



UFAL

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

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS
AQUÁTICAS DO COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR
MUNDAÚ - MANGUABA E INTERAÇÃO COM ÍONS Hg (II)**

ALINNE DIANA PINHO WANDERLEY

Universidade Federal de Alagoas

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

2018

ALINNE DIANA PINHO WANDERLEY

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS
HÚMICAS AQUÁTICAS DO COMPLEXO ESTUARINO
LAGUNAR MUNDAÚ - MANGUABA E INTERAÇÃO
COM ÍONS Hg (II)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof^o. Dr. Wander Gustavo Botero

Co-Orientador: Prof^o. Dr. André G. R. Mendonça

Maceió
2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janis Cristine Angelina Calvalcante-CRB: 1664

W245e Wanderley, Alinne Diana Pinho.

Extração e caracterização de substâncias húmicas a quáticas do complexo estuarino laguna Mundaú- Manguaba e interação com íons Hg(II) / Alinne Diana Pinho Wanderley. – 2018.

81 f. : il.

Orientador: Wander Gustavo Botero.

Coorientador: André Gustavo R. Mendonça.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 67-81.

1. Matéria orgânica dissolvida. 2. Complexo estuarino laguna Mundaú-Manguaba. 3. Substância a quáticas- caracterização. 4. Complexação. 5. Íons mercúrio(II). I. Título.

CDU: 543.63



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 **Alinne Diana Pinho Wanderley**, intitulada: **“Extração e caracterização de substâncias húmicas aquáticas do complexo lagunar Mundaú/ Manguaba e interação com íons Hg (II)”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 29 de janeiro de 2018, às 15h, na Sala de Aulas de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(Orientador)

Prof. Dr. Andre Gustavo Ribeiro Mendonça
(Co-orientador - IQB-UFAL)

Prof. Dra. Luciana Camargo de Oliveira
(Titular-UFSCAR-Via Skype)

Prof. Dra. Isis Martins Figueiredo
(Titular-RPGQB-UFAL)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a **Deus**, pois sem Ele nada disso seria possível. Sem fé é impossível agradecer a Deus, pois quem dele se aproxima precisa crer que ele existe e que recompensa aqueles que o buscam. (Hebreus 11:6)

Ao meu orientador **Prof. Dr. Wander Gustavo Botero** e co-orientador **Prof. Dr. André Gustavo Ribeiro Mendonça** pelos ensinamentos, acompanhamento, pela paciência, compreensão, incentivo e ajuda. Meus sinceros agradecimentos.

A **Prof^a. Dr^a. Isis Martins Figueiredo** – IQB/UFAL pelo apoio, disponibilidade e acompanhamento das atividades experimentais.

Ao **Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos** – IQB/UFAL por também ter contribuído com todo o conhecimento adquirido.

Ao bolsista **Luan** pelo apoio na coleta e extração das substâncias húmicas aquáticas.

Ao pessoal do Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA), **Amanda, Erismarck**, e do (LINQA) **Carol Fradique** por todos os momentos de aprendizagem e contribuição para realizar este trabalho.

A meu esposo **Wesley Veiga** por ter acreditado em mim desde a seleção de mestrado, obrigada amor pelo carinho, amizade, amor e paciência todo esse tempo e por sua capacidade de me trazer paz na correria e nos momentos em que pensei em desistir.

Ao meu pai **João**, minha Mãe **Aparecida** e vó **Gertrudes** por sempre me incentivarem e por não medir esforços para que eu conseguisse realizar todos os meus objetivos durante essa jornada.

Às minhas irmãs **Vanessa Kaline, Milka Kelly e Giselle Simone** pela amizade e apoio tanto nos momentos tristes quanto nos momentos de alegria.

À Universidade Federal de Alagoas e ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, pela oportunidade de aperfeiçoamento concedida e pela estrutura oferecida.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O complexo estuarino lagunar Mundaú - Manguaba é um importante ecossistema para o estado de Alagoas, rico em matéria orgânica dissolvida tornou-se uma fonte para o desenvolvimento de diversas espécies de plantas e animais. A degradação de resíduos de plantas e animais presentes nesse ecossistema propicia a formação das substâncias húmicas aquáticas, principal componente da matéria orgânica natural e responsável pela disponibilidade de contaminantes e nutrientes no ambiente. O objetivo deste trabalho foi extrair e caracterizar substâncias húmicas aquáticas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba pelas técnicas Uv-vis, Fluorescência sincronizada, Ressonância magnética de ^{13}C e ^1H , Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY), e carbono orgânico total (COT) para assim, analisar a influência estrutural com a capacidade de complexação com íons mercúrio (II). Foi possível observar que as substâncias húmicas aquáticas da laguna Manguaba são mais humificadas, esta característica está relacionada com o tempo de renovação das águas da laguna Manguaba. As substâncias húmicas aquáticas da laguna Manguaba também apresentaram maior proporção de estruturas de ligninas provavelmente lixiviadas, como também, se mostraram mais aromáticas. O perfil das substâncias húmicas aquáticas das respectivas lagunas evidenciaram a maior predominância de grupos alifáticos para a estrutura destas, provavelmente derivados dos ácidos fúlvicos. A capacidade de complexação por íons mercúrio se mostrou maior para as amostras da laguna Mundaú evidenciando menor afinidade por estruturas aromáticas.

Palavras-chave: Matéria orgânica dissolvida, complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba, caracterização, complexação, íons Hg (II).

