (BOTERO et al., 2014; BOTERO, 2010; NARIMOTO, 2006; SANTOS, C., 2014; SANTOS, O., 2014;).

A razão entre as absorvâncias nos comprimentos de onda 465 nm e 665 nm, chamada razão E_4/E_6 , é comumente utilizada em estudos de caracterização da MON (CANELLAS; SANTOS, 2005). A razão E_4/E_6 está relacionada ao grau de condensação aromática da MON, sendo que valores menores que 4 indicam alto grau de condensação aromática e valores maiores que 4 caracterizam a presença de um número maior de estruturas alifáticas (BOTERO et al., 2014; SANTOS, O., 2014). Canellas e Santos (2005) apontam, que quanto maior o grau de evolução da matéria orgânica humificada, maior o número de unidades aromáticas presentes.

A espectroscopia de absorção no UV-Vis fornece informações gerais sobre a estrutura da MON, ou seja, ajuda a compreender questões estruturais e de

aromaticidade, no entanto não fornece informações suficientes para a distinção dos cromóforos presentes na MON. Nesse sentido, a espectroscopia de fluorescência surgiu como uma alternativa, por ser mais seletiva, permitindo discriminar os diferentes tipos de grupos funcionais (AZEVEDO; NOZAKI, 2008).

2.9.2. Espectroscopia de fluorescência

A matéria orgânica natural contém em sua estrutura grupos ópticamente ativos que absorvem radiação luminosa (energia) e a reemite parcialmente sob a forma de fluorescência. Essa propriedade é relevante para análises espectroscópicas, pois permite analisar aspectos químicos sobre os possíveis principais grupos presentes na estrutura da supramolécula (CANELLAS; SANTOS, 2005).

A espectroscopia de fluorescência molecular é uma técnica bastante útil na caracterização da matéria orgânica natural humificada, detectando os grupos da fração cromófora da MON em baixas concentrações ($<1 \text{ mg L}^{-1}$), pois esta técnica é bastante seletiva, uma vez que o comprimento de onda de emissão e excitação utilizado nas medidas dependem do cromóforo presente no composto sendo sua emissão detectada mesmo na presença de poucos grupos cromóforos (ARGUELHO et al., 2017; NARIMOTO, 2006; SANTOS, C., 2014).

A fluorescência molecular está relacionada com a composição de uma molécula e com o tipo de ligação química. Molécula com ligações simples (ligações σ) necessitam de muita energia para excitar os elétrons, uma vez que estão presos entre os núcleos atômicos da ligação. O espectro gerado por essa análise será em comprimentos de ondas de emissão mais curtos, entre 200 e 300 nm (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Por sua vez, moléculas que apresentam estruturas mais complexas, com sistemas conjugados ou anéis aromáticos (formados por ligações π), necessitam de pouca energia para que os elétrons π se excitem, uma vez que eles não estão totalmente direcionados aos núcleos das ligações química, estando assim mais livres e, conseqüentemente, seus espectros de emissão serão em regiões de comprimentos de onda longos, entre 500 e 700 nm (CANELLAS; SANTOS, 2005).

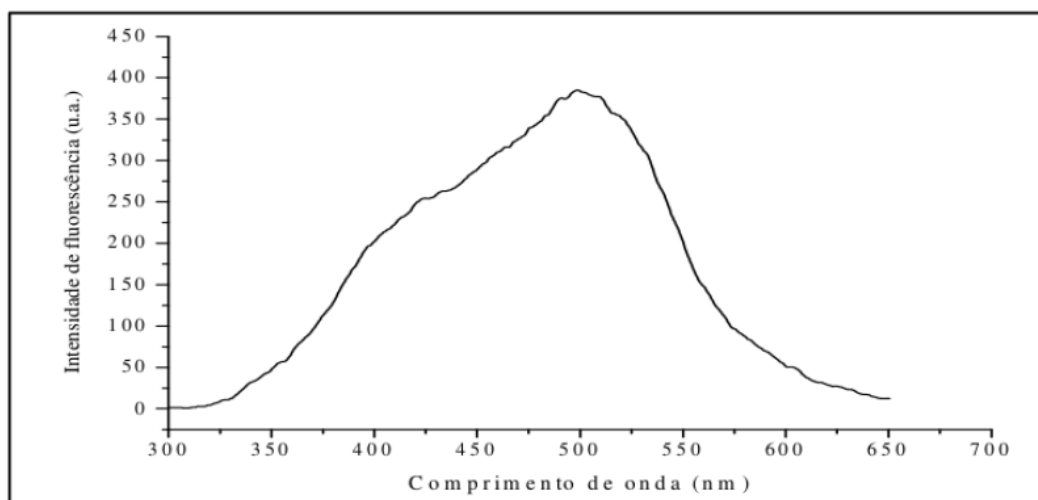
Como o grau de humificação da MON está relacionado diretamente com a sua complexidade estrutural (tamanho molecular, ligações conjugadas e presença de grupos funcionais), infere-se, que o comportamento da MON, em análise de fluorescência molecular, dependerá do grau de humificação. Valores pequenos desse

parâmetro representa estruturas mais simples e leva o espectro de emissão de fluorescência para regiões de comprimento de onda mais curtos, e valores altos do grau de humificação, representa estruturas mais aromáticas e conjugadas, deslocando o espectro de emissão para comprimentos de ondas mais longos (SANTOS, C., 2014).

O melhor método para medir o grau de humificação ainda está sendo desenvolvido, pois não existe um modelo bem definido da estrutura da MON (MILORI et al., 2002). No entanto, devido as características gerais das espécies humificadas sob o fenômeno de fluorescência é que algumas metodologias têm sido sugeridas na literatura no sentido de inferir sobre o grau de humificação, como os métodos propostos por Zsolnay et al., (1999), Milori et al., (2002) e Kalbitz et al., (1999).

A metodologia proposta por Zsolnay et al., (1999), é do tipo excitação com emissão, onde excita-se uma molécula e mede sua fluorescência em um intervalo de comprimento de onda de emissão definido. O perfil do espectro gerado por este método é mostra na Figura 5.

Figura 5– Representação do espectro de fluorescência gerado pela metodologia proposta por Zsolnay et al. (1999).

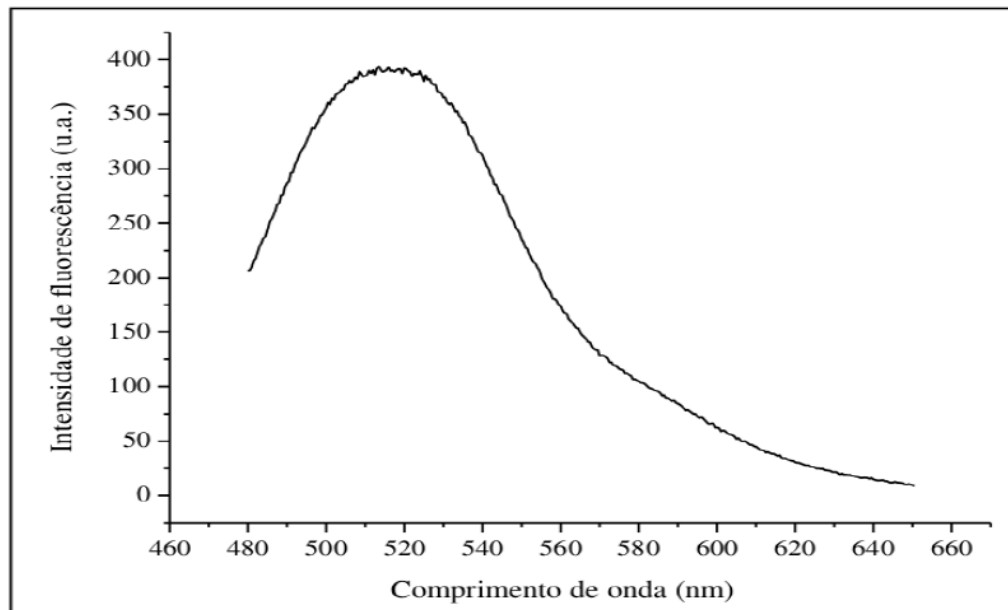


Fonte: SANTOS, C., 2014.

O espectro gerado pelo método de Zsolnay et al. (1999) é dividido em quatro partes e o índice de humificação é calculado pela razão entre as áreas do último quarto e do primeiro quarto, denominado A_4/A_1 . A ideia básica deste método é que se as moléculas fluorescentes se tornam mais condensadas, seus espectros de emissão tenderão a exibir um deslocamento em direção a maiores comprimentos de onda.

A metodologia proposta por Milori et al. (2002), também é do tipo excitação com emissão, e consiste em excitar as moléculas em pequenos comprimentos de onda (na faixa de comprimento de onda de luz azul) e medir a área de emissão de fluorescência em um longo intervalo de varredura, sendo esta área referente ao grau de humificação, obtendo-se um espectro como o da Figura 6.

Figura 6– Representação do espectro de fluorescência gerado pela metodologia de Milori et al., (2002).

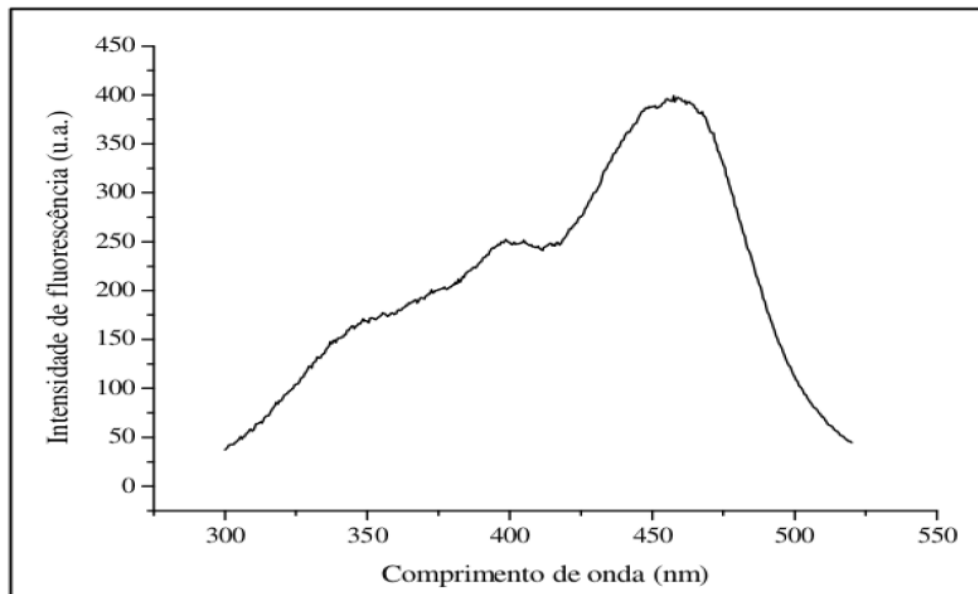


Fonte: SANTOS, C., 2014.

Segundo os autores, a área é mais ressonante com o aumento do grau de humificação da amostra. Portanto, nesta proposta a área total sob o espectro de emissão de fluorescência é proporcional ao grau de humificação (MILLORI et al., 2002).

A metodologia proposta por Kalbitz et al. (1999), é baseada no modo de fluorescência sincronizada, gerando um espectro como o da Figura 7.

Figura 7– Representação do espectro de fluorescência sincronizada gerado pelo método proposto por Kalbitz et al., (1999).



Fonte: SANTOS, C., 2014.

A fluorescência sincronizada consiste em verificar simultaneamente os comprimentos de onda de excitação e emissão em intervalos regulares definido pela diferença entre os comprimentos de onda de excitação e emissão utilizados ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$) (NARIMOTO, 2006).

Segundo Kalbitz et al., (1999) aparecerá no espectro duas bandas na região entre 300 e 360 nm e na região entre 400 e 460 nm e, segundo os autores, a razão entre as intensidades máximas de fluorescência da banda com maiores comprimentos de onda pela de menor comprimento de onda pode ser utilizado como grau de humificação.

As condições de comprimento de onda de absorção e emissão das técnicas utilizadas é justificado no fato das estruturas humificadas, como a MON, serem complexas, terem muitos anéis condensados ou substituídos e sistemas conjugados, com isso seus espectros de absorção e emissão, provavelmente, serão deslocados para valores de comprimentos de onda longos (SANTOS, C., 2014).

2.10. Estudo de interação da MON com metais potencialmente tóxico

A disponibilidade e a toxicidade de metais no ambiente aquático dependem da sua forma química. O metal está disponível quando ele está na sua forma de cátion livre (TONIETTO, 2006) e, costuma-se medir a toxicidade dos metais determinando a

concentração do cátion nessa forma, porque assim o metal é altamente reativo quando comparado aos seus sais, hidróxidos ou complexos, que podem ser estáveis ou pouco solúveis (MONTEIRO et al., 2015; PARAT et al., 2011; DOMINGOS et al., 2008).

A disponibilidade dos metais depende das interações com ligantes orgânicos ou inorgânicos, pois podem formar complexos desses elementos que são controladores da quantidade de metal livre no meio. Logo, um conhecimento detalhado dessas interações é pré-condição essencial para qualquer estudo de toxicidade e disponibilidade de metais em qualquer ambiente (PARAT et al., 2011).

Nos últimos anos as técnicas eletroanalíticas têm se destacado nos estudos sobre a determinação dos principais parâmetros analisados em ensaios de interações dos metais com os ligantes do meio (parâmetros como constantes de estabilidade condicional, labilidade e capacidade de complexação), assim como na quantificação da espécie metálica livre mesmo em sistemas muito complexos e em baixas concentrações (GOVEIA, 2010; MONTEIRO et al., 2016; PARAT et al., 2011; ROCHA, 2009).

A cronopotenciometria de redissolução anódica (*stripping chronopotentiometry*, SCP) (TOWN; VAN LEEUWEN, 2001), cronopotenciometria de redissolução com varredura de potencial (*Scanned Stripping Chronopotentiometry*, SSCP) (VAN LEWEEUEN; TOWN, 2002) e a técnica de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (*Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping*, AGNES) (GALCERAN et al., 2004), em especial aquelas que utilizam como eletrodo de trabalho rotatório de carbono vítreo com filme fino de mercúrio depositado, são técnicas recentemente desenvolvidas para estudos da interação de metais com ligantes orgânicos e inorgânicos em diversas matrizes (CHITO et al., 2012; MONTEIRO et al., 2015; PEARSON et al., 2016)

Essas técnicas são capazes de gerar informações químicas sobre metal livre e lábil, ambos a baixos limites de detecção (geralmente em níveis 10^{-9} mol L⁻¹) por serem praticamente não terem interferências da adsorção orgânica no sinal analítico (DOMINGOS et al., 2008)

2.10.1. Cronopotenciometria de redissolução – SCP

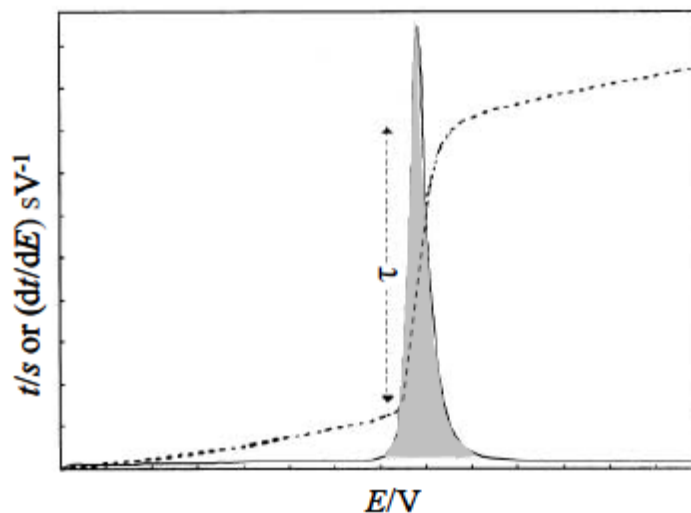
As técnicas cronopotenciométricas de redissolução (SCP) são técnicas eletroanalíticas executadas em duas etapas: (i) deposição dos íons metálicos na

superfície de um eletrodo de mercúrio (eletrodo de gota pendente de mercúrio ou eletrodo de filme fino de mercúrio) e (ii) redissolução (reoxidação ou transição) do metal amalgamado (TOWN, VAN LEWEEUEN, 2001).

Na primeira etapa, um potencial de deposição (E_d), suficiente para reduzir o cátion a sua forma metálica que se acumula na amalgama, é fixado e aplicado em um intervalo de tempo definido (geralmente curto, 45 s) (ROCHA, 2009).

Na segunda etapa ocorre a retirada do metal amalgamado na superfície do eletrodo de trabalho. Para isso, aplica-se uma corrente oxidante (I_s) baixa e constante (na ordem de 10^{-6} A), onde a saída do metal é acompanhada por uma varredura de potencial em intervalo definido. O tempo que todo metal amalgamado leva para se oxidar, chamado de tempo de transição (τ), é o sinal analítico da técnica (PINHEIRO; VAN LEWEEUS, 2004). O perfil do sinal analítico da SCP é mostrado na Figura 8.

Figura 8– Representação do perfil do sinal analítico após uma análise de SCP.



Fonte: ROCHA, 2009.

O sinal analítico da SCP é diretamente proporcional a concentração do metal amalgamado no eletrodo e a dedução matemática para essa relação é rigorosamente discutida no trabalho de Town e van Leuween (2001). O tempo de transição é equivalente a medida da área sob o pico da curva formada pela razão da derivada do tempo de deposição pela derivada do potencial de deposição em função do potencial (dt/dE vs E).

Informações sobre a especificação do metal e a estabilidade dos complexos formados são retiradas da etapa de deposição do metal no eletrodo, a partir da comparação dos ensaios com uma solução contendo apenas o metal e uma outra

contendo metal mais ligante obtém-se variações no perfil do sinal analítico (Figura 8), por exemplo, o potencial onde o pico do sinal aparece pode ser deslocado para valores mais positivos ao adicionar ligante ao sistema, o que maior número de espécies carregadas positivamente do que reduzidas na superfície do eletrodo (TOWN; VAN LEUWEEN, 2001).

A reoxidação do metal amalgamado na superfície do eletrodo pode ser incompleta e nesse caso a corrente oxidante utilizada não é suficiente para retirar oxidar todo o metal (geralmente $I_s > 10^{-3}$ A). No entanto, a reoxidação pode ser completa, sendo alcançada com o uso de correntes bem baixas (na ordem de 10^{-6} A) (ROCHA, 2009). O segundo modo de reoxidação é mais apropriado porque se torna possível fazer uma relação direta do sinal analítico com a quantidade de metal amalgamado (Parat et al., 2011).

Quando um eletrodo de filme fino de mercúrio, depositado na superfície de um eletrodo de carbono vítreo rotatório, é utilizado para as medidas de SCP, garante-se que a reoxidação do metal alcance o regime de depleção completa rapidamente, uma vez que o filme tem um pequeno volume (10^{-14} m³) e grande (10^{-6} m²), o que garante uma saída rápida do metal ao ser reoxidado (PARAT et al., 2011).

O principal problema em medidas de SCP é a interferência do oxigênio dissolvido na solução de trabalho. O oxigênio oxidará o metal na superfície do eletrodo, fazendo com que o sinal analítico seja maior do que o real (TOWN; VAN LEWEEUN, 2001). O borbulhamento de um gás inerte, como o N₂ (g), para expulsar o oxigênio resolve esse problema (MONTEIRO et al., 2014).

2.10.2. Cronopotenciometria de redissolução com varredura de potencial (SSCP)

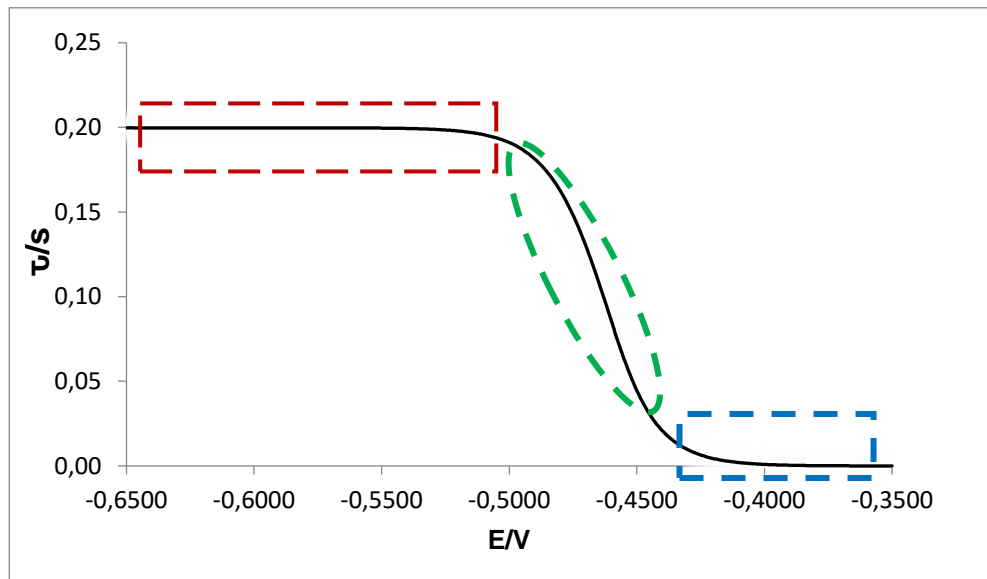
Quando medidas de SCP são realizadas com varredura de potencial, ou seja, quando são realizadas em um intervalo de potencial definido, chama-se de SSCP. Esta técnica permite que se plote as medidas dos tempos de transição em função do intervalo de potencial definido (τ vs E_d), gerando uma curva como a Figura 9.

Obtém-se, pela curva de SSCP, informações sobre parâmetros de complexação, quando se compara ensaios realizados com soluções contendo apenas o metal e com metal na presença de ligante. A variação do potencial de meia onda ($\Delta E_{1/2}$) para valores mais positivos e abaixamento do platô superior, quando se adiciona ligante a solução, gera informações sobre constantes de estabilidade

condicional e labilidade dos complexos formados (GALCERAN et al., 2004; ROCHA, 2009).

O perfil teórico da curva de SSCP para um ensaio contendo apenas íons Pb^{2+} em solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ é mostrado na Figura 9.

Figura 9– Perfil teórico da curva de SSCP para um ensaio contendo apenas íons Pb^{2+} , em solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com $I_s = 2 \times 10^{-6} \text{ A}$, $t_d = 45 \text{ s}$ e $E_d = -0,65 \text{ a } -0,35 \text{ V}$.



Pode-se observar três regiões distintas na curva: um patamar inferior (destaque em azul), um patamar superior (destaque em vermelho), e uma região central (destaque em verde). O patamar inferior está na região onde quase nenhum metal é depositado na superfície do eletrodo, caracterizado pelos baixos tempos de transição (praticamente 0 s), por sua vez o patamar superior representa o momento de saturação da superfície do eletrodo pelo metal, caracterizado pelos tempos de transição máximo e constante à medida que o potencial fica mais negativo e na região central ocorre a deposição do metal com pequenas variações no tempo de transição à medida que se varia potencial de deposição.

É na região central que se encontra o potencial do meio da onda ($E_{1/2}$), parâmetro importante para verificar alguns parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos sistemas: metal apenas e metal com ligante (TOWN; van LEEUWEN, 2001).

2.10.3. Cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes – AGNES

AGNES é uma técnica de redissolução, logo é executada em duas etapas, deposição e reoxidação do metal. Esta técnica serve para medir a concentração do metal livre de forma direta (GALCERAN et al., 2004; PARAT et al., 2011).

Na primeira etapa, o metal será depositado na superfície do eletrodo de filme fino de mercúrio até atingir o equilíbrio entre os pares redox na solução e no filme fino de mercúrio. O equilíbrio é ajustado pelo potencial de deposição selecionado e segue a equação de Nernst. Graças a condição de equilíbrio alcançada não haverá nenhum gradiente de concentração entre as espécies, nem na solução nem no eletrodo, garantindo que a quantidade de metal amalgamado seja proporcional a quantidade de metal livre na solução (MONTEIRO et al., 2015).

A segunda etapa da AGNES (a reoxidação do metal) pode ser feita de várias maneiras, como aponta Parat et al. (2011). Como a reoxidação do metal via SCP não é afetada por interferentes orgânicos ou pela formação de outros complexos, além de relacionar de forma direta o sinal analítico com a concentração de metal reoxidado, opta-se pelo uso dessa técnica como segundo estágio da AGNES (PARAT et al., 2011).

A AGNES necessita que o E_d e o tempo de deposição (t_d) sejam otimizados para que os metais analisados possam atingir o equilíbrio nernstiano, e isto deve ser feito individualmente por metal. Assim, a otimização desses parâmetros é uma etapa essencial para a execução dessa técnica. Como já dito, o potencial de deposição será escolhido por meio de experimentos com SSCP, e uma vez esse potencial escolhido, pode-se otimizar o tempo necessário até que o sistema atinja o equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo e na solução.

Uma outra etapa importante nessa técnica é a necessidade de se fazer curvas de calibração, para cada metal, pois se faz necessário a obtenção de uma constante de proporcionalidade, h , que será utilizada para calcular a concentração de metal livre, em uma relação com o tempo de transição, τ (Equação 1) (MONTEIRO et al., 2015).

$$C_{m, \text{ livre}} = \frac{\tau_{eq}}{h} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde $C_{m, \text{ livre}}$ é a concentração de metal livre e τ_{eq} é o tempo de transição alcançado nas condições de equilíbrio nernstiano e ausência de gradiente.

Essa técnica tem sido útil nos estudos de interação dos metais potencialmente tóxicos com a matéria orgânica natural e suas frações, na tentativa de compreender a dinâmica dessas interações e como a matéria orgânica influencia na disponibilidade desses contaminantes, gerando informações como constantes de estabilidade, concentração de metal livre, capacidade de complexação dentre outras.

3 OBJETIVOS

3.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os parâmetros físico-químicos em amostras de água superficial da laguna Mundaú, estudando a interação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com a matéria orgânica natural (MON) extraída do material particulado em suspensão presente nas amostras, e determinar parâmetros de complexação a partir da interação dos dois metais com a MON em função do pH, utilizando para isso a técnica de cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (AGNES).

3.2. Específicos

- Coletar e preparar amostras de água da laguna Mundaú;
- Caracterizar físico-quimicamente as amostras de água pelo pH, dureza, condutividade, carbono orgânico total, fosfato, sulfato, nitrato e amônia;
- Quantificar os teores de metal total dos elementos cobre, ferro, manganês, cálcio, magnésio, chumbo, zinco, níquel, cádmio e cromo;
- Comparar os valores para os parâmetros físico-químicos e de metal total com a legislação brasileira e com dados da literatura;
- Extrair o material particulado em suspensão (MPS) das amostras de água da laguna Mundaú;
- Extrair a matéria orgânica natural do MPS (MON-MPS);
- Caracterizar a matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão (MON-MPS) pelas técnicas: teor carbono orgânico total, espectroscopia absorção na região do ultravioleta e do visível e Fluorescência molecular;
- Otimizar os parâmetros da AGNES (técnica de cronopotenciometria de redissolução anódica no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes);
- Determinar a concentração de Pb^{2+} nas amostras de água da laguna Mundaú, *IN NATURA* e em pH 1, utilizando a AGNES.
- Determinar os parâmetros de complexação: capacidade de complexação e constante de estabilidade condicional, dos estudos de interação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} com a MON-MPS utilizando a AGNES.

4. METODOLOGIA

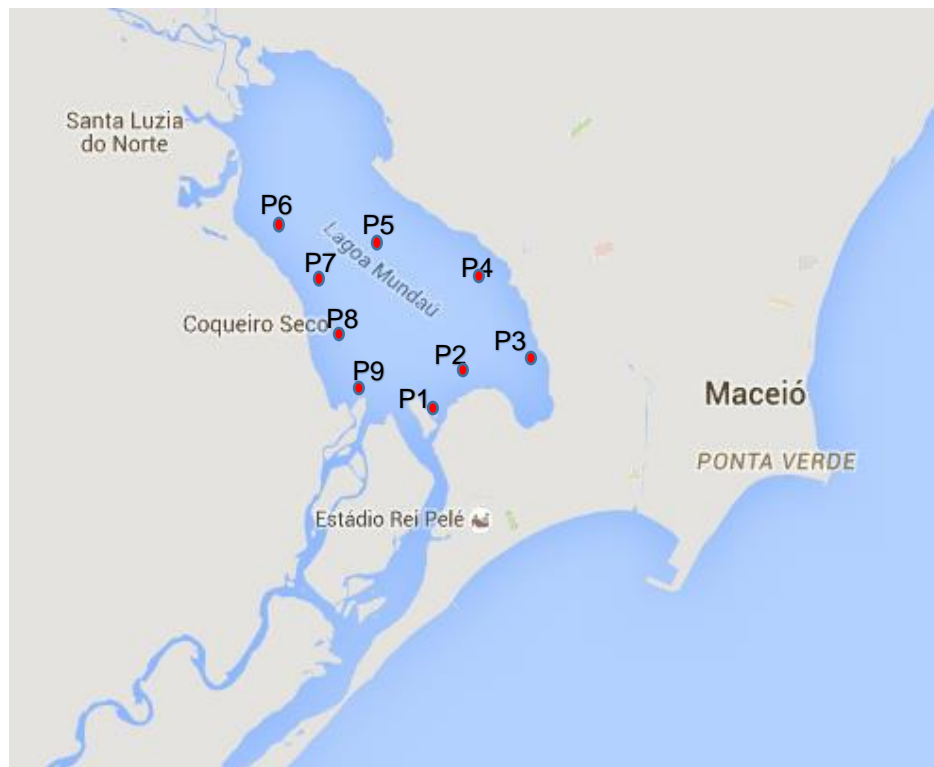
4.1. Reagentes, soluções e limpezas de vidrarias

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (sistema Mili-Q, resistividade 18,2 M Ω cm). A limpeza das vidrarias foi com solução de HNO₃ 10% e mantidas nela por 24 h, em seguida foram lavadas com água ultrapura e guardadas para posterior uso.

4.2 Amostragem

As amostras foram coletadas no dia 8 de dezembro de 2015, das 8:00 h às 12:00 h, período de baixa maré (BNDO, 2015). Selecionou-se 9 pontos na laguna (Figura 10 e Tabela 1), e coletou-se com frascos de polietileno descontaminados. Os pontos foram escolhidos no dia da coleta e optou-se em selecioná-los próximos as margens da cidade de Maceió e Coqueiro Seco, afim de se obter uma representatividade da influência dessas cidades nos parâmetros que foram avaliados.

Figura 10– Localização dos pontos amostrais na laguna Mundaú.



Fonte: Autor desta pesquisa, 2016.

Tabela 1- Localização e características dos pontos amostrais da Laguna Mundaú.

Amostras	Localização	Características
P1	Próximo aos bairros Vergel do Lago e Ponta grossa circundado pela Av. Sen. Rui Palmeira (Maceió)	Alta densidade populacional no entorno; com elevado nível de desmatamento da flora nativa, e evidências de descartes inapropriados de resíduos líquidos e sólidos, provenientes dos esgotos urbanos sem tratamento prévio.
P2	Próximo aos bairros Vergel do Lago e Ponta grossa; circundado pela Av. Sen. Rui Palmeiras (Maceió)	Alta densidade populacional no entorno, principalmente pescadores; com elevado nível de desmatamento e evidências de descartes inapropriados de resíduos líquidos e sólidos, provenientes dos esgotos urbanos sem tratamento prévio.
P3	Próximo aos bairros Bom Parto e Muntange e ao lado da Av. Sen. Rui Palmeiras (Maceió)	Alta densidade populacional no entorno; com vestígios de mata nativa, e evidências de descartes inapropriados de resíduos líquidos e sólidos, provenientes dos esgotos urbanos sem tratamento prévio.
P4	Próximo aos bairros de Bebedouro e Chã de Ouro (Maceió)	Baixa densidade populacional no entorno; com evidências de práticas antrópicas degradantes como, lançamento de esgotos domésticos e urbanos direto no leito da laguna.
P5	Ponto central da Laguna	Reservado a pesca e passeio turístico.
P6	Próximo ao município de Coqueiro Seco	Grande cobertura de área verde, porém, com indícios de contaminação, como lançamentos de resíduos sólidos e líquidos.
P7	Em frente ao município de Coqueiro Seco	Desmatamento, e alta densidade populacional, e evidências de lançamentos de esgotos domésticos na laguna.
P8	Próximo ao município de Coqueiro Seco	Densa área verde, mas com indícios de desmatamento e contaminação da água por esgoto urbano.
P9	Próximo à área estuarina	Próximo a áreas de canais que liga a Laguna com o oceano Atlântico.

Em cada ponto foram coletados 40 L de água e encaminhadas ao laboratório da UFAL. No laboratório, uma alíquota de 1 L foi separada para posteriores análises físico-químicas e determinação de metais, e o volume de amostra restante foi acidificada com HCl 6 mol L⁻¹ para então extrair-se o material particulado. As Figuras 11a e 11b retratam momentos do dia da coleta na laguna Mundaú.

Figura 11 a e b – Imagens relativas ao momento da coleta na laguna Mundaú: a) início da coleta, próximo ao bairro Vergel; b) coleta no ponto central da laguna.



4.3. Caracterização físico-química das amostras de água da Laguna Mundaú

As amostras de água superficiais foram caracterizadas físico-quimicamente conforme metodologias recomendadas pelo *Standard of Methods for the Examination of Water & Wastewater: Centennial Edition* (EATON et al., 2005).

Foram determinados os parâmetros, pH, condutividade, cloreto, dureza, sulfato, fosfato, silicato, nitrato e amônio nas amostras de água coletadas, utilizando os seguintes equipamentos: Espectrofotômetro UV-Vis (Femto, modelo: 700 Plus, Brasil), pHmetro (Hanna, modelo: HI8314) e Condutímetro (Analyser, modelo: 650). O procedimento para determinação de cada parâmetro será descrito nos parágrafos seguintes.

Para a determinação da dureza, fez-se titulometria de complexação com EDTA 0,02 mol L⁻¹ utilizando como indicador o negro de Ericromo T, tamponando a solução com tampão amoniacal (EATON et al., 2005).

A concentração de íons cloreto foi determinada pelo método de Mohr, que por meio de uma titulação de precipitação com AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como indicador K_2CrO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, precipitou-se os íons cloreto na forma do sal AgCl até o ponto de equivalência, e a concentração foi calculada a partir da relação estequiométrica entre o volume do titulante (solução de AgNO_3) e o volume do titulado (a amostra) (CRUZ; CLAIN, 2010; SKOOG et al., 2008).

As concentrações de fosfato, sulfato, amônio e nitrato foram determinadas via espectrofotometria. Fez-se uso de soluções padrões estoque de cada analito para a construção de uma curva de calibração que foi necessária para calcular a concentração de cada espécie nas amostras pela equação da curva de calibração. Usando a Equação 2 calculou-se a concentração do analito:

$$Abs = aC + b \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde Abs é a absorvância obtida para cada analito, e a é o coeficiente angular da curva, C é a concentração do analito na amostra e b é o coeficiente linear da curva de calibração.

O íon fosfato foi determinado pelo método espectrofométrico do azul de molibdênio, tomando-se uma alíquota das amostras de água e preparando-as com adição molibdato de amônio (5 mmolL^{-1}), utilizou-se o ácido ascórbico (em 100 mgL^{-1}) como agente redutor para formar o azul de molibdênio, esperou-se 10 minutos e em seguida mediu-se a absorvância da solução no espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm (EATON et al., 2005).

Para determinação dos íons sulfato, fez-se uso do método turbidimétrico adicionando-se a uma alíquota da amostra uma solução de cloreto bário ($0,1 \text{ molL}^{-1}$), ajustando-se o pH com uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio, ficando à força iônica com cloreto de potássio e cloreto de magnésio para após 15 minutos medir-se no espectrofotômetro no comprimento de onda de 415 nm (EATON et al., 2005).

Determinou-se a concentração dos íons amônio por meio do método do azul de indofenol, onde adicionou-se as amostras uma solução de hipoclorito a 2% (m/v) em meio alcalino ($\text{NaOH } 1 \text{ molL}^{-1}$) para que a amônia formasse a monocloroamina. Em seguida adicionou-se uma solução de salicilato de sódio e nitroprussiato de sódio (catalisador) para a formação do azul de indofenol, por fim, fez-se medidas no espectrofotômetro no comprimento de onda de 645 nm (EATON et al., 2005).

Para quantificação dos íons nitrato, fez-se uso do método espectrofotométrico baseado na reação de Gries, onde coloca-se a amostra em uma coluna de cádmio metálico esponjoso por 60 minutos, onde ocorrerá a redução dos íons nitrato a nitrito; em seguida, adicionou-se a amostra uma solução de sulfanilamina 2% em ácido clorídrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para que ocorra a formação de um diazo composto (reação de Gries), logo após, adiciona-se o composto cloridato de N-(1-naftil)-di-hidrocloro (NED) para formação de um composto de coloração vermelha, que pode ser medido no espectrofotômetro no comprimento de onda de 540 nm (EATON et al., 2005).

Vale ressaltar que o método de determinação de nitrato é sequencial, sendo necessário primeiramente determinar a concentração de nitrito na amostra, para quando o nitrato for reduzido a nitrito ser possível quantificar sua concentração por diferença entre a primeira e a segunda determinação.

O carbono orgânico total (COT) nas amostras de água foi medido usando a técnica de combustão catalítica com detecção de infravermelho (Analisador COT – 5000 Shimadzu) em atmosfera de oxigênio (SANTO, C., 2014). O limite de detecção da técnica foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Para determinação da concentração dos metais cobre, ferro, manganês, cálcio, magnésio, chumbo, zinco, níquel, cádmio e cromo, tomou-se 100 mL de amostra e a digeriu, em triplicata, com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em chapa de aquecimento ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) até a digestão da matéria orgânica presente nas amostras de água e o volume final ir para 20,00 mL, quantificando por espectrometria de absorção atômica (AAS) (SANTOS et al., 2007), utilizando-se soluções padrões de cada metal para curva analítica.

4.4. Extração do material particulado em suspensão (MPS)

No laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA), da Universidade Federal de Alagoas, campus Arapiraca, separou-se 1 L das amostras de água da laguna Mundaú para estudos *IN NATURA* e a outra parte das amostras foi acidificada com ácido clorídrico (HCl) 6 mol L^{-1} até o pH estabilizar em 2 para evitar a proliferação de fungos e bactérias que poderiam oxidar a matéria orgânica presente no material particulado.

Esse procedimento foi necessário devido ao elevado volume de amostras. Foram coletados nos 9 pontos duas amostras com frasco coletor de 20 L (totalizando 360 L de amostras), volume que não seria possível filtrar em membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

De acordo com Botelho et al. (2002), o material retido na membrana de 0,45 μm se refere ao material particulado em suspensão (MPS). As Figuras 12a e 12b mostram o sistema de filtração utilizado para reter MPS na membrana (indicado pela seta vermelha na Figura 12b). O MPS retido na membrana era raspado com o auxílio de uma espátula para um béquer com água ultrapura.

Extraíu-se o MPS de todas amostras, juntando todos no mesmo béquer para obter uma amostra composta. Na Figura 13 é mostrado como todo MPS extraído dos pontos amostrais (P1-P9) de água superficial da laguna Mundaú (profundidade média da amostragem foi de 50 cm), foram condensados em uma única amostra composta.

A amostra composta foi necessária devido à baixa quantidade de MPS extraída em cada ponto, que não permitiria estudos de interação pontual, a menos que a extração ocorresse com vários litros de um mesmo ponto, o que tornaria a execução do trabalho muito dispendiosa em termos de logística e tempo de execução. Assim, a amostra composta serviu para uma análise global média nos estudos de interação média desse material com metais potencialmente tóxicos.

Figura 12 – Sistema de filtração a vácuo para extrair o MPS composto de uma bomba de vácuo, conectada ao sistema de filtração por meio de uma mangueira a) sistema para filtração do MPS e (b) MPS retido na membrana de 0,45 μm de poro.

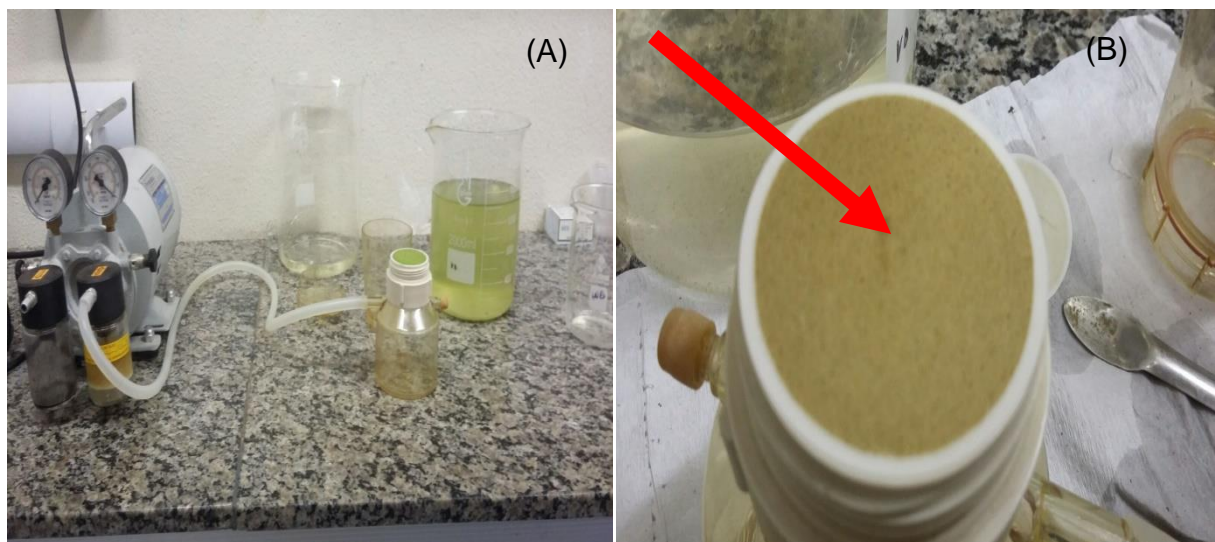
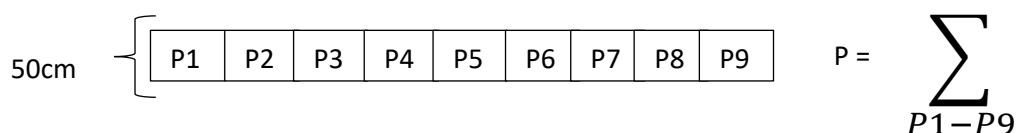


Figura 13– Esquema do procedimento da obtenção da amostra composta de MPS.



4.5. Extração da matéria orgânica natural presente no material particulado em suspensão (MON-MPS)

Após extrair o MPS, o mesmo foi colocado em uma estufa a 60 °C até a amostra ficar totalmente seca. O MPS seco foi utilizado para extração da matéria orgânica natural (MON), que a partir de agora será denominada matéria orgânica natural extraída de material particulado em suspensão, representada pela sigla MON-MPS.

Como a MON é principalmente constituída de substâncias húmicas, optou-se por extrair a MON-MPS seguindo o procedimento adotado pela maioria dos pesquisadores associados a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (BOTERO, 2010). Nesse procedimento, utiliza-se como extrator uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,10 mol L⁻¹, adicionando-a na razão MPS:extrator de 1:10 m/v (1 g de MON-MPS para 10 mL de NaOH), à temperatura ambiente, sob agitação (40 rpm) por 4 h, em atmosfera inerte de gás nitrogênio 99,99% de pureza.

Após a extração, fez-se necessário separar a MON-MPS extraída da parte mineral do material particulado presentes na solução extratora, e para isto centrifugou-se a solução por 20 minutos, obtendo-se uma mistura heterogênea com duas fases, uma fase sólida onde estava contida parte mineral do MPS e uma fase líquida que estava presente a MON-MPS. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur transferiu-se a MON-MPS para um tubo Falcon que em seguida foi guardada sob refrigeração para uso posterior. A parte mineral do MPS foi descartada.

4.6. Caracterização da MON-MPS

Para a caracterização da MON-MPS, determinou-se o teor de carbono orgânico total (COT) e o grau de humificação. O COT foi determinado pela técnica de combustão catalítica com detecção de infravermelho em atmosfera de oxigênio (utilizou-se uma Analisador COT – 5000 Shimadzu).