ABSTRACT

The Mundaú estuary complex - Manguaba is an important ecosystem for the state of Alagoas, rich in dissolved organic matter has become a source for the development of diverse species of plants and animals. The degradation of residues of plants and animals present in this ecosystem leads to the formation of humic substances, the main component of natural organic matter and responsible for the availability of contaminants and nutrients in the environment. The objective of this work was to extract and characterize humic substances from the Mundaú-Manguaba lagoon complex by Uv-vis techniques, Synchronized Fluorescence, Magnetic Resonance of ^{13}C and ^1H , Distributed Spectroscopy (DOSY), and Total Organic Carbon (TOC), to analyze the structural influence with the complexation capacity with ions mercury (II). It was possible to observe that the humic substances of the Manguaba lagoon are more humid, this characteristic is related to the time of renewal of the waters of the lagoon Manguaba. The water humic substances of the Manguaba lagoon also had a higher proportion of lignin structures probably leached, as well as being more aromatic. The profile of the aquatic humic substances of the respective lagoons evidenced the greater influence of aliphatic groups for the structure of these, probably derived from the fulvic acids. The complexation capacity for mercury ions was higher for the Mundaú lagoon samples, showing lower affinity for aromatic structures.

Keywords: Dissolved organic matter, estuarine lagoon complex Mundaú - Manguaba, characterization, complexation, ions Hg (II).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba CELMM, Alagoas, Brasil	15
Figura 2 - Rotas de formação das substâncias húmicas	18
Figura 3 - Modelo estrutural tridimensional proposto por Sein para o ácido húmico	20
Figura 4 - Modelo estrutural proposto por Alvarez-Puebla para ácidos fúlvicos	21
Figura 5 - Modelo supramolecular para ácido húmico	22
Figura 6 - Principais grupos cromóforos presentes nas substâncias húmicas	24
Figura 7 - Espectro de fluorescência molecular – modo sincronizado – obtido para a matéria orgânica dissolvida na água do rio Piauí, 2007	28
Figura 8 - Imagens da coleta de amostras de água no CELMM (Laguna Mundaú)	37
Figura 9 - Locais de amostragem na laguna Mundaú realizado em 08/12/2015	38
Figura 10 - Locais de amostragem na laguna Manguaba realizado em 19/05/2016	40
Figura 11 - Sistema de extração de substâncias húmicas aquáticas com resina XAD 8. Condições: pH 2,00 e fluxo 4 mL min ⁻¹	42
Figura 12 - Saturação da resina após extração das SHA das amostras coletadas na laguna Mundaú. Condições: pH 2,00 e fluxo 4 mL min ⁻¹	43
Figura 13 - Processo de eluição das SHA adsorvidas na resina XAD 8 com solução de NaOH 0,10 mol L ⁻¹ , com fluxo de 1,2 mL min ⁻¹ e extrato obtido nesse processo	44
Figura 14 - Esquema do sistema de ultra filtração tangencial utilizado para determinação da capacidade de complexação das substâncias húmicas	

aquáticas extraídas de amostras coletadas do complexo lagunar Mundaú – Manguaba. Condições: SHA 100 mg L⁻¹, Hg (II) 500ppm e Membrana de celulose 1 kDa 47

Figura 15 - Espectros de fluorescência sincronizada $\Delta\lambda = 55$ nm para as SHA extraídas de amostras de água da Laguna Mundaú e Manguaba. Condições: 1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada 56

Figura 16 - Espectro de fluorescência sincronizada para SHA da laguna Manguaba 57

Figura 17 A e B - Espectro de fluorescência sincronizada. A) SHA da laguna Mundaú e B) SHA da laguna Manguaba. Condições: 1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada 58

Figura 18 - Espectro de fluorescência Sincronizada pela metodologia de JAFFÉ *et al.*, (2004). Condições: 1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada 59

Figura 19 A e B - Capacidade máxima de complexação das SHA por Hg (II). a) SHA da laguna Mundaú e b) SHA da laguna Manguaba. Condições: SHA 100 mg L⁻¹, Hg (II) 500 (ppm) e Membrana de celulose 1 kDa 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições do deslocamento químico em espectro de RMN C ¹³ para substâncias húmicas	30
Tabela 2 - Atribuições do deslocamento químico em espectro de RMN H ¹ para substâncias húmicas	31
Tabela 3 - Localização e características dos pontos amostrais da laguna Mundaú	39
Tabela 4 - Localização e características dos pontos amostrais da laguna Manguaba	40
Tabela 5 - Caracterização físico – química das amostras de água do complexo lagunar Mundaú - Manguaba. rbono orgânico total nas SHA	49
Tabela 6 - Teores de carbono orgânico total presente em amostras de águas de diferentes origens	51
Tabela 7 - Volume de SHA extraída e carbono orgânico total das SHA extraídas de amostras de águas das lagunas Mundaú e Manguaba	53
Tabela 8 - Absorbâncias na região do UV – visível dos extratos húmicos de amostras de águas das lagunas Mundaú e Manguaba em comprimentos de onda de 465, 665, 270 e 407 nm, razões E ₄ /E ₆ e E ₂ /E ₄	55
Tabela 9 - Intensidades de fluorescência sincronizada em 470 e 360 nm	61
Tabela 10 - Integração dos prótons por RMN de ¹ H para as SHA extraídas das amostras de águas coletadas da laguna Mundaú e Manguaba. Condições: 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D ₂ O	61
Tabela 11 - Integração por RMN de ¹³ C para as SHA extraídas das amostras de águas coletadas da laguna Mundaú e Manguaba. Condições: 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D ₂ O	62
Tabela 12 - Coeficiente de difusão para as classes de compostos presentes na estrutura das SHA extraídas das amostras de águas coletadas da laguna Mundaú e Manguaba. Condições: 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D ₂ O	64