Para a determinação do grau de humificação da MPN-MPS, aplicou-se as técnicas de espectroscopia na região do UV-Vis e a técnica de espectroscopia de fluorescência molecular.

Fez-se a análise na região do UV-Vis no laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA) da universidade Federal de Alagoas – Campus de Arapiraca. Para a execução da técnica, dilui-se uma alíquota de MON-MPS em uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,05 mol L⁻¹, para obter uma solução final de MON-

MPS de 10 mg L^{-1} em termos de COT. Levou-se essa solução para análise em um espectrômetro (modelo UV-1650, Shimadzu), e monitorou-se a absorvância da MON-MPS nos comprimentos de onda de 465 nm e 665 nm.

O parâmetro avaliado com a aplicação desta técnica foi a razão entre os comprimentos de onda aplicado para o monitoramento da absorvância, chamada razão E_4/E_6 , sendo E_4 e E_6 correspondentes aos comprimentos de onda de 465 nm e 665 nm, respectivamente.

A caracterização por espectroscopia de fluorescência molecular foi realizada para MON-MPS em NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8, na mesma concentração da análise em UV-Vis. Essa concentração foi utilizada para minimizar o efeito de reabsorção de fluorescência e reduzir interação entre moléculas (SANTOS, C., 2014).

As medidas foram feitas utilizando um fluorímetro (modelo RF-5301 PC, Shimadzu). Para esta análise, adotou-se as metodologias propostas por Zsolnay et al. (1999), Milori et al. (2002) e Kalbitz et al. (1999), sendo as duas primeiras gerando espectros no modo de excitação com emissão e o último no modo de varredura sincronizada.

Na metodologia proposta por Zsolnay et al. (1999), mediu-se o espectro de emissão com excitação em 240nm, com intervalo de varredura entre 300 nm e 700 nm de emissão e filtro de 290 nm. A área sob a região dos comprimentos de onda 570 nm e 640nm (A_4), dividida pela área sob os comprimentos de onda de 350 nm e 430 nm (A_1), denominado A_4/A_1 , foi utilizado como índice de humificação.

Na metodologia proposta por Milori et al. (2002), mediu-se o espectro de excitação com emissão em 465 nm, intervalo de varredura entre 480 e 700 nm com filtro aberto. A determinação do índice de humificação foi baseada na área total do espectro de emissão, sendo indicado por A_{465} .

Na metodologia proposta por Kalbitz et al. (1999), mediu-se o espectro de fluorescência sincronizada entre o intervalo de emissão 300 nm e 520 nm, utilizando o comprimento de onda de excitação no valor de 245 nm. O experimento foi conduzido com excitação e emissão em filtro aberto e aplicando o intervalo de sincronização, $\Delta\lambda = 55 \text{ nm}$. O índice de humificação (I_{377}/I_{331}) foi determinado a partir da razão entre as intensidades de fluorescência máximas geradas entorno de e 400 nm 460 nm (maior banda) m e 300 nm e 360 nm (menor banda).

A Tabela 2 faz um resumo das condições de cada metodologia utilizada na técnica de fluorescência molecular, mostrando os modos de execução dos métodos,

o tipo de filtro, os comprimentos de excitação e emissão e como é calculado o grau de humificação.

Tabela 2– Principais informações acerca das metodologias de Zsolnay et al., 1999; Kalbitz et al., 1999 e Millori et al., 2002.

Metodologia	Modo	Parâmetros			
		Filtro (nm)	λ excitação (nm)	λ emissão (nm)	Grau de Humificação
Zsolnay et al., 1999.	Excitação e emissão	Aberto	240	300 - 700	Razão de 570-640 nm por 350-430 nm.
Kalbitz et al., 1999.	Fluorescência sincronizada	Aberto	245	300 - 520	Razão das intensidades máximas de fluorescência de 400-460 nm por 300-360 nm
Millori et al., 2002.	Excitação e emissão	290	465	480 - 700	Área total da emissão.

4.7. Experimentos de interação da MON-MPS com metais

4.7.1 Soluções de trabalho

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (sistema Mili-Q, resistividade 18,2 M Ω cm) e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Antes dos experimentos eletroanalíticos serem executados purgava-se gás nitrogênio 99,99% de pureza no seio da solução por 20 minutos para expulsar todo gás oxigênio e durante a execução do experimento uma camada constante de gás nitrogênio permanecia por cima das soluções de trabalho.

Preparou-se soluções estoque de: acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) 1 mol L^{-1} dissolvendo em solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol L^{-1} ; tiocianato de amônio (NH_4SCN) 0,5 mol L^{-1} ; tampão do ácido 3-(n-morfolino)-propanosulfônico (MOPS) 0,2 mol L^{-1} ; nitrato de sódio (NaNO_3) 0,01 e 1 mol L^{-1} ; hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L^{-1} ; ácido nítrico (HNO_3) 0,1 mol L^{-1} ; íons chumbo II (Pb^{2+}) 1×10^{-5} mol L^{-1} diluído da

solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1000 mg L^{-1} ; íons cádmio II (Cd^{2+}) diluído da solução padrão de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 1000 mg L^{-1} .

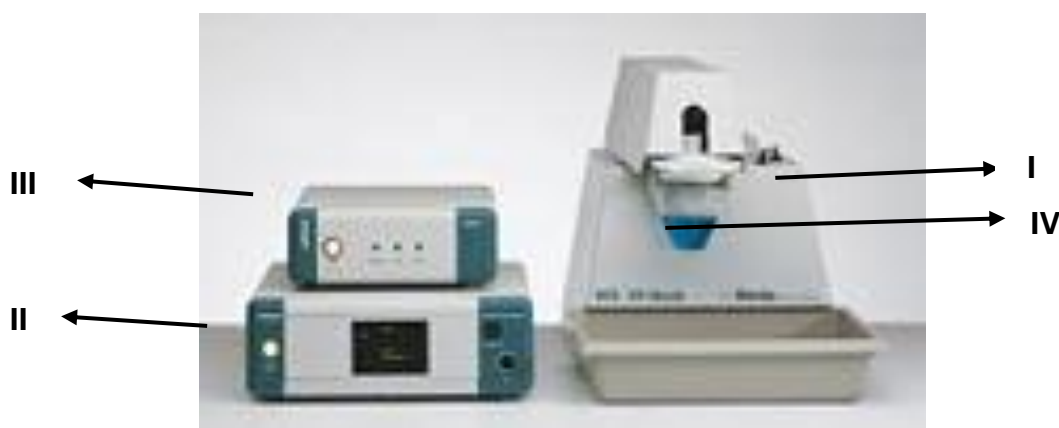
Preparava-se uma solução de íons mercúrio II (Hg^{2+}) $1,25 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} diariamente, diretamente em uma cela no volume de 20 mL. Nos experimentos de capacidade de complexação ajustava-se a solução de MON-MPS para 45 mg L^{-1} no volume da cela de trabalho de 20 mL.

4.7.2. Sistema eletroquímico

O sistema eletroquímico era composto de um posto 663 VA (Metrohm) controlado por um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III (Metrohm) em conjunção com uma interface IME633 (Metrohm) e acoplado à um eletrodo de disco rotatório, como mostrado na Figura 14. Todos os procedimentos eletroanalíticos eram programados no *software* GPES 4.9 em associação com um computador pessoal.

O sistema é composto por uma cela eletroanalítica com entrada para três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um filme fino de mercúrio depositado na superfície de um eletrodo rotatório de carbono vítreo, eletrodo de Ag/AgCl com ponte salina de NaNO_3 1 mol L^{-1} como eletrodo de referência e uma haste de carbono vítreo como contra-eletrodo.

Figura 14- Sistema eletroanalítico composto por I – Posto 663 VA, II – Pontenciostato/Galvanostato μ -autolab, III – Interface IME663 e IV – Cela eletroanalítica.



Apesar dos experimentos para verificação da área superficial do carbono vítreo, deposição e reoxidação do mercúrio serem feitos em celas de vidro, optou-se pelo uso de uma cela de poliestireno para os experimentos de interação do metal com a

MON-MPS, pois este material é mais fácil de ser limpo uma vez que os metais não aderem fortemente nele como no vidro.

4.7.3. *Preparação do eletrodo de trabalho*

O eletrodo de trabalho era preparado diariamente e seguiu três etapas. Primeiro limpava-se a superfície do carbono vítreo polindo em uma suspensão de alumina (Al_2O_3), lavando-o com água ultrapura (ROCHA, 2009). Segundo, verificava-se a área superficial do carbono vítreo, colocando-o em contato com a solução de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (1 mol L^{-1})/ HCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), aplicando-se a técnica de voltametria cíclica com 50 varreduras sucessivas entre os potenciais $-0,8 \text{ V}$ e $+0,8 \text{ V}$ com velocidade de varredura de $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ (MONTEIRO et al., 2015).

Por último, preparava-se a solução de mercúrio II em uma cela ($1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), na qual será colocado o eletrodo de carbono, purgando o sistema com N_2 por 300 s, aplicando-se, em seguida, a técnica de voltametria de onda quadrada para a eletrodeposição do mercúrio utilizando para tal um potencial de $-1,1 \text{ V}$ durante 700 s, com uma velocidade de rotação no eletrodo de carbono vítreo de 100 rpm (MONTERROSO et al., 2003). Ao fim do tempo de deposição, automaticamente faz-se uma varredura de $-1,1 \text{ V}$ a $-0,3 \text{ V}$ para verificar a formação do filme no perfil do voltamograma.

Ao fim de cada dia de trabalho, o filme de Hg era removido da superfície do eletrodo ao reoxidá-lo com a voltametria de varredura linear em solução de NH_4SCN $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de potencial de $0,05 \text{ V}$ a $0,4 \text{ V}$, com velocidade de varredura de $0,005 \text{ Vs}^{-1}$ (PARAT et al., 2011).

4.7.4. *Otimização dos parâmetros eletroquímicos E_d e t_d para a AGNES*

A otimização da cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes é realizada em duas etapas. Primeiro determina-se o potencial em que o equilíbrio nernstiano ocorrerá. Segundo, determina-se o tempo de deposição em que o equilíbrio nernstiano será alcançado na ausência de gradientes de concentração das espécies metálicas na solução e eletrodo de trabalho (GALCERAN et al., 2004).

Para determinação do E_d ótimo, utilizou-se a técnica de cronopotenciometria de redissolução com varredura de potencial (SSCP), escolhendo o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) como potencial de deposição ótima para a AGNES.

Para a execução dos experimentos de SSCP, ajustou-se a concentração dos íons metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+} para $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, diluindo-se a alíquota da solução estoque em uma solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ na cela eletroanalítica.

Os experimentos foram realizados para Cd^{2+} no intervalo de potencial de deposição de $-0,78 \text{ V}$ a $-0,59 \text{ V}$ e para Pb^{2+} de $-0,65 \text{ V}$ a $-0,40 \text{ V}$, com tempo de deposição 45 s e corrente oxidante de $2 \mu\text{A}$. Os experimentos ocorreram em solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O intervalo de potencial de deposição para cada metal foi escolhido com base na literatura (PINHEIRO; VAN LEEWEUEN, 2004; VAN LEEWEUEN; TOWN, 2002). Após a escolha dos $E_{1/2}$ da curva de SSCP, seguiu-se para a otimização do tempo ótimo de deposição.

A otimização do tempo de deposição, fez-se com novos experimentos em um novo filme de mercúrio, utilizando a concentração de $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cd^{2+} e Pb^{2+} em solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para otimizar o t_d , faz-se várias medidas de cronopotenciométricas, em tempos de deposição crescentes, variando de 60 a 360 s . Nesse intervalo de tempo, a concentração de espécies metálicas na superfície do eletrodo e na solução tenderão a ficar proporcional, ou seja, sem gradientes de concentração, sendo que no tempo em que isto acontecer será atingido o tempo de deposição ótimo para a execução da AGNES.

4.7.5. Limite de detecção e quantificação da AGNES

Diariamente fez-se curvas de calibração, realizadas com 3 pontos nas concentrações conhecidas de metal de 1×10^{-8} , 2×10^{-8} e $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, em solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As curvas foram construídas para cada metal, individualmente e os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) da AGNES foram estimados, para os cátions Cd^{2+} e Pb^{2+} , a partir das equações 3 e 4 (SKOOG et al., 2006).

$$LOD = \frac{3S_b}{m} \quad (\text{Eq.3})$$

$$LOQ = \frac{10S_b}{m} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde LOD e LOQ são os limites de detecção e quantificação, respectivamente. S_b é o desvio padrão das medidas branco e m é o coeficiente angular da curva de calibração (MONTEIRO et al., 2015).

4.7.6. Determinação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras da água da Laguna Mundaú via AGNES

Para as determinações dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizou-se a AGNES. A determinação de Cd^{2+} fez-se com o $t_d = 240s$ e $E_d = 65 V$ e para Pb^{2+} o $t_d = 240 s$ e $E_d = - 46 V$, e uma $I_s = 2 \mu A$, a rotação do eletrodo foi de 1000 rpm, e as medidas foram feitas adicionando 20 mL de amostra de água da laguna Mundaú em um copo de poliestireno que foi colocado na cela eletroquímica, nas condições *IN NATURA* e acidificada com HNO_3 0,1 mol L^{-1} até pH= 1,0.

A determinação dos metais foi pelo método de adição de padrão, e a curva analítica foi construída na amostra em concentrações crescentes dos metais, a saber: 2×10^{-8} , 4×10^{-8} e 6×10^{-8} mol L^{-1} , concentrações ajustadas a partir da adição de alíquotas da solução estoque de cada metal.

A concentração real para cada metal foi obtida pela relação entre o tempo de redissolução da AGNES e uma constante de proporcionalidade (h) obtida pela regressão linear da curva analítica, segundo a Equação 5:

$$C_{m, livre} = \frac{\tau_{eq}}{h} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo C_m a concentração de metal livre, τ_{eq} o tempo de redissolução (tempo necessário para o metal ser reoxidado completamente da superfície do eletrodo) e h a constante de proporcionalidade obtida da curva analítica.

4.7.7. Definição das condições para a capacidade de complexação e constante estabilidade condicional

Para a realização dos experimentos de interação dos íons metálicos Cd^{2+} e Pb^{2+} com a MON-MPS extraída da laguna Mundaú, fez-se via AGNES. Primeiro, realizou-se, diariamente, a construção das curvas de calibração para ambos os metais, para obtenção da constante de proporcionalidade h , necessária para calcular a concentração de metal livre, segundo a Equação 5.

As curvas analíticas foram construídas em 20 mL de $NaNO_3$ 0,01 mol L^{-1} , com três pontos (1×10^{-8} , 3×10^{-8} e 5×10^{-8} mol L^{-1} , mesma concentração para Cd^{2+} e Pb^{2+}) realizadas em pH 5 e 6. Para o controle dos pH, tamponou-se a solução com 3-[N-morfolino]propano-ácido sulfônico (MOPS) 0,2 mol L^{-1} (adicionava-se 200 μL à solução de trabalho), este tampão foi escolhido segundo dados da literatura que

indicam que o MOPS tem baixa afinidade pelos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} (PINHEIRO; VAN LEEWEUN, 2004).

O ajuste do pH era realizado com as soluções de HNO_3 e NaOH ambas a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A cada adição de metal, o pH era medido com o auxílio de um medidor de pH, devido a pequena variação induzida pelo ácido presente na solução padrão dos metais. As condições eletroanalíticas foram: $E_d = -0,67 \text{ V}$ para Cd^{2+} e $-0,535 \text{ V}$ para Pb^{2+} , ambos depositados sob o tempo de deposição de 240 s e reoxidados com $I_s = 2 \mu\text{A}$.

Após a calibração, adicionou-se à cela eletroanalítica uma alíquota da solução de MON-MPS ajustando concentração final em 45 mg L^{-1} em termos de COT, reajustando o pH para 5 ou 6. As curvas de titulação dos metais foram feitas com 8 pontos, sendo eles: 5×10^{-8} , 6×10^{-8} , 7×10^{-8} , 9×10^{-8} , 2×10^{-7} , 3×10^{-7} , 5×10^{-7} e $7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, medindo-se o pH a cada ponto e ajustando sempre que necessário. A partir das titulações, calculou-se as capacidades de complexação, as constantes de estabilidade condicional, K' , a concentração de metal livre para cada metal e em cada condição de pH.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Características físico-químicas das águas superficiais da Laguna Mundaú

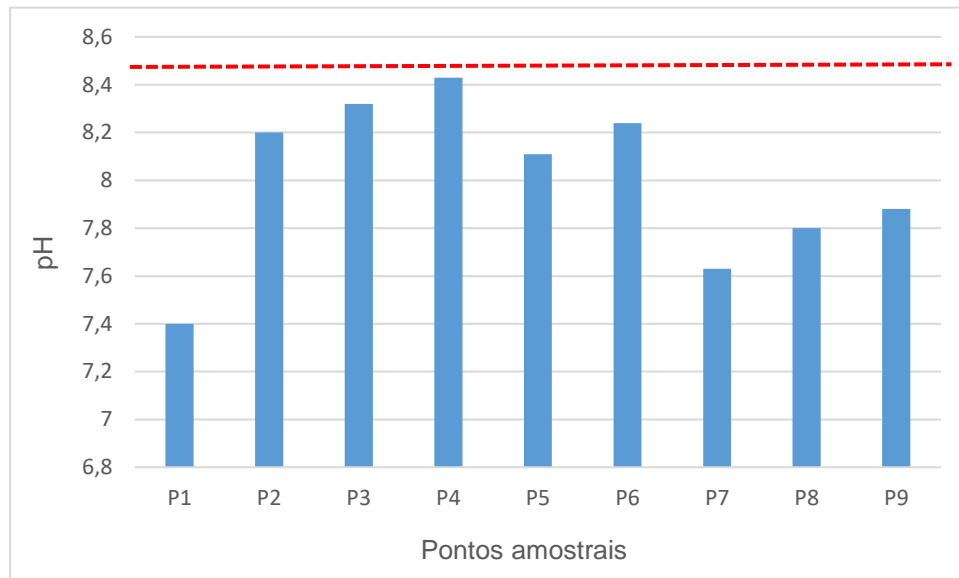
Caracterizar físico-quimicamente as amostras de águas naturais é importante, pois quando comparado com a legislação fornecerá informações essenciais quanto à qualidade desses ecossistemas.

Os parâmetros físico-químicos estudados neste trabalho foram pH, COT, condutividade elétrica, dureza, sulfato (SO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+) e metal total (Cu, Mn, Mg, Ca, Zn, Pb, Cr, Ni e Fe), e terão seus valores apresentados nas Figuras 15-23, comparando-os com os valores regulamentados pela legislação brasileira, pelo trabalho de Lima (2012) que realizou um estudo similar a este no ano de 2010 na mesma laguna e com outros dados da literatura.

A resolução n.º 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente foi a legislação escolhida para comparação com os valores obtidos neste trabalho, pois ela estabelece valores máximos permitidos (VMP) para os parâmetros físico-químico em águas salobras (BRASIL, 2005). De acordo com Lima (2012), as águas da laguna Mundaú possuem salinidade que varia entre 0,5% e 30%, condição necessária para classificá-las como salobra (BRASIL, 2005).

O pH determinado nas amostras de água da laguna Mundaú está apresentado na Figura 15. De acordo com o estabelecido com a resolução 357 do CONAMA de 2005, o VMP de pH para águas salobras é 8,50, assim os valores apresentados na Figura 15 para a laguna Mundaú estão dentro do permitido pela legislação.

Figura 15- Distribuição dos valores de pH obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL. Sendo (---) o VMP de pH pelo CONAMA 357/2005 para águas salobras.



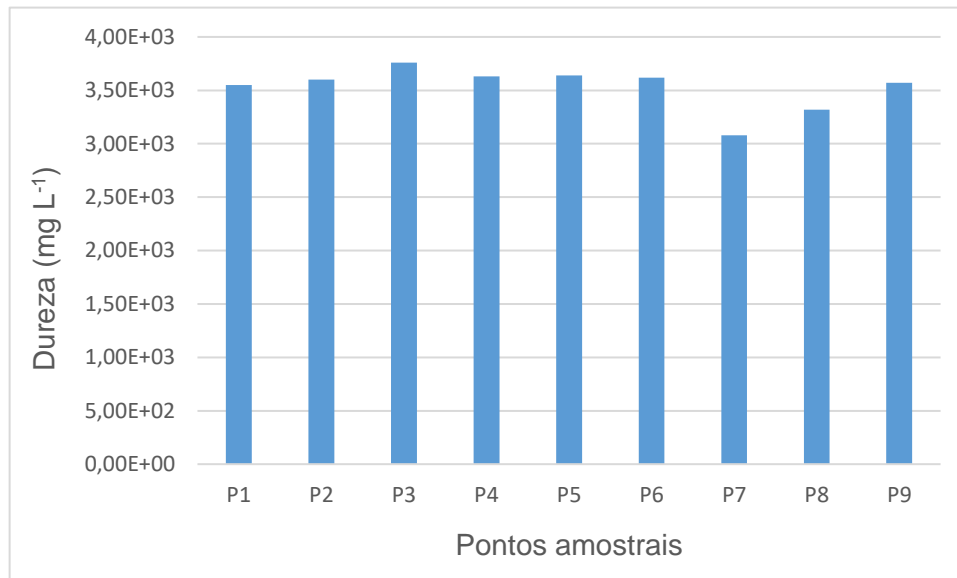
Os sistemas estuarinos lagunares, especificamente, apresentam a tendência de ter um pH mais alcalino (MOURA, 2007; REBELO, 2016), provavelmente devido a elevada concentração de sais de carbonato e o elevado teor de matéria orgânica característicos desse tipo de sistema aquático.

Apesar do exposto acima, não se pode descartar a contribuição dos grandes centros urbanos nas alterações dos valores de pH, principalmente se forem pontuais, como nos pontos P3 e P4, próximos ao VMP. Esses pontos estão perto de grandes bairros da cidade de Maceió, que podem receber descargas diárias de esgoto domiciliar, rico em matéria orgânica, favorecendo a floração de algas e cianobactérias que em seu processo fotossintético retiram gás carbônico da água deixando o meio mais alcalino (JARDIM, 2011).

Os valores de pH obtidos neste trabalho estão próximos ao encontrado por Lima (2012) que variou de 7,50 – 8,60, determinados para a mesma laguna e na mesma estação (seca), no ano de 2010. Houve uma pequena variação um pouco para valores menores, indicando que a laguna Mundaú conseguiu manter seu pH praticamente constante no intervalo de cinco anos.

Além do pH, a dureza é comumente determinada em análise de águas naturais e neste trabalho os valores obtidos para este parâmetro nas amostras de água da laguna Mundaú são mostrados na Figura 16.

Figura 16- Distribuição do nível de dureza (mg L^{-1}) da água determinados nos pontos amostrais da Laguna Mundaú/AL.

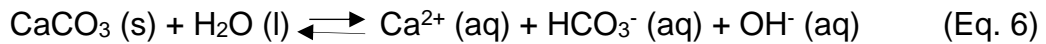


A dureza é equivalente a concentração total de todos íons multivalentes presentes em amostras de água natural, sendo expressa em termos da concentração de carbonato de cálcio, CaCO_3 (SKOOG et al., 2008). No entanto, a concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , geralmente, excede a concentração dos demais cátions, a ponto de a dureza ser considerada a soma da concentração desses dois cátions (ANDRADE et al., 2010; CRESTANI, 2013).

Segundo o Ministério da Saúde (BRASIL, 2014), as águas naturais podem ser classificadas segundo grau de dureza, sendo consideradas mole ($[\text{CaCO}_3] < 50 \text{ mg L}^{-1}$), dura ($[\text{CaCO}_3]$ entre 150 e 300 mg L^{-1}) e muito dura ($[\text{CaCO}_3] > 300 \text{ mg L}^{-1}$).

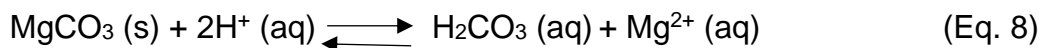
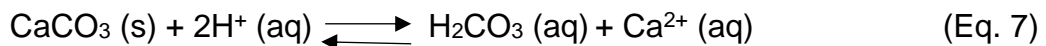
Segundo a Figura 16, os pontos amostrais tiveram uma distribuição da dureza praticamente homogênea. Este fato pode ser explicado pela influência das marés do oceano Atlântico que insere suas águas salgadas na laguna, e por ela ter uma extensão relativamente pequena e trocar suas águas com o oceano rapidamente (ciclo de duas semanas) (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2005), acaba por deixar as águas da laguna sempre com concentrações elevadas de sais.

Ainda de acordo com a Figura 16, todos os pontos amostrais são classificados como muito duros. No ambiente do qual foram coletados, pôde-se observar quantidades consideráveis de fragmentos de conchas de moluscos, as quais possuem como composição principal o carbonato de cálcio, que em solução aquosa pode se decompor (Equação 6), liberando os íons cálcio e, conseqüentemente, aumentando a dureza da água (LIMA, 2012).



Nota-se na Equação 6 que são formados íons hidróxidos (OH^-), o que pode justificar, também, o elevado valor de pH obtido nos pontos amostrais da laguna. Apesar do CaCO_3 ser pouco solúvel em água, $K_{\text{ps}} = 8,7 \times 10^{-9}$ (VOGEL, 1981), deve-se levar em consideração que as carapaças devem estar na laguna a tempo suficiente para serem afetadas pela dinâmica físico-química do meio, que pode permitir a sua solubilização.

Um fator que pode influenciar no aumento da dureza é o pH. Caso o meio passe a ter características ácida ($\text{pH} < 7$), os sais de cálcio e magnésio terão sua solubilidade aumentada, uma vez que haverá uma alta concentração de íons hidrônios (H_3O^+) reagindo com os íons carbonato (CO_3^{2-}) formando ácido carbônico e liberando os cátions, deslocando o equilíbrio mostrado na Equação 6 (LIMA, 2012), conforme mostrado nas Equações 7 e 8:



Um possível problema com o aumento da solubilidade do CaCO_3 devido diminuição no valor do pH do meio, seria que os organismos vivos, como o Sururu e Maçunin, que possuem carapaças que são a base de carbonato de cálcio, morreriam uma vez que suas carapaças seriam solubilizadas.

A dureza da água pode, também, influenciar diretamente na disponibilidade de metais para os organismos vivos devido à baixa solubilidade apresentada por alguns carbonatos de metais, por exemplo: BaCO_3 ($K_{\text{ps}} = 8,1 \times 10^{-9}$); CaCO_3 ($K_{\text{ps}} = 8,7 \times 10^{-9}$); MgCO_3 ($K_{\text{ps}} = 1 \times 10^{-5}$); PbCO_3 ($K_{\text{ps}} = 7,4 \times 10^{-14}$); SrCO_3 ($K_{\text{ps}} = 3,2 \times 10^{-7}$) (VOGEL, 1981). Este fato importante, uma vez que em sistemas com altos valores de pH e dureza, como a laguna Mundaú, pode-se inferir que metais como chumbo e cádmio, altamente tóxicos, não estarão livres para serem absorvidos pela biota.

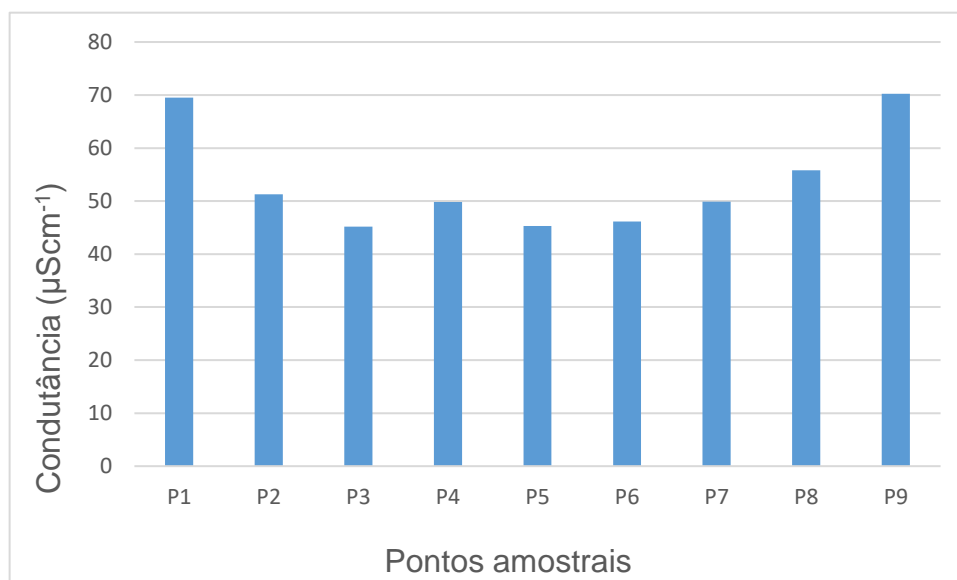
A resolução 357/2005 do CONAMA não estabelece um VMP para a dureza em águas salobras. No entanto, o Ministério da Saúde, por meio da Portaria n.º 2.9914 de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), estabelece que o VMP de dureza é 500 mgL^{-1} , para águas de consumo humano, o que torna as águas da laguna Mundaú, considerando apenas a dureza, não apropriada para o consumo humano.

Comparou-se os resultados de dureza deste trabalho com os resultados publicados por Lima (2012), que obteve valores entre $3100 - 3900 \text{ mg L}^{-1}$ de CaCO_3

para a laguna Mundaú em 2010, e observou-se que os resultados foram muito semelhantes, concluindo-se que a laguna não teve alteração na influência que recebe do oceano.

A condutividade elétrica foi mais um parâmetro determinado nos pontos coletados, e é definida como a capacidade da água em conduzir corrente elétrica, estando diretamente relacionada com a presença de sais dissolvidos na água (MOURA, 2007; REBELO, 2016). Os valores de condutividade elétrica obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú estão apresentados na Figura 17.

Figura 17- Distribuição dos valores de condutividade (μScm^{-1}) nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL.



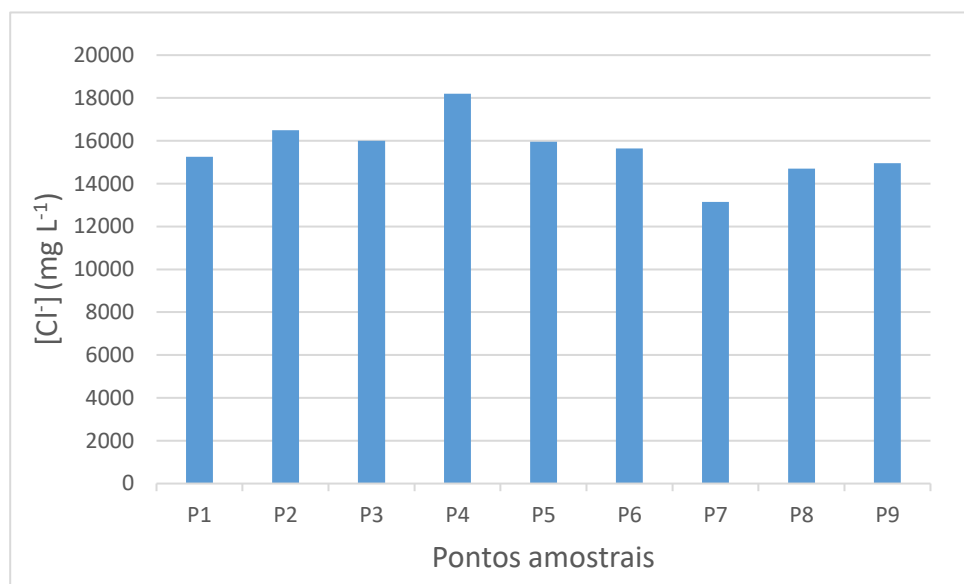
De acordo com a Figura 17, a condutividade elétrica pouco variou dos pontos P2 à P8 mas, por sua vez, os pontos P1 e P9 apresentaram valores mais elevados, fato que pode ser justificado pela proximidade desses pontos com os canais que ligam a laguna com oceano Atlântico, conseqüentemente recebendo águas com maior concentração de sais. A medida que a água salgada do oceano Atlântico vai adentrando na laguna a concentração de sais vai diminuindo, por conta da diluição, provocando assim um decréscimo na condutividade elétrica ao longo da laguna.

Destaca-se que a resolução 357 do CONAMA não delimita um VMP para este parâmetro em águas salobras. Contudo, os resultados deste trabalho (70,10-46,45 μScm^{-1}) corroboraram com os valores de condutância obtidos por Lima (2012) que

foram de $78,30 - 42,00 \mu\text{S cm}^{-1}$, reforçando o fato da laguna conservar suas características.

Mediu-se, também, os níveis de cloreto nos pontos amostrais da laguna, expressos na Figura 18. Os valores apresentaram pouca variação, condizentes com a característica do meio estudado, uma vez que o mesmo renova suas águas com as do mar em um curto espaço de tempo, cerca de duas semanas (AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS, 2006), o que pode provocar essa distribuição homogênea desse ânion.

Figura 18– Distribuição da concentração de íons Cl^- (mg L^{-1}) nos pontos amostrais da Laguna Mundaú/AL.



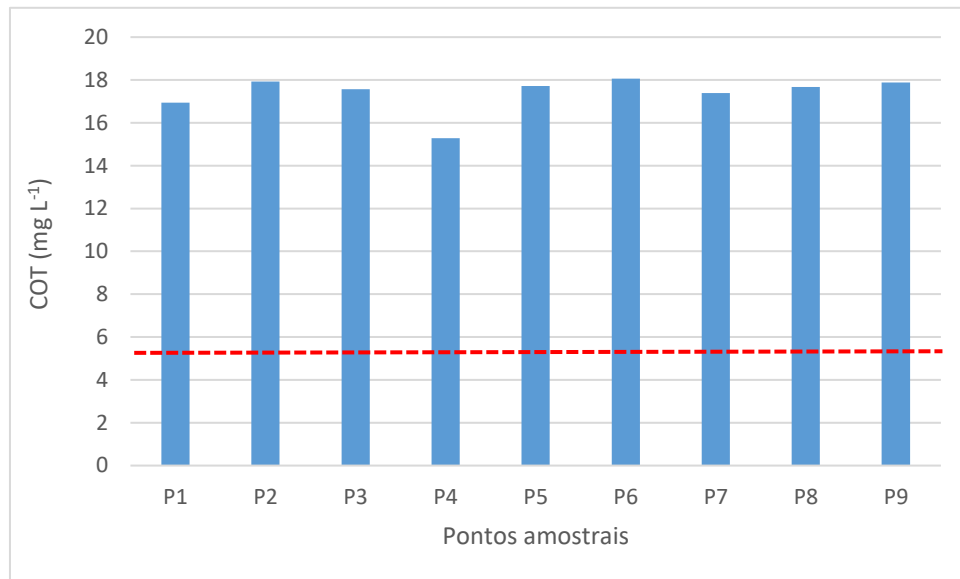
Destaca-se que os pontos P2, P3, P4, P5 E P6 foram os que apresentaram os maiores teores de cloreto, apesar dos pontos P1 e P9 estarem mais próximos do oceano Atlântico que naturalmente deveria ter os maiores valores para esse íon.

Nesse sentido, Botero et al. (2014), apontam que concentrações elevadas de cloreto em águas naturais são comumente utilizadas como indicativo de lançamento de esgoto bruto, e elevadas concentrações desse ânion são consequências da presença de urina humana lançada diretamente no ambiente aquático.

Os pontos P2 à P8 estão próximos de grandes bairros da cidade de Maceió (Vergel, Muntange e Bebedouro respectivamente) e da cidade de Coqueiro Seco, que podem lançar seus esgotos ou efluentes industriais diretamente na laguna causando esse aumento de cloreto.

A Figura 19 apresenta os teores de carbono orgânico total (COT) determinados nas amostras de água da laguna Mundaú determinados neste trabalho, comparando-os com os valores máximos permitidos de COT determinados pela resolução do CONAMA 357 de 2005.

Figura 19– Distribuição dos valores obtidos para COT (mgL^{-1}) nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL. Sendo (---) o VMP de COT pelo CONAMA 357/2005 para águas salobras.



De acordo com Bissuti et al. (2004) os níveis de COT podem ser utilizados como indicador de contaminação de águas por compostos orgânicos sintéticos, ou seja, podem refletir o despejo de matéria orgânica via esgotos ou efluentes em águas naturais (DEL GRANDE et al., 2014).

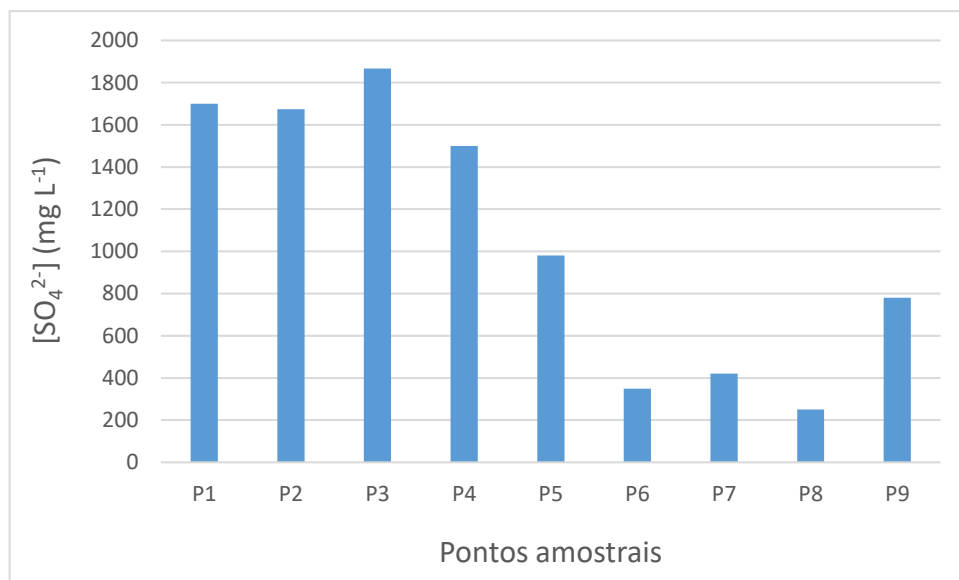
Com exceção do ponto P4, a distribuição dos níveis de carbono orgânico total estão distribuídos de forma homogênea, nos pontos coletados. De acordo com a legislação brasileira o VMP para o COT em águas salobras é de 5 mgL^{-1} , valor muito inferior ao obtido neste trabalho. Este pode indicar que laguna está recebendo grandes quantidades de matéria orgânica, e por ser um ambiente aquático próximo de grandes centros urbanos infere-se que esse aporte provém de esgotos domésticos.

O excesso de COT pode causar diminuição na demanda bioquímica de oxigênio, uma vez que com o aumento de compostos orgânicos na água mais oxigênio será consumido para oxidar esses compostos. Este fato pode acarretar na diminuição de oxigênio dissolvido na água da laguna resultando na mortandade de peixes e outros organismos aquáticos (GOMES et al., 2007).

Além de diminuir a demanda de oxigênio, altos níveis de COT podem levar a diminuição de espécies metálicas livres no meio, uma vez que a maioria da matéria orgânica presente no ambiente aquático apresenta concentrações elevadas de funcionais contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre elementos que formam complexos estáveis com as espécies metálicas (AZEVEDO; NOWZAKI, 2008). O problema desse fato é que esses complexos podem ser de metais essenciais como ferro, que pode causar um desequilíbrio nutricional para alguns organismos vivos daquele sistema.

O íon sulfato foi mais uma espécie determinada neste trabalho, e os valores obtidos são apresentados na Figura 20. Cabe destacar que a legislação brasileira consultada neste trabalho não delimita um VMP para este íon em águas salobras.

Figura 20– Distribuição concentração de íons SO_4^{2-} (mg L^{-1}) obtidos nos pontos amostrais da Laguna Mundaú/AL.



Esperava-se que a distribuição de sulfato nos pontos amostrais fosse homogênea, uma vez que a laguna renova suas águas com o Oceano relativamente rápido, e por esse ambiente ter apresentado altos valores de pH e dureza que influenciam diretamente na formação de hidróxidos e carbonatos menos solúveis que os sais de sulfato (VOGEL, 1981).

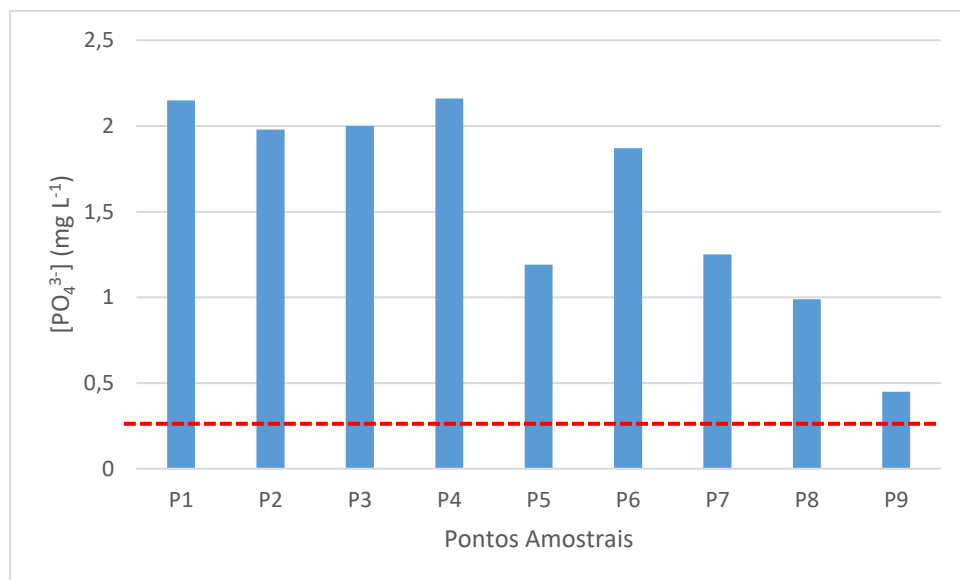
Sabe-se que, naturalmente, os valores de sulfato variam ente 2 a 80 mg L^{-1} , no entanto, em regiões próximas a grandes centros urbanos sua concentração pode chegar a valores de até 1000 mg L^{-1} graças ao incremento desse ânion via esgotos e efluentes industriais (LIMA, 2012).

Nesse sentido, nota-se, a partir da Figura 20, que todos os pontos apresentam valores de sulfato acima da variação natural, todavia os pontos próximos a cidade de Maceió são os que estão com maior teor dessa espécie e, com isso, infere-se que a influência dos resíduos gerados por esta cidade teve grande responsabilidade no aumento da concentração desse ânion.

Um nutriente amplamente determinado nos estudos em sistemas aquáticos é o fósforo. Esta espécie está distribuída no ambiente na forma de fosfatos ou ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico (MOURA, 2007).

Neste trabalho quantificou-se apenas a concentração de fósforo livre na forma de íons fosfatos (PO_4^{3-}) e os resultados estão expressos na Figura 21. A concentração de íons fosfato (PO_4^{3-}) foi determinada como mais um parâmetro para análise da qualidade da água nas amostras da laguna Mundaú. Os valores desse íon são comparados com o VMP pelo CONAMA 357 DE 2005, na Figura 21, para a classe das águas salobras, sendo valor máximo permitido para fósforo total de $0,186 \text{ mgL}^{-1}$.

Figura 21– Distribuição dos valores de PO_4^{3-} (mgL^{-1}) obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL. Sendo, (---) o VMP de fósforo total pelo CONAMA 357/2005 para águas salobras.



A partir da Figura 21, conclui-se que todos os pontos amostrais apresentaram concentração de fósforo livre ($0,45\text{-}2,16 \text{ mgL}^{-1}$), na forma de fosfato, superior ao VMP ($0,186 \text{ mgL}^{-1}$) pela legislação brasileira para fósforo total em águas salobras. Esse fato também foi observado por Lima (2012), em seu estudo realizado na laguna Mundaú em 2010, onde os valores encontrados por ele variaram entre $0,30 - 1,02 \text{ mg L}^{-1}$.

Mais uma vez, os pontos mais próximos a cidade de Maceió (P1, P2, P3 e P4) apresentaram os maiores valores para a concentração de fósforo, mostrando o potencial poluidor que essa grande cidade tem para as águas da laguna Mundaú.