Tabela 13 - Capacidade de complexação das substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras coletadas do complexo lagunar Mundaú – Manguaba. Condições: SHA 100 mg L⁻¹, Hg (II) 500ppm e Membrana de celulose 1 kDa

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	Ácido húmico
AF	Ácido fúlvico
SH	Substâncias húmicas
SHA	Substâncias húmicas aquáticas
CELMM	Complexo estuarino lagunar Mundaú Manguaba
E_4/E_6	Razão entre as absorvâncias em 465 nm e 665 nm
ANA	Agência Nacional as Águas, Plano de ações e gestão integrada do complexo estuarino lagunar Mundaú – Manguaba – CELMM
DOSY	Espectroscopia ordenada de difusão
E_2/E_4	Razão entre as absorvâncias em 270 nm e 407 nm
RMN	Ressonância magnética nuclear
I_{460}/I_{360}	Razão entre as intensidades de fluorescência em 460 e 360 nm.
IHSS	International Humic Substance Society
LINQA	Laboratório de instrumentação em Química analítica
LCAA	Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste
MO	Matéria Orgânica
pH	Potencial hidrogeniônico
COT	Carbono orgânico total
UV-vis	Ultravioleta – visível
MOP	Matéria orgânica pedogênica
MOA	Matéria orgânica aquagênica
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba – CELMM	15
1.2 Matéria orgânica natural	17
1.3 Substâncias húmicas.....	18
1.4 Substâncias húmicas aquáticas (SHA).....	19
1.5 Estrutura das substâncias húmicas	19
1.6 Importância das substâncias húmicas para o ambiente	23
1.7 Caracterização das substâncias húmicas.....	23
1.7.1 <i>Carbono orgânico total (COT)</i>	24
1.7.2 <i>Espectrometria de absorção molecular na região do UV – visível</i>	24
1.7.3 <i>Espectroscopia de fluorescência molecular</i>	26
1.7.4 <i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i>	30
1.7.5 <i>Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY)</i>	31
1.8 Mercúrio.....	32
1.8.1 <i>Interação mercúrio-matéria orgânica dissolvida</i>	34
1.8.2 <i>Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVAFS)</i>	34
2 OBJETIVOS.....	36
3 EXPERIMENTAL	37
3.1 Identificação da área de coleta das amostras	37
3.2 Preparo das amostras	41

3.3 Características físico-químicas das amostras de águas superficiais do complexo lagunar Mundaú-Manguaba	41
3.4 Purificação da resina XAD 8	42
3.5 Extração das substâncias húmicas aquáticas	42
3.6 Caracterização das substâncias húmicas aquáticas	44
3.6.1 <i>Determinação do carbono orgânico total (COT)</i>	44
3.6.2 <i>Espectroscopia molecular na região do UV-Visível</i>	44
3.6.3 <i>Espectroscopia de fluorescência molecular</i>	45
3.6.4 <i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY)</i>	45
3.7 Determinação da capacidade de complexação das SHA por íons Hg (II)	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Características físico-químicas das águas superficiais do complexo lagunar Mundaú-Manguaba	48
4.2 Extração das substâncias húmicas aquáticas utilizando resina XAD 8	52
4.3 Volume de SHA extraído e carbono orgânico total (COT) nas SHA	52
4.4 Espectrometria de absorção molecular na região do UV – visível: razões E ₄ /E ₆ e E ₂ /E ₄	53
4.5 Espectroscopia de fluorescência molecular	55
4.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹ H	61
4.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³ C	62
4.8 Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY - RMN)	63