A presença elevada concentração de fósforo em águas naturais é largamente estudada na literatura (LIMA, 2012; MOURA; 2007; REBELLO, 2007) e as principais vias de aporte para este ânion são a lixiviação de áreas de cultivo agrícola devido a presença de fertilizantes fosfatados e, a outra via são os resíduos líquidos de esgotos e efluentes industriais que levam para o ambiente aquático resíduos a base de detergente ou matéria orgânica que contém vários ortofosfatos.

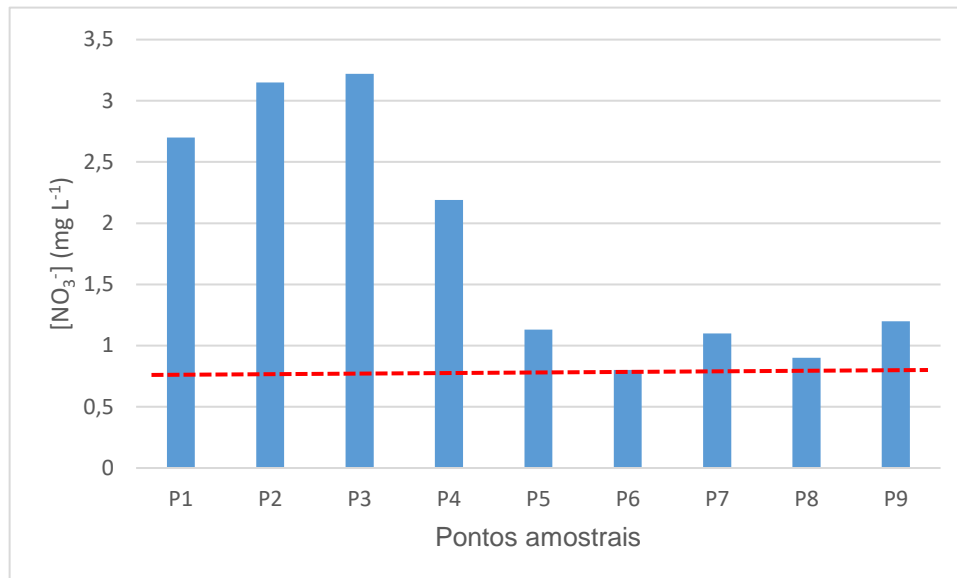
Nesse sentido, a laguna Mundaú fica envolta da cidade de Coqueiro Seco que tem sua economia baseada, principalmente, no cultivo de coco e cana de açúcar, inferindo-se que a ação das chuvas naquela região pode levar os fertilizantes para a laguna.

Na outra margem da laguna encontra-se a cidade de Maceió, que tem sua economia baseada na indústria, além de ter alta densidade populacional as margens da laguna, podendo acarretar no lançamento direto ou indireto dos esgotos e efluentes no leito da laguna.

A principal consequência da elevada concentração desse íon é que ele é fonte de fósforo para algas e microrganismos, que ajuda eles a se desenvolverem rapidamente, provocando o fenômeno da eutrofização. Este fato pode levar ao consumo acelerado do oxigênio dissolvido na água, que é um problema grave, pois pode acarretar na morte em grande escala de peixes e outros organismos vivos, causando um desequilíbrio ambiental para o sistema aquático, e um desequilíbrio econômico-social para os pescadores e o mercado local que dependem da pesca e venda dessas espécies (MOURA, 2007).

Outro elemento importante no processo de eutrofização é o nitrogênio. Em águas naturais ele é encontrado, principalmente, na forma de íons nitrato e, assim, foi mais um parâmetro avaliado neste trabalho, tendo seus valores expressos na Figura 22. A resolução do CONAMA 357 de 2005 determina que para águas salobras o VMP para nitrato é de 0,70 mg L⁻¹.

Figura 22– Distribuição dos valores de NO_3^- (mgL^{-1}) obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL. Sendo (---) VMP de NO_3^- pelo CONAMA 357/2005 para águas salobras.



A presença de nitrato em águas naturais pode indicar poluição recente, uma vez que a matéria orgânica nitrogenada é passível de oxidação na água, devido principalmente a ação de bactérias nitrificantes (LIMA, 2012).

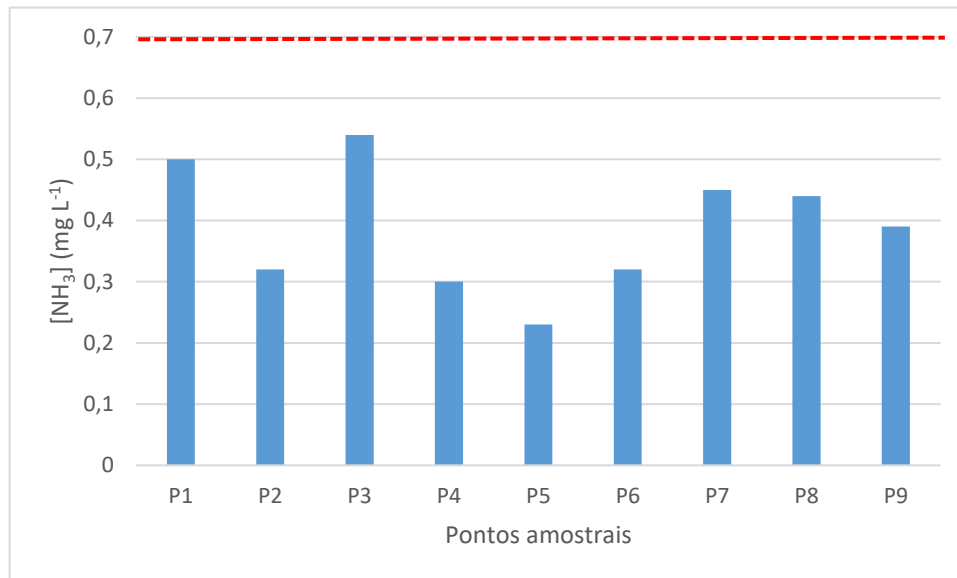
Novamente, os pontos de 1 - 4, próximo à cidade de Maceió, apresentaram os maiores valores, reforçando o fato de que as regiões da laguna próximas aos grandes bairros dessa cidade estão sofrendo fortes impactos de contaminação, com indicativos de contaminação por esgoto doméstico, efluentes industriais e resíduos de fontes agroindustriais.

Os valores para nitrato quantificados nesta pesquisa (0,8-3,22) foram comparados com os resultados obtidos por Lima (2012) no ano de 2010, onde os valores deste apresentaram uma variação de 1,00-3,00 mgL^{-1} , ou seja, a concentração deste ânion pouco variou ao longo da laguna nos últimos 5 anos, mesmo estando em níveis muito acima do permitido pela legislação brasileira.

Uma outra fonte de nitrogênio em águas naturais é o íon amônio. A Figura 23 apresenta os valores obtidos para essa substância nos pontos amostrais da laguna Mundaú. O CONAMA 355 de 2005, estipula que o VMP de nitrogênio amoniacal total para águas salobras é de 0,70 mgL^{-1} .

Altas concentrações de amônia podem causar efeitos tóxicos a fauna e flora do meio aquático, além de comprometer a qualidade da água para uso humano.

Figura 23– Distribuição dos valores de NH_4^+ (mgL^{-1}) obtidos nos pontos amostrais da laguna Mundaú/AL. Sendo $(- - -)$ o VMP para NH_4^+ pelo CONAMA 357/2005 para águas salobras.



De acordo com os resultados mostrados na Figura 23, todos os pontos analisados da Laguna Mundaú estão abaixo do limite permitido pela legislação brasileira para águas salobras. Apesar da região apresentar indícios de sofrer contaminação das cidades ribeirinhas, o fato disso não se refletir em altos valores de íon amônio é a sua rápida conversão em íons nitratos (MOURA, 2007).

No entanto, ao comparar os valores obtidos neste trabalho com os valores de Lima (2012) ($0,39 - 1,31 \text{ mg L}^{-1}$), nota-se uma leve diminuição na concentração desse íon.

A Tabela 3 mostra a comparação dos valores calculados para os parâmetros físico-químicos pH, dureza, condutividade, sulfato, nitrato, amônio e nitrato calculados neste trabalho com os resultados divulgados na literatura para outras regiões brasileira.

Tabela 3– Comparação dos valores de pH, dureza, condutividade, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_4^+ , NO_3^- , obtidos para a laguna Mundaú/AL, com valores divulgados na literatura brasileira

Local Tipo de água	pH	Dureza (mgL^{-1})	Condutividade ($\mu\text{s cm}^{-1}$)	SO_4^{2-} (mg L^{-1})	PO_4^{3-} (mg L^{-1})	NH_4^+ (mgL^{-1})	NO_3^- (mg L^{-1})	Referência
L. Mundaú – AL Salobra C.L.*	7,40 - 8,40	3100,00 – 3800,00	45,00 – 70,00	250,00 – 1850,00	0,40 – 2,15	0,22 – 0,52	0,80 – 3,20	Este trabalho
Jacarepaguá – RJ Salobra Baía do	7,00 – 9,40	N.D.**	40,00 – 300,00	N.D.	0,20 – 2,00	N.D.	0,01 – 1,00	REBELO (2016)
Guajará – PA Salobra	5,70 – 7,40	N.D.	20,00 – 112,00	10,00 – 120,00	0,05 – 0,20	N.D.	0,40 – 0,90	MOURA (2007)
Rio das Velhas – MG Doce	4,80 – 6,70	N.D.	10,00 – 30,00	N.D.	0,20 – 2,00	0,10 – 1,50	0,30 – 3,00	JARDIM (2011)
Bacia do rio Gama – DF Doce	5,81 – 6,18	N.D.	15,80 – 20,40	N.D.	N.D.	0,02 – 0,14	0,87 – 1,73	MOURA; BOAVENTURA; PINELLI (2009)
L. Mundaú – AL Salobra	7,50 – 8,60	3100,00 – 3900,00	42,00 - 78,30	900,00 – 2000,00	0,30 – 1,02	0,39 – 1,31	1,00 – 3,00	LIMA (2012)

*C.L. Complexo lagunar/ ** N.D. não detectado

A partir da Tabela 3, pode-se observar que o pH das águas salobras tende a deixar o meio alcalino, por sua vez o pH de águas doce deixa o meio levemente ácido. A condutividade tende a ser maior em água salobras, uma vez que há maior concentração de sais nesse ambiente do que no de água doce.

Por sua vez, os valores dos íons sulfato, fosfato, amônio e nitrato não seguiram o mesmo padrão do pH e da condutividade. Esse fato está diretamente relacionado com a interação da sociedade com o sistema aquático, ou seja, quanto mais intensa forem as atividades industriais no entorno do sistema maior serão as chances desse ambiente de ter altas concentrações dessas espécies, a ponto de se tornarem nocivas ao meio.

5.2. Concentrações de metais nas amostras de água da laguna Mundaú

As concentrações totais de Cu, Fe, Ca, Mg, Ni, Zn, Pb, Cd, Mn e Cr nas amostras de água da laguna Mundaú, e a comparação com os valores máximos permitidos pela resolução 357/2005 do CONAMA estão listados na Tabela 4.

Tabela 4- Comparação da concentração de metais totais (em mgL⁻¹) determinada nas amostras de água da Laguna Mundaú/AL com valores máximos permitidos (em mgL⁻¹) pelo CONAMA 357/2005 para metais em águas salobras.

Metal	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	VMP
Cu	0,021±0,005	0,030±0,003	0,010±0,004	0,020±0,002	<LOQ*	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,07
Fe	0,980±0,020	0,9900±0,018	1,080±0,200	1,120±0,060	0,110±0,040	0,230±0,030	0,092±0,050	0,546±0,020	0,180±0,015	0,3
Mn	0,110±0,030	0,090±0,050	0,050±0,010	0,080±0,010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1
Ca	27,300±0,100	29,30±0,34	27,30±0,450	27,30±0,180	29,300±0,330	29,300±0,440	26,800±0,660	25,700±0,520	27,800±0,89	N. d.
Mg	80,100±0,760	81,10±0,63	85,10±0,700	81,90±0,660	81,900±0,820	81,500±0,720	69,300±0,450	75,000±0,810	80,05±0,99	N. d.
Pb	1,010±0,030	1,320±0,020	0,980±0,010	1,110±0,050	0,230±0,050	0,150±0,010	0,080±0,010	0,450±0,010	0,100±0,01	0,21
Zn	1,190±0,010	1,110±0,030	1,040±0,010	0,980±0,030	0,232±0,010	0,125±0,020	0,165±0,020	0,333±0,010	0,579±0,01	0,12
Ni	0,065±0,010	0,050±0,007	0,070±0,010	0,050±0,010	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,07
Cd	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04
Cr	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,10

*< LOQ: Abaixo do limite de detecção; ** N. d. : Não definido.

De acordo com a Tabela 4, apenas quatro pontos apresentaram valores quantificáveis para concentração de cobre (Cu). Quando comparado com o VMP permitido pela legislação para águas salobras nota-se que todos os pontos estão abaixo, portanto, não apresentando riscos.

Os valores da concentração dos íons ferro (Fe) para os pontos P1 ao P4 e o ponto P8 estão acima do VMP pela resolução do CONAMA 357 de 2005 para esse cátion que é de $0,3 \text{ mgL}^{-1}$.

Ressalta-se que os pontos que apresentaram maiores valores de ferro foram os próximos a cidade de Maceió, reforçando a ideia de que os grandes centros urbanos podem estar influenciando na qualidade das águas que os cerca.

O cátion manganês (Mn^{2+}) só apresentou valores nos pontos P1 à P4 (próximos à cidade de Maceió), sendo o P1 o único ponto acima do VMP pela legislação brasileira para águas salobras. A Tabela 4 apresenta, também, os valores da concentração total de cálcio (Ca) e magnésio (Mg), mas nesses dois casos não há um VMP para suas concentrações total em águas salobras.

Moura (2007) afirma que cálcio e magnésio são nutrientes muito importantes para o crescimento e desenvolvimento de animais, como crustáceo, e para plantas e algas. Ainda segundo Moura (2007), o cálcio, em águas naturais, é geralmente encontrado na concentração de até 250 mgL^{-1} e o magnésio pode atingir até 100 mgL^{-1} .

Chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) foram também foram quantificados nas amostras de água da Laguna Mundaú. De acordo com a Tabela 4, os pontos com maiores valores para os três metais são os próximos a cidade de Maceió (P1-P4), reforçando a ideia do potencial poluidor desta cidade.

Os pontos P1, P2, P3, P4 e P8 apresentaram teor total de chumbo acima do VMP para este metal em águas salobras.

As concentrações de zinco (Zn) também apresentaram os maiores valores nos pontos próximos a cidade de Maceió. Mas todos os pontos ficaram com valores acima do VMP pela resolução do CONAMA 357 de 2005.

A concentração total de níquel (Ni) determinada nos pontos amostrais da laguna Mundaú está de acordo com o VMP pela legislação brasileira consultada neste trabalho que regulamenta os parâmetros para o ambiente aquático.

Chumbo e níquel não são considerados nutrientes para os organismos vivos, e podem causar intoxicações, alterando enzimas e estruturas celulares, podendo levar

a morte; por sua vez, o zinco é um nutriente importante, podendo integrar estruturas de proteínas e catálise de diversas enzimas (LIMA, 2012).

Não foi possível quantificar os valores das concentrações totais de cádmio (Cd) e cromo (Cr), pois os mesmos estavam abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada.

Vale ressaltar que para determinação desses metais acidificou-se as amostras, fazendo com que os cátions ficassem livres na solução. No entanto, no ambiente aquático essas espécies encontram-se como sais, complexos ou hidróxidos que, na maioria das vezes, são pouco solúveis, logo a concentração elevada de alguns cátions como ferro, chumbo e zinco podem, na verdade, estar em uma daquelas formas e suas formas mais ativa, o cátion livre, estará em baixa quantidade.

Assim, como o pH, COT e ânions das amostras da laguna Mundaú foram obtidos em valores elevados a probabilidade de os cátions quantificados neste estudo estarem na forma de sal, hidróxido ou complexo pouco solúvel é alta.

5.3. Caracterização da MON-MPS extraída da laguna Mundaú

Segundo Canellas e Santos (2005), a MON, geralmente, apresenta grande quantidade de grupos funcionais, tornando-se crucial caracterizá-la, para assim poder inferir acerca desses grupos funcionais e, conseqüentemente, sobre como essa substância interagirá com as espécies do meio.

Dessa forma, toda a matéria orgânica natural extraída do material particulado em suspensão (MON-MPS) obtida da laguna Mundaú foi caracterizada por espectroscopia de absorção de radiação na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) e por espectroscopia de fluorescência molecular (BOTERO, 2010; BOTERO et al., 2014; NARIMOTO, 2006; OLIVEIRA, 2007). A MON-MPS foi caracterizada por teor de carbono orgânico total, COT, obtendo-se um valor de 398 mgL⁻¹. Vale ressaltar que a MON-MPS é uma amostra composta, mistura das MON extraídas dos 9 pontos amostrais da laguna.

Para a caracterização por espectroscopia nas regiões do UV-Vis optou-se pelo uso da razão E_4/E_6 , que consiste na determinação das absorbâncias nos comprimentos de onda 465nm (E_4) e 665 nm (E_6). Este parâmetro serviu como um indicativo do grau de humificação, que geralmente está associado a relação entre dois tipos de estruturas diferentes presente na MON: grupos funcionais aromáticos ou com

ligações insaturadas em sistemas conjugados (ácidos carboxílicos, fenóis, quinonas etc.) e as estruturas alifáticas (SANTOS, F., 2014).

De acordo com literatura, quando a razão E_4/E_6 é menor que 4 indica maior presença grupos aromáticos, caracterizando que a MON possui um grau de humificação elevado. Quando os valores são maiores que 4, indica maior presença de estruturas alifáticas, indicando baixo grau de humificação (BOTERO, 2010; NARIMOTO, 2006; SANTOS, C., 2014).

A Tabela 5 mostra os valores da razão E_4/E_6 obtida para MON-MPS da laguna Mundaú, assim como a comparação dos resultados obtidos com a matéria orgânica natural de diferentes matrizes.

Tabela 5– Comparação dos valores da razão E_4/E_6 obtidas para a MON-MPS com outras matrizes de matéria orgânica natural. Razão E_4/E_6 feita em $[\text{NaHCO}_3]$ $0,05 \text{ molL}^{-1}$ com $[\text{MON-MPS}]$ ajustada para 10 mgL^{-1} em termos de TOC, medida em cubeta de vidro em 465 nm e 665 nm.

Amostras	E_4/E_6	Fonte
MON-MPS	1,30	Este trabalho.
MON de Sedimento do Rio	3,18	BOTERO, et al., 2014.
Substância Húmica Aquática	6,50	LIANG et al.; 2009.
MON de turfa aquática	3,47	BOTERO, 2010.

Pelos dados apresentados na Tabela 5, pode-se inferir, a partir da razão E_4/E_6 , que a matéria orgânica extraída do material particulado apresenta elevado grau de humificação. Isso indica que a concentração de grupos funcionais aromáticos como ácidos carboxílicos e fenóis estão em grande quantidade, o que pode representar um ganho na capacidade da MON-MPS em complexar contaminantes inorgânicos, como metais tóxicos.

Observa-se que a MON-MPS da Laguna Mundaú possui os menores valores dessa razão E_4/E_6 , de acordo com a Tabela 5. Apesar de que nessa comparação a MON-MPS ser mais humificada, cabe ressaltar que a MON não tem fórmula estrutural definida e está em processo contínuo de humificação, podendo assim alcançar valores ainda menores desse parâmetro com o passar dos anos (CANELLAS; SANTOS, 2005). Por isso que a caracterização da MON é pré-condição fundamental para se entender os processos de interação dessa substância com outras espécies.

Nas últimas décadas, a espectroscopia nas regiões do UV-Vis tem sido utilizada como uma técnica complementar à espectroscopia de fluorescência molecular, por esta última ser mais sensível que para caracterização da matéria orgânica e de suas frações, permitindo discriminar os diferentes agrupamentos de

cromóforos (grupos funcionais) presentes nas moléculas constituintes da MON, fornecendo informações mais precisas sobre o grau de humificação (NARIMOTO, 2006; SANTOS, F. 2014).

Dessa forma, analisou-se, pela técnica espectroscópica de fluorescência molecular, o grau de humificação da MON-MPS, utilizando as metodologias de Zsolnay et al. (1999), Kalbitz et al. (1999) e Milori et al. (2002). Os resultados obtidos por esses métodos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6– Resultados de caracterização para MON-MPS da laguna Mundaú/AL, obtidos pelas metodologias de Zsolnay et al. (1999); Kalbitz et al. (1999); Milori et al. (2002). Medidas feitas em $[\text{NaHCO}_3]$ $0,05 \text{ molL}^{-1}$ diluindo a $[\text{MON-MPS}]$ 10 mgL^{-1} .

AMOSTRAS	ÍNDICE	RESULTADO
MON-MP	A_4/A_1 (ZOSLNAY et al., 1999)	0,400
	A_{465} (MILORI et al., 2002)	963,95
	I_{450}/I_{330} (KALBITZ et al., 1999)	3,25

Os índices de humificação de Zsolnay et al. (199), Kalbitz et al. (1999) e Milori et al. (2002) baseiam-se no fato de que macromoléculas, como a MON-MPS, em análise de fluorescência tendem a deslocar os espectros formados para comprimentos de onda longos (geralmente maior que 400 nm), devido ao elevado peso molecular e elevada concentração de compostos aromáticos. Este último relacionado ao processo de humificação, sendo que quanto mais humificada maior será a tendência de haver grandes quantidades de estruturas aromáticas na supramolécula (NARIMOTO, 2006).

Dessa forma, os índices de humificação acima citados se relacionam diretamente com o grau de humificação, uma vez que sendo razões (índice A_4/A_1 e I_{450}/I_{330}) colocam no numerador da razão o valor da área ou da intensidade de fluorescência da área dos espectros de maior comprimento de onda, ou seja, quanto maior for o valor do numerador maior o índice e mais humificada a macromolécula. Já no caso do índice A_{465} , que mede toda a área do espectro formado, infere-se que quanto maior for a área do espectro maior a quantidade de estruturas aromáticas, elevando o grau de humificação (KALBITZ et al., 1999; MILORI et al., 2002; ZSOLNAY et al., 1999).