4.9 Capacidade de complexação das SHA com mercúrio.....	64
5 CONCLUSÕES.....	67
REFERÊNCIAS	69

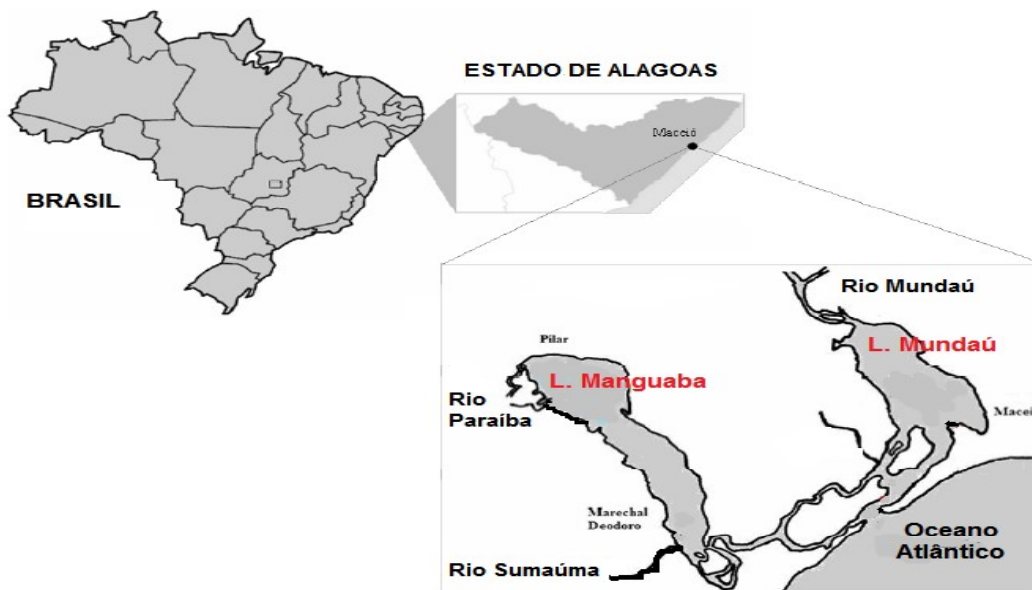
1 INTRODUÇÃO

1.1 Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba – CELMM

Entre as 17 lagunas presentes no litoral alagoano, duas merecem destaque, a Mundaú e a Manguaba, que constituem o Complexo Estuarino-lagunar Mundaú-Manguaba – CELMM (LEAHY, 1994).

O complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba é um ambiente representativo do litoral alagoano e tem valor socioeconômico significativo para o estado de Alagoas, principalmente para a capital Maceió (MMA, 2005). É também um dos mais importantes ecossistemas do Estado, sendo formado pelo rio Mundaú, o qual deságua na laguna de mesmo nome e pelo rio Paraíba do Meio e Sumaúma, os quais deságuam na laguna Manguaba. Estas lagunas interligam-se e convergem em direção ao oceano atlântico (SALLES, 1995) (Figura1).

Figura 1 – Localização do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba CELMM, Alagoas, Brasil.



Fonte: ARAÚJO, M. S. L. C., CALADO, T.C.S. (2008).

O CELMM possui uma área total de 7844 km², sendo 4126 km² pertencentes à laguna Mundaú e 3718 km² da laguna Manguaba. O clima é

tropical e semiúmido com duas estações bem definidas: seca (setembro a março) e úmida (abril a agosto) (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

Esta região destaca-se por diversos fatores, como: extensão de suas lagunas, proximidade da capital do Estado (Maceió), número de pessoas envolvidas em atividades de pesca, produtividade, problemas ambientais e sociais (SALLES, 1995, ARAÚJO, 2008). SILVA e SOUZA (2008), estimam que um grande número de pessoas, cerca de 260.000, depende direta ou indiretamente do CELMM como fonte de sustento.

Os estuários, como o CELMM, estão entre as regiões com maior desenvolvimento produtivo e constitui um importante meio de vida para as populações que vivem em suas margens e deles retiram a maior parte do seu sustento. Porém, apesar da importância que esses ecossistemas desempenham para populações humanas e para várias espécies de organismos que deles dependem, esse ecossistema vem sendo impactado por atividades antrópicas, tornando-se receptores de efluentes domésticos e industriais, acarretando alterações em suas condições ambientais (SANTOS *et al.*, 2009). Dentre as principais atividades antrópicas, destaca-se o lançamento de esgotos sanitários, disposição inadequada de resíduos sólidos, assoreamentos, eutrofização, lançamentos de efluentes industriais não tratados, baixa participação e comprometimento social no gerenciamento do complexo, ocupação desorganizada no entorno, práticas agrícolas inadequadas, pescas inadequadas, aporte de fertilizantes e pesticidas utilizados na agricultura da cana-de-açúcar.

Essas ações comprometem a saúde pública por meio de doenças de veiculação hídrica e também as atividades turísticas da região. A exploração pesqueira de forma desorganizada do entorno, gera consequências socioeconômicas, como também problemas ambientais através da disposição de resíduos lançados pelos moradores e pelas indústrias (SILVA, *et al* 2009).

O estudo da matéria orgânica presente nesses ecossistemas revela a contribuição sobre origem, natureza, propriedades, importância e destino final dessa matéria no ambiente considerado.

Sabendo que esse estuário vem sofrendo degradação ambiental devido às atividades antrópicas, e que estas trazem muitas consequências para o ambiente, são necessários estudos que possibilitem compreender a disponibilidade desses contaminantes e sua interação com a matéria orgânica presente nesse ecossistema.

1.2 Matéria orgânica natural

A expressão matéria orgânica natural (MON) é utilizada para designar toda matéria orgânica existente nos reservatórios ou ecossistemas naturais, sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antropogênica. Cerca de 20% da MON presente nos ecossistemas naturais consiste de compostos com estrutura química definida, tais como carboidratos e aminoácidos (ROSA *et al.*, 2004). Os outros 80% correspondem a uma mistura complexa de vários compostos com estrutura química indefinida e relativamente resistente à degradação. Considerando toda a diversidade dos processos naturais de síntese e degradação, o número de constituintes existentes nessa mistura pode ser infinito (BUFFLE *et al.*, 1990). Em ambientes terrestres ou aquáticos, os principais constituintes da MON são as substâncias húmicas (SH).

A matéria orgânica natural pode ser classificada de acordo com a origem do material de partida para formação desses compostos. A matéria orgânica natural de origem aquagênica (MOA) refere-se àquela formada na água, pela excreção e decomposição de plâncton e bactéria aquática, enquanto a matéria orgânica de origem pedogênica (MOP), refere-se à decomposição de plantas terrestres e microorganismos, incluindo material lixiviado dos solos para os sistemas aquáticos (MACALADY, 1998).

A matéria orgânica natural (MON) tem sido foco de estudo em ambientes aquáticos devido à sua atuação como tampões em águas com baixos teores de alcalinidade, no transporte e degradação de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas vitais e tóxicas ao sistema, na mobilização e transporte de espécies hidrofóbicas (OLIVEIRA *et al.*, 2006).