Na revisão da literatura não foi possível encontrar publicações que utilizassem esses índices em fontes de matéria orgânica aquática, sendo utilizadas em matrizes de diferentes tipos de solos. Mas, apesar de não haver um valor de referência para os

índices estudados, pode-se inferir que nos índices propostos por Kalbitz et al. (1999) e Milori et al. (2002) indicam que a MON-MPS apresenta grau de humificação elevado, uma vez que seus valores apontam que a fração aromática da substância está em maior quantidade que a fração alifática.

Os resultados de UV-Vis e fluorescência apontam que a MON-MPS possui elevado grau de humificação, conseqüentemente os grupos aromáticos característicos desse tipo de substância tais como fenóis, ácidos carboxílicos, quinonas entre outros, fará dessa matéria orgânica um regulador dos contaminantes tóxicos podendo, quando em condições físico-químicas favoráveis, complexa-los, conseqüentemente, tornando-os indisponíveis para a biota da laguna Mundaú.

5.4. Estudo de interação entre Cd^{2+} e Pb^{2+} com a MON-MPS da laguna Mundaú

Os metais cádmio e chumbo apresentaram-se de formas diferentes no ambiente aquático da laguna Mundaú. O primeiro, praticamente, não está presente naquele sistema e o segundo metal está em quantidades muito elevada (ver Tabela 4). Esses dois metais são considerados extremamente tóxicos, principalmente por não fazerem parte da cadeia alimentar dos seres vivos e por causar problemas a saúde mesmo em nível traço (WORLD BANK GROUP, 1998).

Sabe-se que a MON exerce papel importante no controle da disponibilidade desses metais para o meio (BOTERO et al., 2014). E como a MON de um ambiente é única, pois possui estrutura própria e diferente das de outros sistemas (em tamanho, número de grupos funcionais, conformação etc.), torna-se de suma importância a realização de estudos de interação desses com essas substâncias afim de conhecer os principais parâmetros que podem influenciar na disponibilidade desses metais.

Desse ponto de vista, pode-se aplicar as técnicas eletroanalíticas para avaliar essas interações. No caso do chumbo, na laguna Mundaú, é de fundamental importância esse estudo, pois como esse metal está em elevada concentração naquele ambiente, o conhecimento de como a variação de pH afeta na capacidade de complexação do Pb com a MON-MPS ou como afeta o equilíbrio que o mantém como complexo estável com essa substância, é essencial para gerenciamento e de tomadas decisões acerca de como prevenir a contaminação, através do cátion livre, para a fauna e flora do local.

Já no caso do Cd, que não se apresentou em concentrações relevantes na laguna Mundaú, os estudos de interação com MON-MPS foram importantes pois

permitiram antecipar as informações sobre os principais parâmetros de complexação, além de ajudar a traçar estratégias e limites locais sobre descartes de resíduos que contenham esse elemento.

5.4.1. Otimização da técnica AGNES

A AGNES é uma técnica cronopotenciométrica de redissolução, que precisa ter o potencial de deposição, E_d , e o tempo de deposição, t_d , otimizados para aplicação da técnica nas condições de equilíbrio nernstiano e ausência de gradientes dos pares redox dos metais estudados (PARAT et al., 2011).

Vale ressaltar que na cronopotenciometria de redissolução o metal estudado é acumulado na superfície de um eletrodo, para em seguida ser reoxidado pela aplicação de uma baixa corrente de oxidação, I_s (10^{-6} A), e o sinal analítico é o tempo de reoxidação, que é proporcional a concentração do metal acumulado no eletrodo (TOWN; VAN LEEWEUN, 2001).

Neste trabalho, o E_d da AGNES foi otimizado pela técnica de redissolução cronopotenciométrica com varredura de potencial (SSCP), escolhendo-se o potencial de meia onda, $E_{1/2}$, da curva de SSCP como E_d . Essa curva é feita por umas séries de medidas cronopotenciométricas de redissolução, representando graficamente os vários sinais analíticos obtidos (tempo de reoxidação, τ) em função de um longo intervalo de potencial (DOMINGO et al., 2008).

Os metais estudados foram Cd^{2+} e Pb^{2+} , e os potenciais de deposição ótimo para cada metal, obtidos pela curva de SSCP, foram feitas em $NaNO_3$ $0,01$ mol L^{-1} , com as concentrações de cádmio e chumbo em 5×10^{-8} mol L^{-1} (ROCHA, 2009). As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas de SSCP para Cd^{2+} e Pb^{2+} , e através dela escolheu-se os $E_{1/2}$ para os experimentos de otimização do tempo de deposição da AGNES, para os dois metais estudados.

Figura 24- Curva de SSCP construída para Cd^{2+} , com eletrodo de trabalho mercúrio depositado em carbono vítreo. Parâmetros: $E_d = -0,78 \text{ V}$ a $-0,59 \text{ V}$, e $t_d = 45 \text{ s}$, $I_s = 2 \mu\text{A}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$. Sendo: τ o tempo de reoxidação e E_d o potencial de deposição.

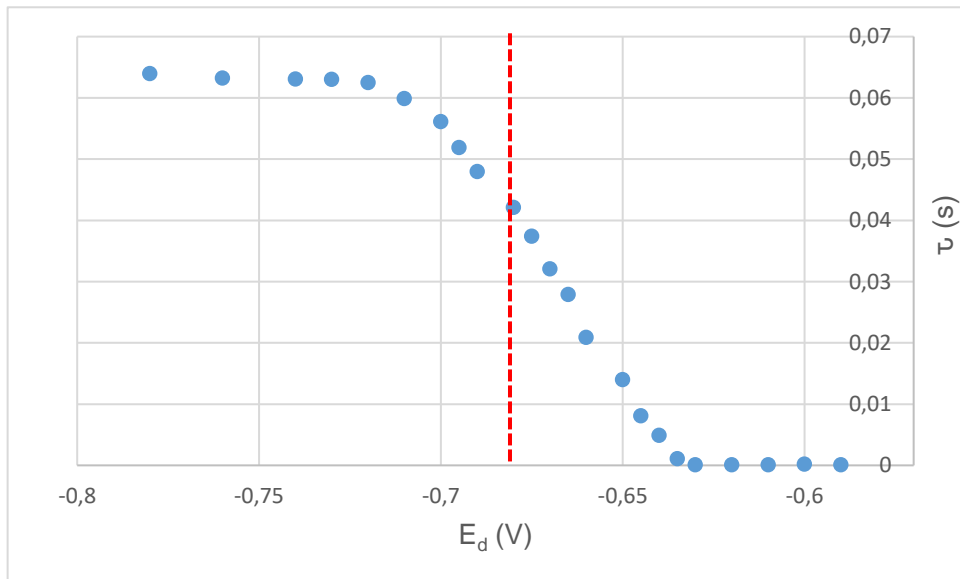
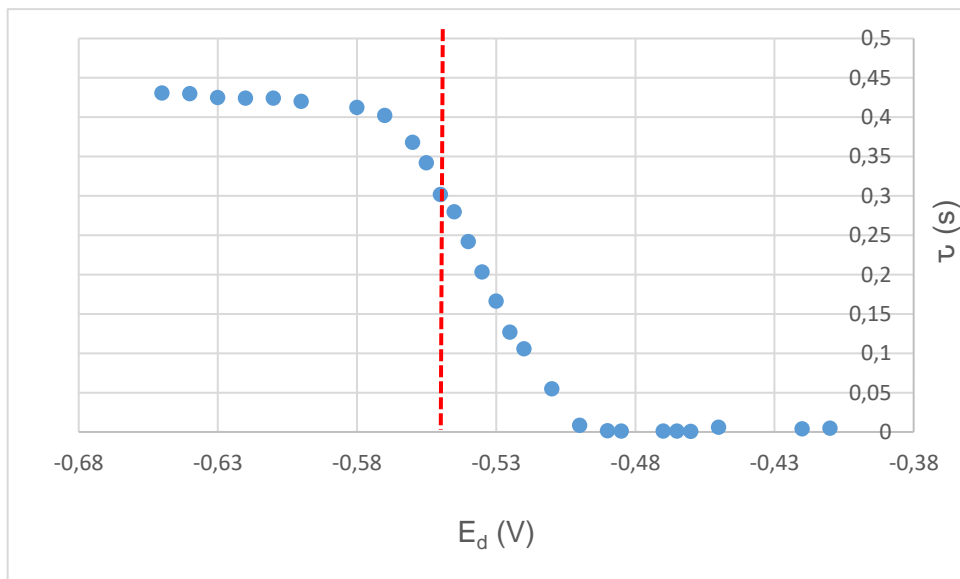


Figura 25- Curva de SSCP construída para Pb^{2+} , com eletrodo de trabalho mercúrio depositado em carbono vítreo. Parâmetros: $E_d = -0,65 \text{ V}$ a $-0,40 \text{ V}$, e $t_d = 45 \text{ s}$, $I_s = 2 \mu\text{A}$, $[\text{Pb}^{2+}] = 5 \times 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ e $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$. Sendo: τ o tempo de reoxidação e E_d o potencial de deposição.



A região central da curva, entre os dois patamares formados, há uma variação no sinal analítico à medida que o potencial de deposição varia. É nesta região que se encontrará o potencial de deposição onde o equilíbrio nernstiano acontecerá, especificamente no potencial do meio da onda.

As linhas verticais tracejadas em vermelho indicam qual potencial de meia onda foi escolhido na curva da SSCP, no caso do Cd^{2+} o $E_{1/2} = -0,67 \text{ V}$ e para o Pb^{2+} o $E_{1/2} = -0,535 \text{ V}$.

Com os potenciais ótimos de deposição escolhidos, fez-se os experimentos para determinar o tempo ótimo de deposição, t_d , para AGNES, onde a condição especial de equilíbrio com ausência de gradientes dos pares redox na superfície do eletrodo e na solução será alcançada. Para isso, realizou-se a formação de um novo filme de mercúrio sobre o eletrodo de carbono vítreo. Em seguida, fez-se experimentos cronopotenciométricos em solução de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, ajustando a concentração de Cd^{2+} e Pb^{2+} para $5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de deposição variou de 60 s a 360 s.

Na otimização do t_d , representa-se um gráfico do tempo de reoxidação em função de um amplo intervalo de tempo de deposição (τ vs t_d) como mostrado nas Figuras 26 e 27. Neste gráfico haverá um crescimento linear de τ até atingir um ponto onde começará a ser contínuo (um patamar) mesmo com o aumento do tempo de deposição, é nesta região que será escolhido o tempo de deposição ótimo da AGNES, pois ocorre o equilíbrio nernstiano com ausência de gradientes, condição fundamental para realização da técnica.

Figura 26- Curva cronopotenciométrica construída para Cd^{2+} , com eletrodo de trabalho mercúrio depositado em carbono vítreo. Parâmetros: $E_d = -0,67 \text{ V}$, e $t_d = 60\text{s} - 360 \text{ s}$, $I_s = 2 \mu\text{A}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Sendo: τ o tempo de reoxidação do metal no eletrodo e t_d o tempo de deposição do metal no eletrodo.

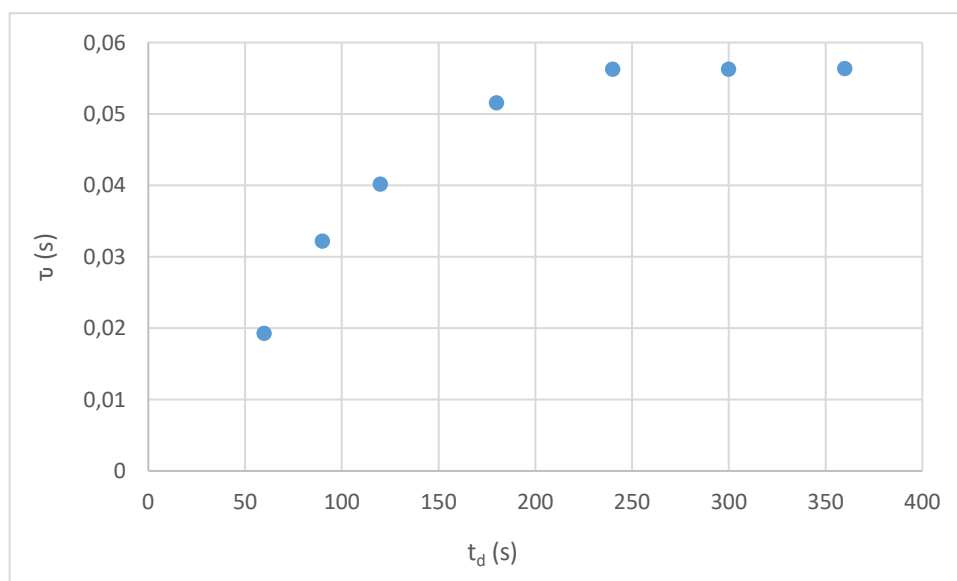
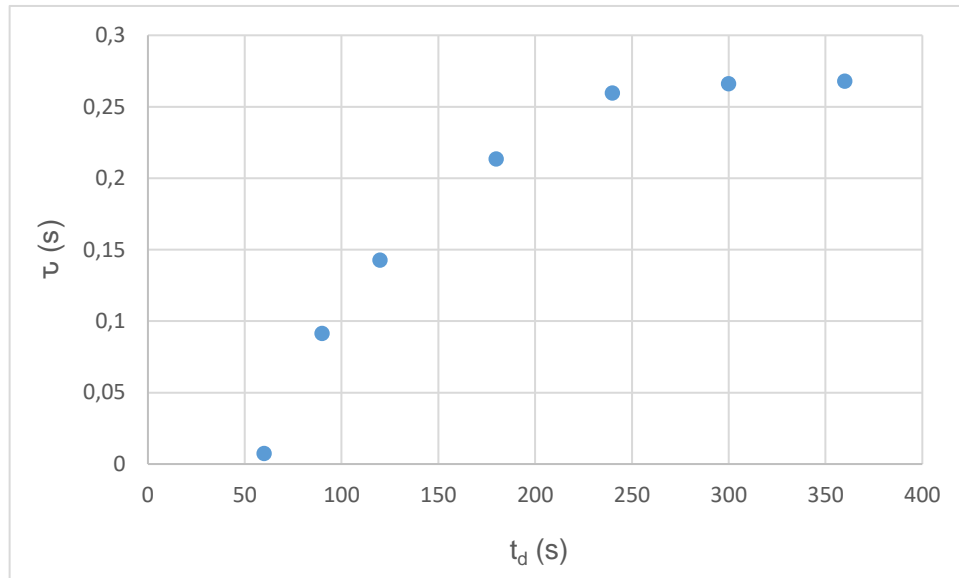


Figura 27- Curva cronopotenciométrica construída para Pb^{2+} , com eletrodo de trabalho mercúrio depositado em carbono vítreo. Parâmetros: $E_d = -0,535$ V, e $t_d = 60s - 360$ s, $I_s = 2 \mu A$, $[Pb^{2+}] = 5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $[NaNO_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Sendo: τ o tempo de reoxidação do metal no eletrodo e t_d o tempo de deposição do metal no eletrodo.



Com os resultados obtidos, escolheu-se da região dos patamares formados nos gráficos das Figuras 26 e 27, o tempo de deposição ótimo para os experimentos de AGNES que foi de 240 s para ambos os metais, Cd^{2+} e Pb^{2+} .

5.4.2. Limite de detecção e quantificação da AGNES

Para a medida dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para a técnica AGNES, fez-se uso de curvas de calibração construídas diariamente com 3 pontos 1×10^{-8} , 2×10^{-8} e $3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para os metais Cd^{2+} e Pb^{2+} , que se obteve os limites de detecção e quantificação nos intervalos apresentados na Tabela 7. Os LOD e LOQ foram calculados pelas equações 6 e 7.

Tabela 7– Valores dos limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos para Cd^{2+} e Pb^{2+} pela técnica AGNES em $[NaNO_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $E_d = -0,67$ V (para Cd^{2+}) e $-0,535$ V (para Pb^{2+}), $t_d = 240$ s, $I_s = 2 \mu A$.

METAL	LOD		LOQ	
	$\text{mol L}^{-1} (10^{-8})$	$\text{mg L}^{-1} (10^{-3})$	$\text{mol L}^{-1} (10^{-8})$	$\text{mg L}^{-1} (10^{-3})$
Cd^{2+}	0,08 - 0,40	0,09 - 0,11	0,10 - 0,85	0,12 - 0,95
Pb^{2+}	0,10 - 0,90	0,20 - 1,86	0,18 - 1,00	0,37 - 2,07

O intervalo nos valores dos limites de detecção é justificado pelo fato do filme fino de mercúrio ser na verdade constituído de nanogotas de mercúrio depositadas no eletrodo de carbono vítreo (ROCHA, 2009) e a repetição dessas nanogotas em diferentes medidas depende do valor da corrente do dia trabalhado da limpeza na área superficial do eletrodo de carbono vítreo (ROCHA, 2010). O mesmo comportamento para o limite de quantificação foi obtido por Monteiro et al. (2016).

No entanto, como a variação na escala manométrica e geralmente os valores variam na mesma ordem de grandeza, como mostrado na Tabela 7, a influência na interpretação do sinal analítico não é significativa.

Os valores de limite de detecção e quantificação estão de acordo com os com o previsto na literatura (MONTEIRO et al., 2016; PARAT et al., 2011; ROCHA, 2009), e este fato faz com que essa técnica obtenha valores de LOD da mesma magnitude da técnica espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, GF-AAS, (MONTEIRO et al., 2015), o que justifica seu uso em matrizes ambientais.

5.4.3. Determinação da concentração Cd^{2+} e Pb^{2+} livres nas amostras de água da laguna Mundaú In Natura e em pH 1

O interesse em estudar metais traço em águas naturais é devido a sua toxicidade perante micro-organismos e bioacumulação através da cadeia alimentar. Metais potencialmente tóxicos como Pb^{2+} e Cd^{2+} são encontrados em águas naturais em níveis traço, e seu impacto sobre o ambiente depende da sua concentração e especiação, uma vez que esses elementos podem formar complexos com ligantes orgânicos, inorgânicos ou estarem como cátions livre no meio (MONTEIRO et al., 2016).

Segundo Domingos et al. (2008), alguns modelos de ecotoxicidade como modelo do ligante livre (FIAM, em inglês) e modelo do ligante biótico (BLM, em inglês) apontam o cátion livre como a forma mais tóxica de vários metais, uma vez que a maioria dos complexos e sais desses metais são estáveis, e pouco solúveis. Assim, quantificar os íons metálicos livre pode dar informações quanto a sua disponibilidade e toxicidade (DOMINGOS et al., 2014; MONTEIRO et al., 2016; PARAT et al., 2011).

Dessa forma, conduziu-se experimentos com as amostras de água da laguna Mundaú In Natura e em pH 1, utilizando a AGNES para quantificar o cátion Pb^{2+} livre. O íon Cd^{2+} não apresentou concentração detectável nas análises do seu teor total nas amostras (ver Tabela 4), por isso não se fez experimentos com ele nas amostras de

água. No entanto, por este ser um metal altamente tóxico, os estudos da interação dele com a MON-MPS da laguna foram realizados para ter informações dos parâmetros dos principais parâmetros de complexação, importante para o gerenciamento desse metal naquele ambiente.

A medida que as amostras foram acidificadas a pH 1 (com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) todo metal na forma de complexo, sal ou hidróxido tenderá a ficar livre na solução podendo ser quantificável (BOTELHO et al., 2002). Fez-se este procedimento para quantificar a concentração de metal livre em condições extremas de pH e comparar com os valores da legislação e com os valores totais de cada metal (que foram apresentados na Tabela 4).

O método utilizado para a determinação do metal foi o de adição de padrão na amostra, construindo a curva de calibração da AGNES, e quantificando os metais pela Equação 5: $C_{m, \text{ livre}} = \tau_{\text{eq}}/h$, onde $C_{m, \text{ livre}}$ é a concentração de metal livre na amostra, τ_{eq} é o sinal analítico da técnica e h é um fator de proporcionalidade obtido da regressão linear da curva de calibração.

Para as amostras *In Natura*, não se conseguiu quantificar a concentração de Pb^{2+} livre, podendo-se inferir que esse cátion estará em sua maior parte interagindo com os ânions e com a matéria orgânica natural do meio, formando complexos, sais e hidróxidos de baixa solubilidade, e uma pequena parte poderá estar na forma de cátions livres, sendo esta abaixo do limite de detecção da AGNES.

O fato descrito acima é justificável quando se observa que as amostras de água apresentaram altos valores de COT (em média 18 mg L^{-1}), dureza (2 g L^{-1}), sulfatos (1000 mg L^{-1}), cloretos (16 g L^{-1}), fosfatos ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$) e nitratos ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$) e sabendo que o pH das amostras é característico de meio levemente alcalino (7,4 – 8,4 das amostras da laguna Mundaú), todos esses fatores favorecendo a formação de compostos estáveis do metal Pb^{2+} .

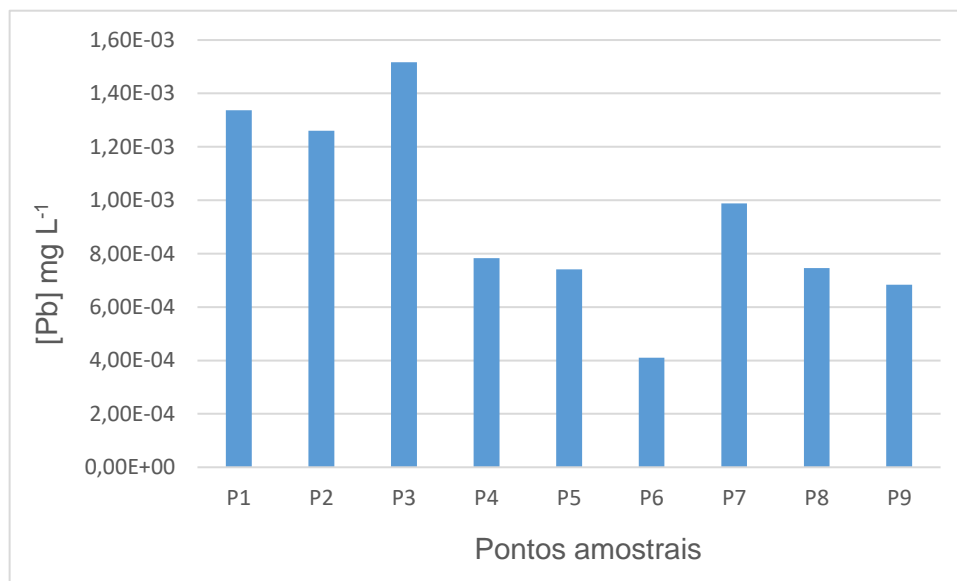
Além do que a MON-MPS por possuir grau de humificação elevado, indicando um elevado teor de grupos aromáticos como ácidos carboxílicos, aminas, fenóis entre outros, e na condição de pH das amostras, poderá complexar efetivamente o metal chumbo, conseqüentemente, diminuindo a sua disponibilidade na forma de cátion livre (GUNDERSEN; STEIENNES, 2002).