1.3 Substâncias húmicas

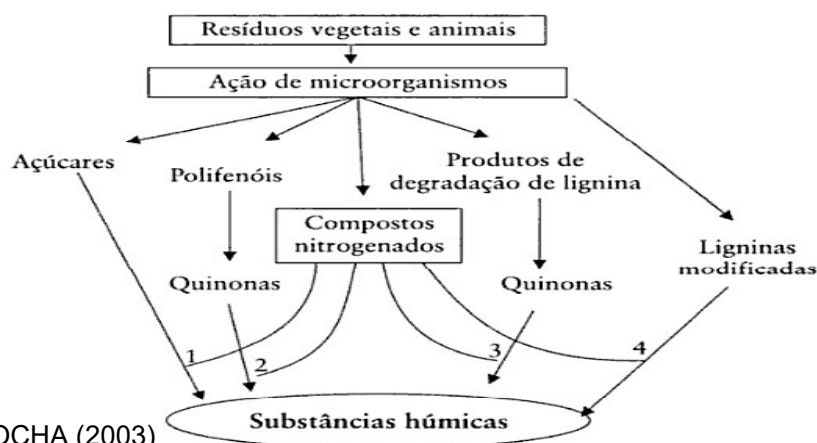
As substâncias húmicas são formadas por processos microbiológicos, pela decomposição de resíduos de plantas e animais, na qual consistem de uma grande variedade de sub-estruturas alifáticas e aromáticas (STEVENSON, 1994).

As SH são amorfas, colorações escuras e possuem muitas funções orgânicas, tais como derivados dos grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, quinonas, dentre outros. Possuem massa molar aparente que varia de centenas a milhares de unidades de massa atômica (u.m.a) e são bastante resistentes à degradação química e biológica (SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994).

As SH são operacionalmente fracionadas de acordo com sua solubilidade em meio aquoso, e podem ser fracionadas em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina. O ácido húmico é a fração pouco solúvel em água em $\text{pH} < 2$, o ácido fúlvico é a fração solúvel em água sob quaisquer condições de pH e a humina é a fração de menor solubilidade em qualquer valor de pH (THURMAN, 1985; MOBED *et al.*, 1996, FALLER, 2006).

As características das SH podem variar dependendo da origem e tempo de formação do material (CHIN *et al.*, 1998) e esses processos ainda são estudados. Na Figura 2 estão representadas as prováveis rotas para a formação das substâncias húmicas: excreção, secreção e os processos intermediários da decomposição de organismos (WINTER *et al.*, 2007).

Figura 2 – Rotas de formação das substâncias húmicas



Fonte: ROCHA (2003)

1.4 Substâncias húmicas aquáticas (SHA)

As substâncias húmicas aquáticas (SHA) estão presentes em ecossistemas aquáticos naturais, sendo responsáveis pela coloração escura das águas.

THURMAN & MALCOLM (1981) definiram operacionalmente as SHA como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido (COD) em pH 2 e adsorvente em coluna de resina XAD 8 com altos valores de coeficiente de distribuição. A matéria orgânica retida na resina é eluída com solução de NaOH 0,1 mol·L⁻¹. Assim, o extrato alcalino de material orgânico é denominado como substâncias húmicas aquáticas.

Ainda, de acordo com THURMAN & MALCOLM (1981), as SHA compreendem cerca de um terço até a metade do carbono orgânico dissolvido em águas e são constituídas em sua maior parte por ácidos hidrofóbicos podendo apresentar concentração de 20 mg L⁻¹ em águas de subsolo e chegando a 30 mg L⁻¹ em águas de superfície de acordo com MacCARTHY e SUFFET (1989).

As SHA podem ser de origem alóctone que são as levadas por lixiviação e/ou erosão dos solos e transportadas aos lagos, rios e oceanos pelas águas das chuvas, pequenos cursos de água e águas subterrâneas ou as autóctones que são as derivadas dos constituintes celulares e da degradação de organismos aquáticos nativos (HAYES *et al.*, 1989).

De acordo com ROCHA E ROSA (2003), cerca de 90% das substâncias húmicas dissolvidas em águas são constituídas de ácidos fúlvicos, e o restante por ácidos húmicos. Essas características de composição das frações de substâncias húmicas em ambientes aquáticos podem mudar de acordo com o ambiente e a influência das atividades antrópicas.

1.5 Estrutura das substâncias húmicas

Desde o século XIX, modelos vêm sendo propostos para a estrutura das substâncias húmicas, porém ainda não existe um modelo estrutural que explique totalmente a composição química, estrutura, forma e tamanho