Destaca-se que a resolução 357/2005 do CONAMA estabelece que para águas salobras o VMP para chumbo total é de $0,210 \text{ mg L}^{-1}$ e que concentração total desse metal variou de $0,08 - 1,32 \text{ mg L}^{-1}$ (ver Tabela 4), quando comparados com o valor da

concentração do metal livre se verifica que está abaixo tanto do VMP por lei como do obtido para a concentração total nas amostras, reforçando a ideia de que o chumbo estará, em sua grande parte, complexado com os outros constituintes do meio.

Contudo, ao acidificar as amostras, o íon Pb^{2+} respondeu a técnica e os resultados são apresentados na Figura 28.

Figura 28– Distribuição da concentração de Pb^{2+} livre nas amostras de água da laguna Mundaú, determinada por AGNES, em $pH = 1$. Parâmetros: $t_d = 240$ s, $E_d = -0,535$ V, $I_s = 2$ μA . Curva de analítica construída de 0, 1, 2 e 5 $\times 10^{-8}$ $molL^{-1}$ da solução estoque de Pb^{2+} .



Os resultados apresentados na Figura 28, mostram que os maiores valores para a concentração de chumbo estão distribuídos nos três primeiros pontos amostrais, pontos próximos a cidade de Maceió e, apesar de serem valores admissíveis pela legislação, é notório, mais uma vez, que a cidade de Maceió está contribuindo para os maiores índices de contaminantes na laguna Mundaú.

5.4.4. Interação da MON-MPS com Cd^{2+} e Pb^{2+}

A matéria orgânica natural aquática, por ser uma das substâncias amplamente difundidas nos sistemas aquáticos, acaba por reger, em função das condições físicas e químicas dos sistemas, o transporte, disponibilidade, toxicidade das espécies metálicas (BOTERO, 2010).

Em geral a MON aquática possui cerca de 45% de oxigênio, 1-2 % de nitrogênio e enxofre em sua estrutura, e o restante de conteúdo de carbono (BUFFLE, 1990). Os grupamentos oxigenados e nitrogenados, doadores de elétrons, são os principais

responsáveis pelas características relativas a capacidade de complexação da MON (BOTERO, 2010; DOMINGOS et al., 2008). Os grupamentos oxigenados são predominantemente na forma de ácidos carboxílicos e fenóis, tendo sua concentração variando de 5 - 10 mmol g⁻¹ e 1 - 3 mmol g⁻¹ respectivamente (FISH; MOREL; 1985).

Assim, a MON-MPS da laguna Mundaú exercerá um papel importante na complexação dos íons metálicos estudados neste trabalho. Para avaliar as interações desses metais com essa substância, calculou-se a capacidade de complexação, CC, e as constantes condicionais de estabilidade, K', a partir de experimentos de titulação dos metais, Cd²⁺ e Pb²⁺, em uma concentração de MON-MPS conhecida nos Ph 5 e 6. Para isto, fez-se experimentos eletroanalíticos com AGNES em duplicata.

O valor da constante condicional, K', obtido nos experimentos de interação da MON-MPS com os íons metálicos foram obtidos pela Equação 9:

$$K' = \frac{(C_{m,t} - C_{m,L})}{C_{m,L}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde C_{m,t} é a concentração de metal total e C_{m,L} é a concentração de metal livre (DOMINGOS et al., 2008).

Os experimentos de titulação dos metais foram feitos em uma solução de NaNO₃ 0,01 mol L⁻¹, com uma [MON-MPS] = 45 mg L⁻¹ em termos de COT. Adicionava-se concentrações conhecidas dos metais Cd²⁺ e Pb²⁺ no intervalo de 5x10⁻⁸ a 7x10⁻⁷ fazendo a leitura de AGNES a cada adição. O pH do sistema foi mantido em 5 ou 6, ajustado com tampão MOPS 0,2 mol L⁻¹, e a cada adição de metal o pH era medido e quando necessário ajustado novamente com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Os valores médios de K', calculados pelos resultados obtidos dos experimentos de titulação dos metais Cd²⁺ e Pb²⁺ com a MON-MPS, nos pH 5 e 6, estão nas Tabelas 8 e 9:

Tabela 8- Valores médios de K' obtidos via AGNES por titulação de Cd²⁺ nos pH 5 e 6. Ed = -0,67 V e td = 240 s, Is = 2 μA, [MON-MPS] = 45 mgL⁻¹ em termos de COT, [NaNO₃] = 0,01 molL⁻¹.

[Cd ²⁺] (mol L ⁻¹)	K' médio, pH 6	K' médio, pH 5
2x10 ⁻⁷	5,58	3,18
4x10 ⁻⁷	7,97	4,03
5x10 ⁻⁷	8,65	3,91
7x10 ⁻⁷	9,95	3,79

Tabela 9- Valores médios K' obtidos via AGNES, por titulação de Pb^{2+} nos pH 5 e 6. $E_d = -0,535$ V e $t_d = 240$ s, $I_s = 2$ μ A, $[MON-MPS] = 45$ mgL^{-1} em termos de COT, $[NaNO_3] = 0,01$ $molL^{-1}$.

$[Pb^{2+}]$ ($mol L^{-1}$)	K' médio, pH 6	K' médio, pH 5
4×10^{-7}	22,5	19,1
5×10^{-7}	20,4	12,0
7×10^{-7}	16,7	10,9

A influência do pH no processo de complexação da MON-MPS com os dois cátions, seguiu o comportamento descrito na literatura, tendo seus valores de K' maiores em pH 6 (BOTERO, 2010; FISH; MOREL, 1985; LAUS, 2011; SANTOS, O., 2014).

Isto acontece porquê a competição entre os cátions metálicos e os íons hidrônios pelos sítios de complexação da MON-MPS é menor em pH 6 do que em pH 5. Em pH 6 o excesso de íons hidrônios é menor do que em pH 5, o que deixa sítios de complexação da MON-MPS menos protonados (em pH 6) logo mais disponíveis para interagir com os cátions metálicos. Por sua vez, em pH 5, esses sítios interagirão mais fortemente com o cátion hidrogênio dificultando a formação dos complexos dos metais com a MON-MPS (BOTELHO et al., 2002).

Observando os resultados de K' apresentados nas Tabelas 8 e 9, nota-se que os valores para Pb^{2+} são maiores que os para Cd^{2+} , indicando que o primeiro cátion interage mais fortemente com os ligantes presentes nas moléculas constituintes da MON-MPS, em todo intervalo de pH e concentração dos metais. Este fato está relacionado a maior afinidade que os átomos de chumbo tem pelos grupos oxigenados (em maior abundância na MON aquática) em relação a afinidade dos átomos de cádmio (BOTERO, 2010).

Uma outra observação retirada das Tabelas 8 e 9 é que para o cátion Pb^{2+} os valores de K' diminuí, em ambos os pH, à medida que a concentração total do metal aumenta. Segundo Botelho et al. (2002) isso acontece porque nas titulações de metal em uma matriz complexa como a MON-MPS, os cátions tendem a formar complexos primeiro com o sítio mais forte (que resulta no maior valor de K'), e decrescendo para os sítios complexantes mais fracos, resultando em um equilíbrio de complexação menos estáveis, logo em K' menores.

Entretanto, os íons Cd^{2+} apresentaram comportamento diferente, principalmente em pH 6, onde se observa que os valores de K' aumentaram à medida que a concentração total de Cd^{2+} adicionado na solução aumentava. Esse

comportamento não é o previsto na literatura, mas pode ser justificado pelo fato de haver maior concentração de sítios menor afinidade pelo metal em relação aos sítios de maior afinidade, ou pode ser que os sítios de maior afinidade estejam protegidos na conformação que a macromolécula adquiriu no experimento e à medida que a concentração de cádmio aumentava essa conformação se desfazia expondo os esses sítios de maior afinidade.

Uma terceira possibilidade é que deve haver, ainda, metais como Ca e Mg complexados nos sítios da MON-MPS fazendo com que o Cd^{2+} primeiro competisse com esses outros metais pelo sítio de complexação, deslocando-os com maior eficiência à medida que a sua concentração aumentava na solução.

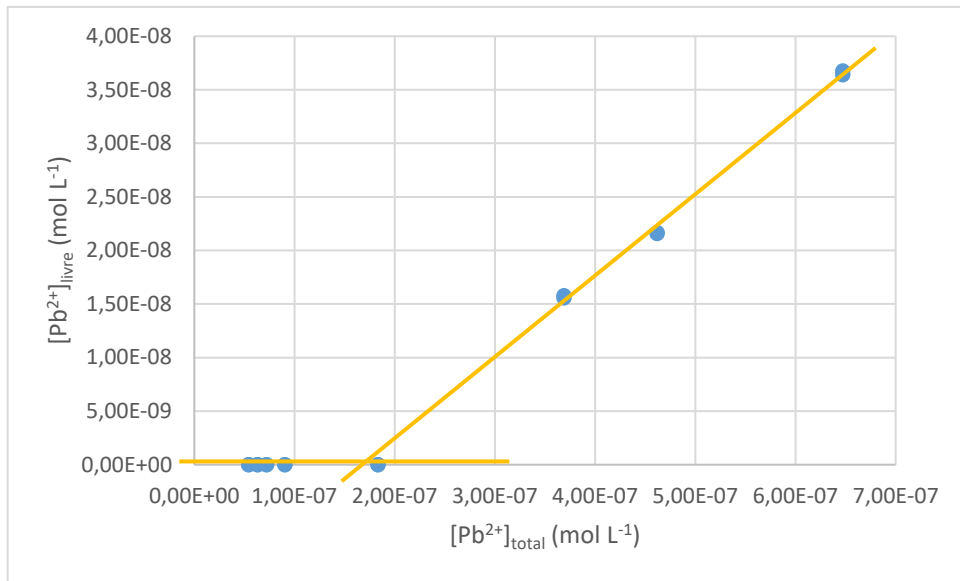
Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} podem não ter sido captados pela AGNES devido o intervalo de potencial utilizado maior que o necessário para esses cátions reduzirem, baseados nos seus potenciais padrão de óxido-redução: $\text{Ca}^{2+} = -2,8 \text{ V}$ e $\text{Mg}^{2+} = -2,3 \text{ V}$ (SKOOG et al., 2008). Um outro fato é que esses metais não formam amalgamas reversíveis com o mercúrio, impossibilitando sua determinação (DOMINGO et al., 2014).

As especulações acerca desse comportamento do cádmio frente aos experimentos de complexação com MON-MPS da laguna Mundaú, precisam ser avaliadas por novos experimentos, elucidação da conformação da macromolécula, que será feito em projetos futuros.

A capacidade de complexação, CC, foi mais um parâmetro obtido pelos experimentos de titulação dos metais via AGNES na MON-MPS. Primeiro calculou-se a concentração de metal livre em cada ponto da titulação usando a Equação 5: $C_{m,L} = \tau_{eq}/h$, sendo $C_{m,L}$ a concentração do metal livre, τ_{eq} o sinal analítico da AGNES e h um fator de proporcionalidade obtido da curva de calibração.

Em seguida, relacionou-se graficamente a concentração do metal livre com a concentração de metal total adicionado na solução de trabalho, obtendo uma curva com um perfil semelhante ao exposto na Figura 29. Segundo Buffle (1990) as curvas apresentam uma mudança no coeficiente angular e a capacidade de complexação é obtida pela intersecção das duas seções lineares.

Figura 29– Curva típica para capacidade de complexação de MON com metal íon metal.



A capacidade de complexação é calculada pela Equação 10, onde CC é a capacidade de complexação, C_m é a concentração de metal total adicionado a solução de trabalho no ponto de intersecção das duas retas e C_{MON} é a concentração de matéria orgânica em termos de COT (OLIVEIRA, 2007).

$$CC = \frac{C_m}{C_{MON}} \quad (\text{Eq. 10})$$

As curvas para calcular a capacidade de complexação são apresentadas nas Figuras 30, 31, 32, e 33.

Figura 30– Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Cd^{2+} no pH 5 determinada via AGNES: $E_d = -0,67\ V$ e $t_d = 240\ s$, $I_s = 2\ \mu A$ $[MON-MPS] = 45\ mgL^{-1}$; em termos de COT, $[NaNO_3] = 0,01\ molL^{-1}$.

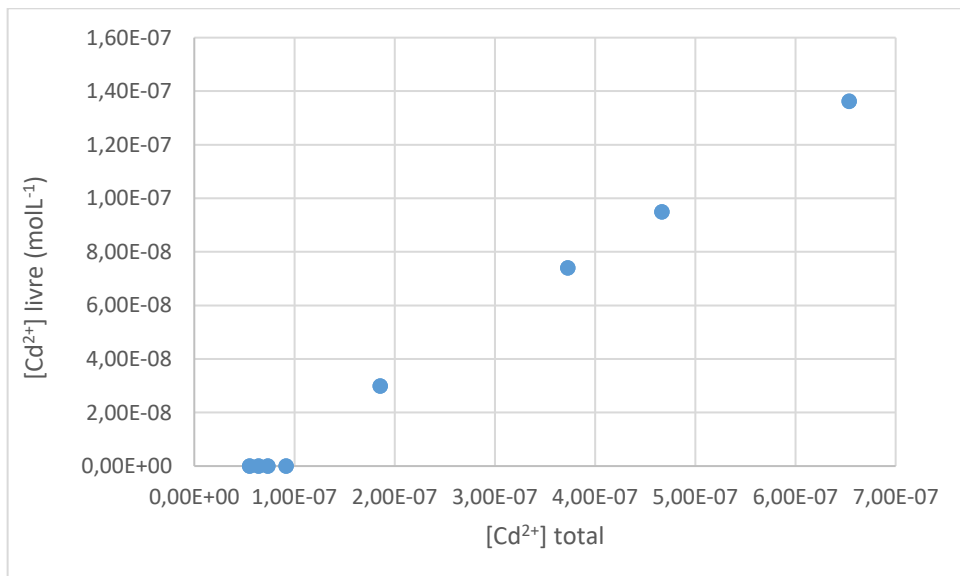
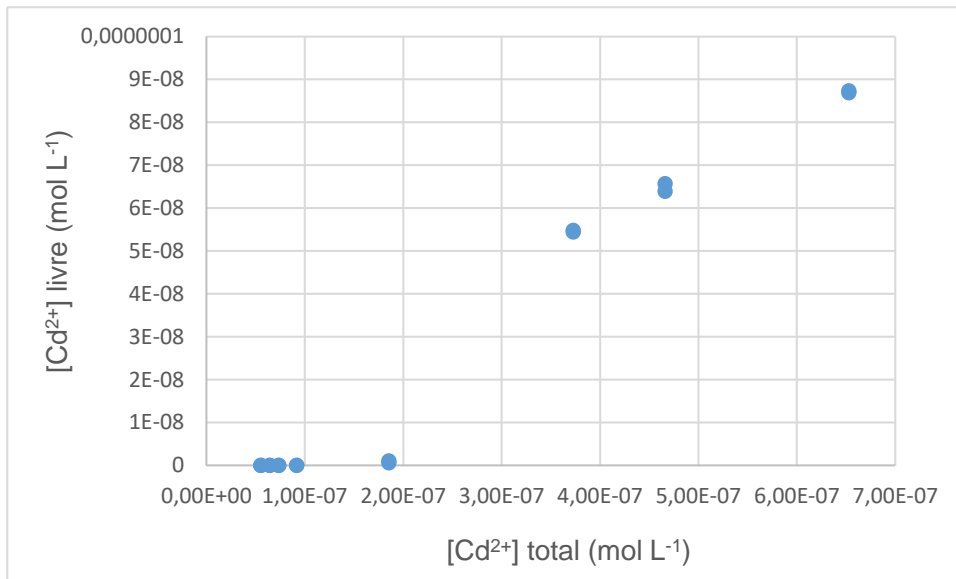


Figura 31– Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Cd^{2+} no pH 6 determinada via AGNES: $E_d = -0,67 \text{ V}$ e $t_d = 240 \text{ s}$, $I_s = 2 \mu\text{A}$ $[\text{MON-MPS}] = 45 \text{ mgL}^{-1}$; em termos de COT, $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$.



De acordo com as Figuras 30 e 31, a concentração de cádmio livre é maior em pH 5 do que em pH 6, corroborando com os valores com os valores de K' , pois isso indica que a estabilidade dos complexos formados entre o metal a MON-MPS é mais estável no pH 6. O mesmo comportamento pode ser observado para os cátions de Pb^{2+} nas Figuras 32 e 33.

Figura 32– Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Pb^{2+} no pH 5, determinada via AGNES: $E_d = -0,535 \text{ V}$ e $t_d = 240 \text{ s}$, $I_s = 2 \mu\text{A}$ $[\text{MON-MPS}] = 45 \text{ mgL}^{-1}$, em termos de COT, $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$.

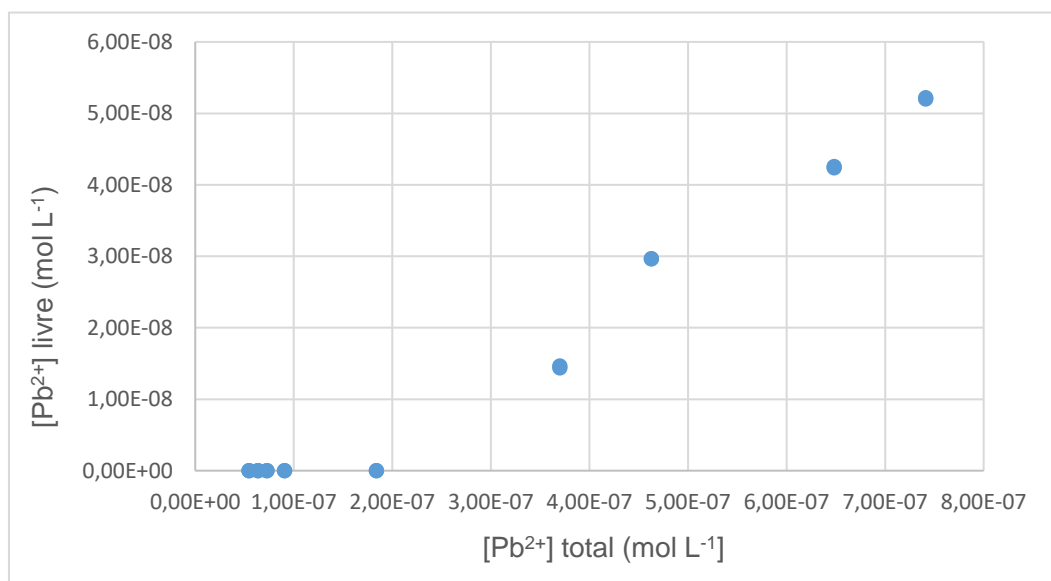
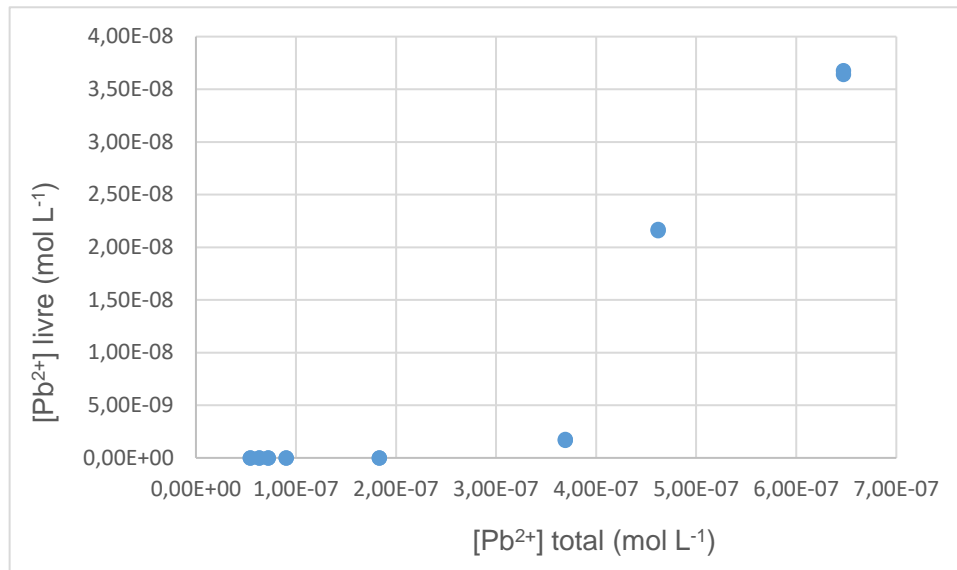


Figura 33– Curva da capacidade de complexação da MON-MPS para Pb^{2+} no pH 6, determinada via AGNES: $E_d = -0,535$ V e $t_d = 240$ s, $I_s = 2$ μ A [MON-MPS] = 45 mgL^{-1} , em termos de COT, $[NaNO_3] = 0,01$ $molL^{-1}$.



Comparando os quatro gráficos, em termos de concentração de metal livre, fica claro que para o Cd^{2+} os valores são superiores aos do Pb^{2+} , ou seja, a interação os complexos formados pelos cátions Cd^{2+} é menos estável do que aqueles formados pelos íons Pb^{2+} , reforçando os dados das constantes de estabilidade condicionais das Tabelas 8 e 9.

Na Tabela 10, apresenta-se os valores de capacidade de complexação calculados para a interação dos íons Pb^{2+} e Cd^{2+} com a MON-MPS, assim como a comparação destes valores com resultados descritos na literatura para outras matrizes. Vale ressaltar que se tomou o cuidado de selecionar dados mais próximos possíveis às condições experimentais realizadas neste trabalho, principalmente em termos de pH e força iônica.

A matéria orgânica natural influencia diretamente na biodisponibilidade, toxicidade, transporte e solubilidade de espécies metálicas no ambiente aquático (BOTELHO et al., 2002), devido à grande presença de grupos funcionais ricos em oxigênio, que são eficientes na complexação de íons metais, e esses grupos interagem diferentemente com cada espécie metálica, influenciando diretamente na capacidade de complexação.

Tabela 10– Capacidade de complexação da MON-MPS para Cd^{2+} e Pb^{2+} e comparação com valores de diferentes matrizes descritos na literatura. [MON-MPS] = 45 mgL^{-1} em termos de COT, $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ e $\text{pH} = 6$ e 5 , $[\text{Pb}^{2+}]$ e $[\text{Cd}^{2+}]$ variaram de $5 \times 10^{-8} - 7 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$.

Matriz	CC ($\text{mmol Pb}^{2+} \text{ mg}^{-1} \text{ TOC}$)	CC ($\text{mmol Cd}^{2+} \text{ mg}^{-1} \text{ TOC}$)	Fonte
MON-MPS	0,82 ^a – 0,40 ^b	0,22 ^a – 0,19 ^b	Este trabalho.
Turfa	N.D. - 8,33	N.D. - 4,85	SANTOS et al., 2007.
Sedimento de rio	N.D - 1,600	N.D	BOTERO et al., 2014
Ácido Húmico	1,60 – N.D.	0,8 – N.D.	ABATE; MASSINI, 1999.
SHTF/AL ¹	0,19 – N.D.	0,15 – N.D.	SANTOS, O., 2014.
SHTF/SP ²	0,12 – N.D.	0,13 – N.D.	SANTOS, O., 2014.
Ácido Húmico	0,20 – N.D	0,13 – N.D	BEZERRA; TAKYAMA; BEZERRA, 2009.

¹SHTF/AL: Substâncias Húmicas extraída de torta de filtro de Alagoas; ²SHTF/SP: Substâncias Húmicas de torta de filtro de São Paulo.

^aCapacidade de complexação em $\text{pH} = 6$; ^bCapacidade de complexação em $\text{pH} = 5$.

Segundo Botero (2010) os valores da capacidade de complexação fornecem importantes informações de natureza quantitativa quanto a afinidade de um metal por uma determinada substância ou sítio ligante. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 10, a MON-MPS tem maior afinidade por chumbo do que por cádmio em ambos valores de pH; esses resultados corroboram com os valores de K' calculados pelos experimentos de AGNES.

Os valores da capacidade de complexação da interação MON-MPS com Cd^{2+} e Pb^{2+} seguiram a mesma tendência para outras MON extraídas de diferentes matrizes, tendo maior valor da capacidade de complexação para Pb^{2+} do que para Cd^{2+} . Esta informação é importante pois, pode-se inferir que o Cd^{2+} deverá estar mais disponível do que o Pb^{2+} para a biota em casos de contaminação por esses metais.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados apresentados nesta pesquisa, os níveis de fosfato, nitrato e COT podem ser considerados críticos, pois estão muito acima dos VMP pela legislação brasileira. Esses dados são preocupantes pois podem estar associados a proliferação desencadeada de algas, levando a morte de peixes e crustáceos e ao desequilíbrio socioambiental.

A concentração de metal total também indica que aquele sistema aquático está sob risco, uma vez que metais como chumbo e zinco ultrapassaram o VMP pela resolução 357/2005 CONAMA e, mesmo que esses metais possam formar compostos estáveis com os ânions daquele ambiente, sempre estará a sujeito a alterações físico-químicas que os deixem livres e, assim, agirem como contaminantes tóxicos para os seres que dependem daquelas águas.

A matéria orgânica natural extraída do material particulado em suspensão, MON-MPS, mostrou-se com um elevado grau de humificação, que pode ser interessante ambientalmente, pois haverá concentrações elevadas de grupos oxigenados e nitrogenados em sua estrutura complexando os contaminantes orgânicos e inorgânicos, restringindo suas disponibilidades.

Para a interação dos metais Cd^{2+} e Pb^{2+} com a MON-MPS extraída da Laguna conclui-se, a partir dos resultados da capacidade de complexação e constantes de estabilidades condicionais, que ela interage com os metais cádmio e chumbo diferentemente, sendo mais efetivamente com os cátions Pb^{2+} , formando os complexos mais estáveis. Infere-se, assim, que MON-MPS regula mais fortemente a disponibilidade do chumbo do que do cádmio.

Os resultados deste trabalho apontaram para a influência significativa da ação antropogênica, sobretudo na cidade de Maceió, no aumento dos parâmetros físico-químicos avaliados, sendo que a maioria destes parâmetros se encontram acima ou muito próximo ao valor máximo permitido CONAMA. Este dado é ainda mais preocupante, quando se compara os dados deste trabalho com os de Lima (2012), que fez um estudo similar a esse em 2010, e percebe-se que os níveis permaneceram ou aumentaram.

Diante disso, e pelo que a laguna Mundaú representa para a população de Alagoas, em termos socioeconômicos, é que se faz importante a participação de órgãos como Instituto do Meio Ambiente, IMA, fiscalizando e punindo as infrações que prejudiquem a qualidade das águas daquele ambiente, além da participação e

colaboração de órgãos como a prefeitura de Maceió instalando saneamento básico, coleta de lixo e conscientização da população para, assim, minimizar o lançamento de rejeitos.

7. PERSPECTIVAS

A AGNES se mostrou uma técnica interessante para as análises, graças aos seus baixos valores de limite de detecção e quantificação (na ordem de 10^{-10} molL⁻¹), e pelo fato de medir-se a quantidade de metal sem precisar fazer tratamento prévio nas amostras. Apesar desse último fato não ser provado para os metais estudados, pois os mesmos estavam abaixo da detecção, ele é bem estabelecido na literatura, fazendo desta técnica uma alternativa promissora para uso *In Situ*.

Como perspectivas, tem-se a possibilidade de fazer um estudo mais completo na laguna Mundaú avaliando a influência da sazonalidade, da distância e da profundidade dos pontos coletados na concentração e disponibilidade dos metais. Além de fazer uma análise da água, pode-se fazer do sedimento e da biota para obter informações sobre como os metais se comportam frente a esses compartimentos e assim poder fazer inferências mais amplas.

Sobre a AGNES é interessante testar novos filmes depositados na superfície do eletrodo rotatório de carbono vítreo, como os de bismutos, como alternativa aos filmes de mercúrio, que apesar de ter um avanço potencial em relação as medidas cronopotenciométricas de redissolução com gota pendente de mercúrio, pois se faz várias medidas em um único filme, ainda se trata de um contaminante.

REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASSINI, J. C. Utilização de eletrodos potencimétricos de amálgama em estudos de complexação de Substâncias Húmicas. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 661-665, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL AS ÁGUAS. **Plano de ações e gestão integrada do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba – CELMM**: resumo executivo, Brasília, DF, ENGECORPS, 124 p. 2006.

ALABURDA, J.; NISHIRARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Rev. Saúde Pública**, v. 32, p. 160- 165, 1998.

ALAGOAS. Decreto n.º 38.339 de 11 de Abril de 2000. Declara situação de emergência em toda extensão do complexo estuarino Mundaú/Manguaba. **Governo do Estado de Alagoas**, Alagoas, AL, 11 de Abril de 2000.

ANDRADE, F. B. *et al.* Comparação interlaboratorial análise de dureza e cloreto em água. **Química Nova**, v. 33, n.º. 8, p. 1784-1789, 2010.

ARAUJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química Nova**, Vol. 25, N. 6B, p. 1103-1107, 2002.

ARAÚJO, M. S. L. C.; CALADO, T. C. S.. Bioecologia do caranguejo-uçá *cides cordatus* (Linnaeus) no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM), Alagoas, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v.8, n.2, p.169-181, 2008.

ARAUJO, P. M.; COSTA, T. L. F.; CARREIRA, S. R. Esteróis como indicadores do acúmulo de esgotos domésticos. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 1, P. 64-70, 2011.

ARGUELHO, M. L. P *et al.* Characterization of dissolved organic matter in a urbanized estuary located in Northeastern Brazil. **Environ Moni Asses**, p. 189-272, 2017.

AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da lagoa dos Patos – MS. **Química Nova**, V. 31, n. 6, p. 1324-1329, 2008.

Banco Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO) IN: Centro de Hidrografia da Marinha, 2010. Disponível em: <https://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/index.htm>> Acesso em: 15.06.2016.

Banco Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO) IN: Centro de Hidrografia da Marinha, 2015. Disponível em: <https://www.mar.mil.br/dhn/chm/box-previsao-mare/tabuas/index.htm>> Acesso em: 15.01.2016.

BEZERRA, P. S. S.; TAKYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazônica**, V. 39, n. ° 3, p. 639 – 648, 2009.

BISSUTI, I.; HIKE, I.; RAESSLER, M. Determination of total organic carbon - an overview of current methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10-11, 2004.

BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R.; GONÇALVES, M. L. S. S. Interactions of Pb (II) com particles of a polluted river. **Analytical Chimica acta**, p. 73-85, 2002.

BOTERO, W. G. *et al.*, Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o ambiente aquático. **Química Nova**, v.37, n. 6, p. 943-949, 2014.

BOTERO, W. G. Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara – IQAr, UNESP, 2010..

BRAGA, E. S. *et al.* Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic Continental Shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter – summer aspects. **Cont. ShelfRes.**, v.28: p. 1649-1661. 2008.

BRASIL, Ministério da Saúde. Manual de controle de qualidade da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS. Brasília, p. 112, 2014.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Resolução, nº 357, de 17 de Março 2005, 27 p.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems**: an analytical approach. 2nd ed. New York: Ellis Horwood, 1990, 692 p.

BURDON, J. Are the traditional concepts of structures of humic substances realistic? **Soil Sciencia**, v. 66, n. 11, p. 752-769, 2001.

CANELLAS, L. P; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campo dos Goytacazes, 309 p., 2005.

CHITO, D. et al.. Determination of free Zn²⁺ concentration in synthetic and natural samples with AGNES (Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping) and DMT (Donnan Membrane Technique). **Science of the Total Environment** n°. 421–422, p. 238–244, 2012.

CLAPP, C. E; HAYES, M. H. Size and shapes of humic substance. **Soil Science**, v. 164, n. 11, p. 777-7784, 1999.

CRESTANI, T. **Modificação na técnica de determinação de dureza total, de cálcio e de magnésio em águas minerais**. 2013. 31f. Monografia (graduação em Química Bacharelado). Canoas, Centro Universitário La Salle – Unilasalle, 2013.

CRUZ, J. N.; CLAIN, A. F. A interferência do pH na análise de cloreto pelo método de Mohr. **Rev. Eletrônica TECEN**, V. 3, N.º 3, P. 29-44, 2010.

DEL GRANDE, M.; REZENDE, M. O. O.; ROCHA, O. Distribuição de compostos organoclorados nas águas e sedimentos da bacia do rio Piracicaba/SP – Brasil. **Quim. Nova**. V. 26, n. 5., p. 678-686, 2003.

DIÉGUEZ, M. C. et al. Influence of dissolved organic matter character on mercury incorporation by planktonic organisms: an experimental study using oligotrophic water from lakes Patagonian. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, 2013.

DOMINGOS, R. F.; HUIDOBRO, C.; COMPANYS, E.; GALCERAN, J.; PUY, J.; PINHEIRO, J. P. Comparison of AGNES (absence of gradients and Nernstian equilibrium stripping) and SSCP (scanned stripping chronopotentiometry) for trace metal speciation analysis. **Journal of electroanalytical chemistry** (617), p. 141-148, 2008.

DOMINGOS, R. F. *et al.*. Metals in the Aquatic Environment—Interactions and Implications for the Speciation and Bioavailability: A Critical Overview. **Springer**. p. 1-27, 2014.

EATON, A. D. et al. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 21 st edition. Centennial Edition. 2005.

FISH, W.; MOREL, F. Propagation of error in fulvic acid titration data. A comparison of three analytical methods. **Can. J. Chem.**, v. 63, p. 1185-1193, 1985.

GALCERAN, J.; COMPANYS, E.; PUY, J.; CECILIA, J.; GARCES, J. L. AGNES: a new electroanalytical technique for measuring free metal ion concentration. **Journal of electroanalytical chemistry** (566), p. 95-109, 2004.

GOMES, N. S.; SILVA, G. A.; PESSÔA NETO, A. R. Estudos de parâmetros químicos nas águas do rio Imbassaí no trecho do município de Dias D'Ávila – BA. **Revista virtual**, v. 3, n. 1, p. 1-14, 2007.

GONÇALVES, P. E. R. S. *et al.* Distribuição espacial de metais potencialmente tóxicos em água superficial nas bacias dos rios Cuiabá e São Lourenço – MT. **RBRH**. v. 20, n.º 1, p. 157-168, 2015.

GOVEIA, D. **Desenvolvimento de novos procedimentos analíticos para diferenciação in situ de espécies lábeis e inertes em sistemas aquáticos e para a especiação de Cu (II) e Pb (II) complexados com**

nanopartículas de sílica. 2010, 109 f. Tese (doutorado em Química), Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2010.

GUNDERSEN, P., STEINNES, E. / WATER RESEARCH 37 (2003) 307–318

HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structures and environmental influences. **Soil Science**, v. 166, n. 2, p. 723-737, 2001.

JARDIM, B. F. M. **Variação dos parâmetros físico e químicos das águas superficiais da bacia do rio das Velhas – MG e a sua associação com as florações de cianobactérias.** 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente). Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, 2011.

HIGINO, P. A. S. *et al.*, Variação sazonal de mercúrio total em Sururus (*Mytella Charruana Orbignini*, 1842) de uma laguna tropical, NE, Brasil. **Ver. Virtual Quim.** V. 4, n.º 4, p. 393-404, 2012.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances a reflection of land use in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, p. 219-238, 1999.

KIKUCHI, T. *et al.* Correlations between aromaticity of dissolved organic matter and trace metal concentrations in natural and effluents waters: a case of study in the Sagami River Basin, Japan. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 36 – 45, 2017.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: de nutriente à poluente! **Rev. Elet. Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n.º 8, p. 1713-1721, 2012.

KONOVA, M. M. **Soil organic matter:** its nature, its role in soil formation and in soil fertility. New York: Pergamon, 1966, 346 p.

LAUS, R. **Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epícloridrina/trifosfato.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2011.

LARTIGES, B. S. et al. Composition, structure and size distribution of suspended particulates from the Rhine river. **Wat. Res.** V. 35, n. 3, p. 808-816, 2000.

LE MEEUR, M. *et al.*, Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. **J. Soil Sediments**, v. 16, p. 1625-1642, 2016.

Liang et al. Decomposition and mineralization of aquatic humic substances (AHS) in treating landfill leachate using the Anammox process/ *Chemosphere* 74 (2009) 1315–1320.

LIMA, E. D. S. **Avaliação Das Concentrações de Elementos Inorgânicos Potencialmente Tóxicos Presentes em Águas e Moluscos do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba: Possível Fonte de Contaminação à Saúde Humana.** Dissertação (Mestrado em Química), UFAL, 2012.

LIMA, A. M.; SANTOS, F. F. Análise das propriedades físico-químicas e metais potencialmente tóxicos na água do Rio Claro, próximo à cidade de Jataí – GO. **Rev. de Ciências Exatas e Naturais**, v. 14, n.º 2, p. 239-255, 2012.

LOUIS, Y. et al. Speciation of trace metals in natural waters: the influence of an adsorbed layer of natural organic matter (NOM) on voltametric behaviour of copper. **Analytica Chimica ACTA**, p. 37 – 44, 2008.

MARQUES, J. G. W. **Aspectos ecológicos na etnoictiologia dos pescadores do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba.** 1991. 297 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

MELO-MAGALHÃES, E.M. *et al.* Determination of eutrophication in Mundaú/Manguaba lagoons, Alagoas Brazil, through studies of phytoplankton community. **Braz. J. Biol.** V. 69, n.º 2, p. 271-280, 2009.

MELO, T. S. **A localização dos pobres nas cidades brasileiras:** um estudo sobre os assentamentos humanos as margens da lagoa Mundaú em Maceió, Alagoas.

2010. 196 f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura). Universidade Federal de Alagoas, Faculdade de Arquitetura de Urbanismo, Maceió, 2010.

MILORI, D. M. B. P.; BAYER, C.; BAGNATO, V. S.; MIELNICZUK, J.; MARTINETO, L. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, p. 739-749, 2002

MONTEIRO, A. S. C. *et al.*. Towards field trace metal speciation using electroanalytical techniques and tangential ultrafiltration. **Talanta**, p. 112-118, 2016.

MONTERROSO, S. C. C.; CARAPUÇA, H. M.; SIMÃO, J. E. J.; DUARTE, A. C. Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. **Analytica chimica Acta** (503), p. 203-212, 2004.

MOURA, E. M. Mapeamento do halo de dispersão formado por efluentes industriais lançados na baía do guajará no trecho compreendido entre o bairro de val-de-cães e o distrito de icoaraci. Dissertação de mestrado, UFPA, 2007.

MOURA, L. H. A.; BOAVENTURA, G. R.; PINELLI, M. P. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama – Distrito Federal. **Química Nova**, v. 33, n.º 1, p. 97-103, 2010.

NASCIMENTO, B. L. M. *et al.* Comportamento e avaliação de metais potencialmente tóxicos (Cu (II), Cr (III), Pb(II) e Fe(III)) em águas superficiais dos Riachos Capivara e Bacuri Imperatriz-MA, Brasil. **Eng Sanit Ambient** v.20 n.3, p. 369-378, 2015.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas a análise da matéria orgânica do solo em pomares de citro sob adição de lodo de esgoto.** Dissertação de Mesrado (Mestrado em ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. Environmental responses of a tropical coastal lagoon system to hydrological variability: Mundaú-Manguaba, Brazil. **Estuar. Coast. Shelf Sci.** v. 37, p. 575. 1993.

Oliveira, L. C.; Tese de Doutorado: "Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular" – 2007.

PARAT, C. *et al.*, Direct determination of free metal concentration by implementing stripping chronopotentiometry as the second stage of AGNES. **Analyst**, v. 136, p.4337-4343, 2011

PEARSON, H. B. C. *et al.*. Absence of gradients na nernstian equilibrium stripping (AGNES) for the determination of $[Zn^{2+}]$ in estuarine Waters. **Analytica Chimica**, nº 912, p. 32-40, 2016.

PICCOLO, A. The supramolecular structures of humic substance. **Soil Science**, v. 166, n. 1, p. 810-832, 2001.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substance: a novel understanding of húmus chemistry na implications in soil Science. **Advances Agronomy**, v. 75, n. 2, p. 57 – 134, 2002.

PINHEIRO, J. P.; van LEWEEUEN, H. P. Scanned stripping chronopotentiometry of metal complexes: lability diagnosis and stability computation. **Journal of electroanalytical chemistry** (570), p. 69-75, 2004.

QUITERO, S. L; *et al.* Avaliação da contaminação ambiental causada por partículas de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. De Saúde Pública**, V. 22, n. 9, p. 1817-1823, 2006.

REBELO, L. P. **Diagnóstico da qualidade de Jacarepaguá de 2001 a 2015**. 2016. 105 f. Monografia (graduação em Engenharia Ambiental), Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2016.

REIS, J. A.T.; MENDONÇA, A. S. F. Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 14, n. 3, p. 353 – 362, 2009.

ROCHA, L. S. **Thin mercury film electrodes in dynamic speciation sutides od metals**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Alveiro, 2009.

ROSA, A. H. et al.. Estudo da labilidade de cu(ii), cd(ii), mn(ii) e ni(ii) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. **Quim. Nova**, V. 30, N. 1, p. 59-65, 2007.

SANTOS, A. et al.. Interaction between Humic Substances and metallic ions: a sltectivity study of Humica Substances and theirs possible therapeutic aplication. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 18, No. 4, 824-830, 2007.

SANTOS, C. H.. **Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a são Gabriel da cachoeira no Amazonas**. Tese (Química), Instituto de Química de São Carlos, 2014.

SANTOS, O. S. Adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por torta de filtro da cana de açúcar: influência da matéria orgânica na interação desses elementos no ambiente. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Alagoas, 2014.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamento de Química Analítica**, editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SEIN, L. C.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy comformer. *Environmental Science and Technology*, v. 33, n. 3, p. 546-552, 1999.

SIMPSON, A. J. Supromolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810-832, 2002.

SIMPSON, A. J. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial enviroment. **Naturwissenschaften**, v. 89, p. 84-88, 2002.

VAN LEWEEUN, H.P.; TOWN, R. M. Stripping chronopotentiometry at sacanned deposition potential (SSCP): Part 1. Fundamentals features. **Journal of electroanalytical chemistry** (536), p. 129-140, 2002.

TAMANO, L. T. O.; ARAUJO, D. M.; LIMA, B. B. C.; SILVA, F. F.; SILVA, J. Socioeconomia e saúde dos pescadores de *Mytella falcata* da Lagoa Mundaú, Maceió-AL. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas**, v. 10, n. 3, p. 699-710, 2015.

TEIXEIRA, R. L.; SÁ, H. S. Abundância de macrocrustáceos decápodas nas áreas rasas do complexo lagunar Mundaú/Manguaba, AL. **Rev. Brasil. Biol.**, v. 58, n. 3, p. 393-404, 1998.

TORRES, C. A. A. **A expansão urbana de Maceió e seus reflexos ambientais na laguna Mundaú**. 2004. 91 f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Políticas Ambientais). Recife, 2004.

TOWN, R. M; VAN LEWEEUN, H.P. Fundamental features of metal ion determination by stripping chronoptentiometry. **Journal of electroanalytical chemistry** (509), p. 58-65, 2001.

VIERS, J. et al. Chemical composition of suspend sediments in World rivers: new insights from a new database. **Sci. Total Environ.**, p. 853-868, 2009.

VOGEL, A. **Química Analítica Qualitativa**. 5^o Edição, Editora Mestre Jou, SãoPaulo, 1981.

WERSHAW, R. L. Model for húmus in soils and sediments. **Enviromental Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 814-816, 1993.

WORLD BANK GROUP. Cadmium. **Pollution Prevention and Abatement Handbook**. Effective July 1998

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F.
Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic
matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, p. 45-50, 1999.