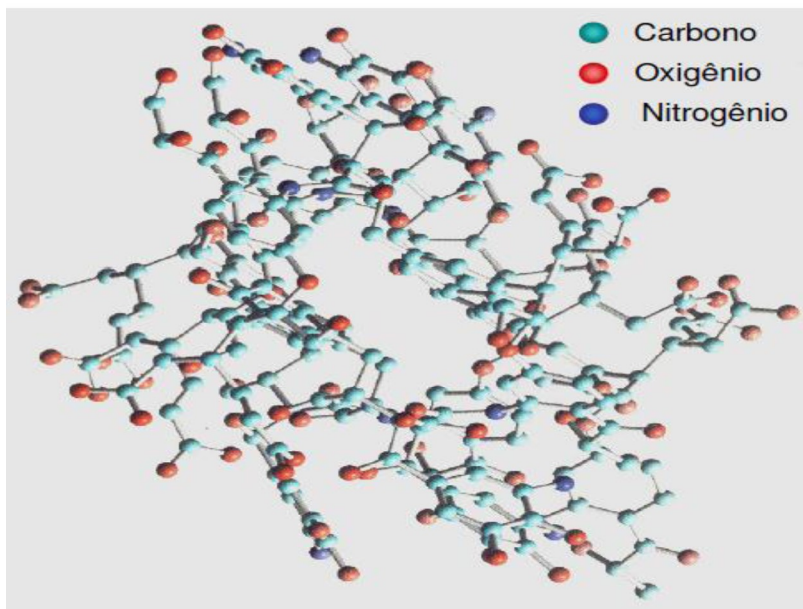
(KONONOVA, 1966; SCHNITZER, 1978; CLAPP E HAYES, 1999; BURDON, 2001; PICCOLO, 2001).

SCHULTEN E SCHNITZER (1995) propuseram uma estrutura para as substâncias húmicas na qual seriam compostas de macromoléculas orgânicas, com características similares às macromoléculas biológicas, como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucléicos e ligninas.

SCHULTEN E SCHNITZER (1997) e SEIN *et al.*, (1999) propuseram a existência de alguns espaços vazios de diferentes tamanhos que podem alojar outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos, lipídeos, pesticidas e também componentes inorgânicos, como argilas, óxidos e hidróxidos, baseados no modelo da macromolécula. A Figura 3 representa o modelo tridimensional proposto por SEIN *et al.*, (1997) para uma fração das substâncias húmicas.

De acordo com FALLER (2006), isso ocorre pela complexidade, heterogeneidade e falta de uma identidade estrutural genérica para as SH, a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição.

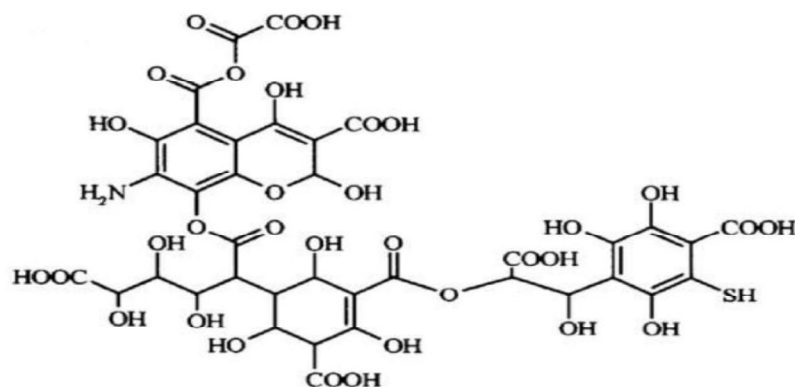
Figura 3 - Modelo estrutural tridimensional proposto por Sein para o ácido húmico.



Fonte: SEIN *et al.*, (1999)

ALVAREZ-PUEBLA *et al.*, (2006) propôs um modelo estrutural para os ácidos fúlvicos, representado na Figura 4.

Figura 4 - Modelo estrutural proposto por Alvarez-Puebla para ácidos fúlvicos.



Fonte: ALVAREZ-PUEBLA *et al.*, (2006).

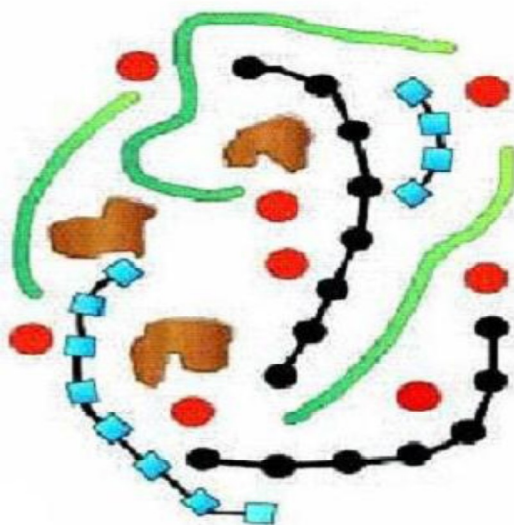
De acordo com DUCHAUFOR (1982), citado por BENITES *et al.*, (2003), os ácidos fúlvicos são os compostos de maior solubilidade por apresentarem maior polaridade e menor tamanho, de acordo com a teoria macromolecular das SH. No entanto, estudos baseados em análises por cromatografia de alta resolução por exclusão de tamanho molecular (HPSEC, do inglês *high-performance size exclusion chromatography*) (PICCOLO, 2002), espectrometria de massa com ionização por eletrospray e espectroscopia de ressonância magnética eletrônica tem sugerido a natureza supramolecular das substâncias húmicas.

O conceito de supramolecular embasado em PICCOLO (2001), sugere que as SH são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o elevado tamanho molecular aparente das SH. De acordo com esse modelo, os ácidos fúlvicos são associações de pequenas moléculas hidrofílicas dispersas em solução devido à repulsão eletrostática das cargas negativas provenientes da dissociação dos grupos ácidos, como por exemplo, os carboxílicos, a qualquer valor de pH. Os ácidos húmicos são constituídos por associações de estruturas hidrofóbicas, que são estabilizadas em pH neutro

por forças dispersivas hidrofóbicas. Os ácidos húmicos aumentam gradualmente em tamanho com o decréscimo do pH até a sua precipitação (PICCOLO, 2001).

Reforçando a teoria supramolecular, o trabalho de SIMPSON *et al.*, (2002), mostrou que as SH extraídas dos solos são formadas por uma mistura de substâncias agregadas de baixa massa molar (próximo de 2000 Da), e então propuseram um modelo estrutural ilustrando como as principais estruturas identificadas nas SH poderiam formar um agregado na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres. A Figura 5 mostra esse modelo supramolecular para o AH, na qual as unidades vermelhas representam cátions metálicos, as azuis os polipeptídeos, as pretas os polissacarídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.

Figura 5 - Modelo supramolecular proposto por Simpson para ácido húmico.



Fonte: SIMPSON *et al.*, (2002).

Os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos apresentam grandes quantidades de grupos funcionais contendo oxigênio tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos (STEVENSON, 1985). Devido ao alto teor

de oxigênio encontrado na estrutura das SH, elas têm excepcional capacidade para complexar metais (OLIVEIRA, 2007).

1.6 Importância das substâncias húmicas para o ambiente

As SH influenciam na toxicidade de alguns metais, formando complexos com diferentes labilidades relativas (ROCHA *et al.*, 1998), reduzindo a toxicidade de certas espécies como Cu(II), Hg(II), Al(III) para organismos aquáticos e solos (ROCHA & ROSA, 2003).

ROSA *et al.*, (2007) relatam a influência das SH como agentes complexantes no transporte de metais potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos. Dependendo das condições do meio, possuem características oxirredutoras, influenciando na redução de espécies metálicas e fluxos para a atmosfera (ROCHA *et al.*, 2000; ROMÃO *et al.*, 2002).

De acordo com WERSHAW (1993), as propriedades físico-químicas do solo e de sedimentos são em larga extensão controladas pelas substâncias húmicas. ROCHA & ROSA (2003) afirmam que as SH atuam no mecanismo de sorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos da atmosfera. Interagem também com compostos orgânicos antrópicos, por exemplo, xenobióticos por efeitos de adsorção, solubilização, hidrólise, processos microbiológicos e fotossensibilizantes (BARCELÓ, 1991; SANTOS *et al.*, 1998).

1.7 Caracterização das substâncias húmicas

A matéria orgânica dissolvida é fundamental na interação e transporte de muitos contaminantes orgânicos e inorgânicos e também na ciclagem de nutrientes pelo ecossistema. Sua caracterização física e química é importante para estudar essas reações e processos, como também propriedades estruturais e funcionais que auxiliam na compreensão dos mecanismos responsáveis pela complexação, redução, biodisponibilidade e mobilização/imobilização de metais e compostos orgânicos (GUSSO, 2008).

Vários métodos químicos, físicos e espectroscópicos, utilizados com sucesso em outras áreas, têm sido aplicados na tentativa de determinar a

composição e estrutura geral das substâncias húmicas. Os métodos espectroscópicos apresentam vantagens, como utilização de pequenas quantidades de amostras e não alteram a sua natureza (OLIVEIRA, 2007).

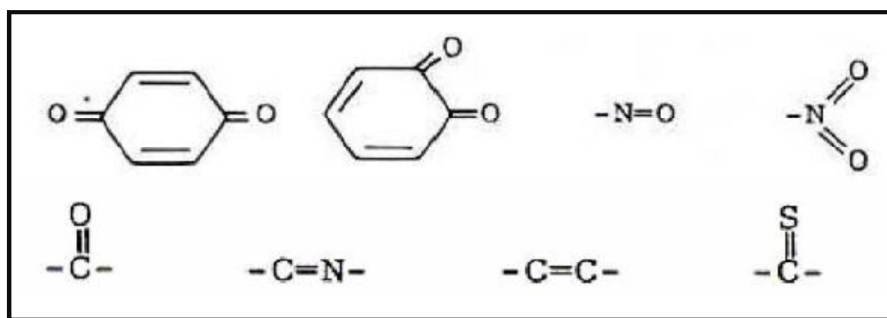
1.7.1 Carbono orgânico total (COT)

De acordo com a instrumentação, o carbono orgânico total (COT) é uma medida da presença de átomos de carbono orgânico em águas sem qualquer informação sobre a estrutura da matéria orgânica (VISCO *et al.*, 2005).

1.7.2 Espectrometria de absorção molecular na região do UV – visível

A espectrometria molecular na região do ultravioleta (200 - 400 nm) e visível (400 - 800 nm) permite a identificação de transições de elétrons dos orbitais moleculares π -, Ω - e n- de seu estado energético fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SKOOG *et al.*, 2005). Os cromóforos (grupos funcionais que contêm os elétrons que são excitados quando uma molécula absorve luz) responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas ainda não foram completamente definidos, mas sugere-se uma combinação de vários tipos de estruturas e os mais comuns são mostrados na Figura 6 (SANTOS, 2006).

Figura 6. Principais grupos cromóforos presentes nas substâncias húmicas.



Fonte: SANTOS (2006).

A matéria orgânica natural absorve a luz em diversos comprimentos de onda, enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > 230$ nm. Algumas substâncias normalmente

encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos, têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 2005). Sendo assim, a medida de absorbância de luz em águas naturais é um indicador semi - quantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água (VILLA, 2005).

Na estrutura da MON, a maioria dos cromóforos que absorvem luz na região UV ($\lambda < 400$ nm) são os grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e diversos ácidos aromáticos. Estes cromóforos são associados à fração húmica (ou refratária) da matéria orgânica (VILLA, 2005).

Correlações podem ser obtidas entre a absorbância na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) e o conteúdo de carbono orgânico, cor e substâncias húmicas (APHA, 2005).

Na literatura, são utilizadas várias absorbâncias em diversos comprimentos de onda específicos, assim como as razões entre duas absorbâncias para determinar o grau de humificação e outras características do material húmico (BOTERO *et al.*, 2014; BOTERO, 2010; NARIMOTO, 2006).

A razão E_4/E_6 corresponde à razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm e é frequentemente utilizada por vários cientistas para as caracterizações das SH (SANCHES, CAMPOS & VIEIRA, 2007). Esta razão está diretamente relacionada à condensação das estruturas húmicas, podendo ser indicativo do grau de humificação, aromaticidade, massa molar e conteúdo ácido das SH (TOMBÁ CZ, 1999).

A razão E_4/E_6 , apresenta uma relação inversa com o grau de condensação de anéis aromáticos e com o grau de humificação das SH (STEVENSON, 1994; MCDONALD *et al.*, 2004). Em complemento, de acordo com (CANELLAS, 2001; ROCHA, BURBA 1998; BUDZIAK & MANGRICH, 2004), valores baixos (entre 2 e 5), implicam num alto grau de aromaticidade e valores altos (acima de 10) indicam maior conteúdo de cadeias alifáticas.

A razão E_2/E_4 (absorbância em 270nm e 407nm) que, de acordo com a Lei de Beer-Lambert-Bouguer está correlacionada com a razão entre as

absortividades molares nesses comprimentos de onda, representa as estruturas da lignina com maior participação de estruturas porfirínicas (sendo em 407nm atribuída à banda Soret de porfirinas) originárias de decomposição por ação de micro-organismos, além dos nematoides, anelídeas e artrópodes (TAUK, 1990). A razão E_2/E_4 mais alta sugere maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (BACKES & KAMPT, 1999; BUDZIAK & MANGRICH, 2004).

1.7.3 Espectroscopia de fluorescência molecular

Na técnica de espectroscopia de fluorescência, os elétrons na molécula de interesse são excitados e transferidos de orbitais moleculares do estado fundamental para orbitais moleculares ligantes e antiligantes do estado excitado. Transições desse tipo envolvem a promoção de elétrons não ligantes (n) ou ligantes (π) para orbitais antiligantes (π^*). Normalmente uma molécula excitada eletronicamente volta ao seu estado fundamental mais baixo por uma série de relaxações vibracionais rápidas e conversões internas que não produzem emissão de radiação. Esses processos são altamente prováveis em sistemas moleculares contendo átomos com pares de elétrons desemparelhados como nitrogênio e oxigênio ou sistemas aromáticos e ou alifáticos insaturados com elevado grau de conjugação, ou seja, deslocalização de elétrons, como é o caso das SH (SENESI *et al.*, 1991).

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica muito sensível e aplicada principalmente para o estudo seletivo de “fluoróforos” (grupos cromóforos que apresentam fluorescência em comprimento de onda específico). É também uma técnica bastante seletiva, uma vez que ambos os comprimentos de onda, de excitação e de emissão, dependem do composto de interesse, fazendo com que o sinal de fluorescência coletado seja característico para cada molécula em estudo (SANTOS, 2006; FIALHO, 2007).

Esta técnica fornece informações que podem ser usadas para diferenciar e classificar a MO natural de acordo com a sua origem, gênese e natureza, também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades, sendo muito

sensível à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos (MILORI *et al.*, 2002; NARIMOTO, 2006).

Nos estudos de SH o uso da técnica de fluorescência é baseado na presença estável de estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e aos seus precursores, particularmente anéis aromáticos, grupos quinonas e fenóis (SENESI *et al.*, 1991).

Normalmente os espectros de fluorescência permitem diferenciar as SH pela sua natureza e origem (SENESI *et al.*, 1991). Uma intensidade de fluorescência baixa e comprimentos de onda longos, característica típica de AH naturais que independem da origem, podem ser associados a compostos de alta massa molecular que possuem sistemas com ligações insaturadas e anéis aromáticos condensados e/ou substituídos por grupos que atraem os elétrons tais como carbonila e carboxila (SENESI *et al.*, 1991). Já as altas intensidades de fluorescência e comprimentos de onda curtos podem ser associados a compostos de baixa massa molecular com baixo grau de condensação aromática e baixos níveis de cromóforos conjugados, altamente substituídos por grupos doadores de elétrons como hidroxila, metoxila e grupos amino (SENESI *et al.*, 1991; OLK *et al.*, 2000; PEURAVUORI *et al.*, 2002)

Algumas metodologias na literatura têm sido descritas no sentido de aplicar esta técnica para avaliação do grau de humificação das SH e caracterização das frações presentes na macromolécula.

A fluorescência sincronizada é uma técnica bidimensional, requer uma única varredura e satisfatoriamente tem sido usada na avaliação de fontes de MOD em sistemas aquáticos (LU *et al.*, 2006; JAFFÉ *et al.*, 2001; JAFFÉ *et al.*, 2004; HENDERSON *et al.*, 2009).

A excitação sincronizada fornece os dados de comprimento de onda de emissão e excitação paralelamente durante as análises, uma vez que, os monocromadores de excitação e emissão são escaneados sincronizadamente mantido constante o intervalo de comprimentos de onda (LOMBARDI; JARDIM, 1999).

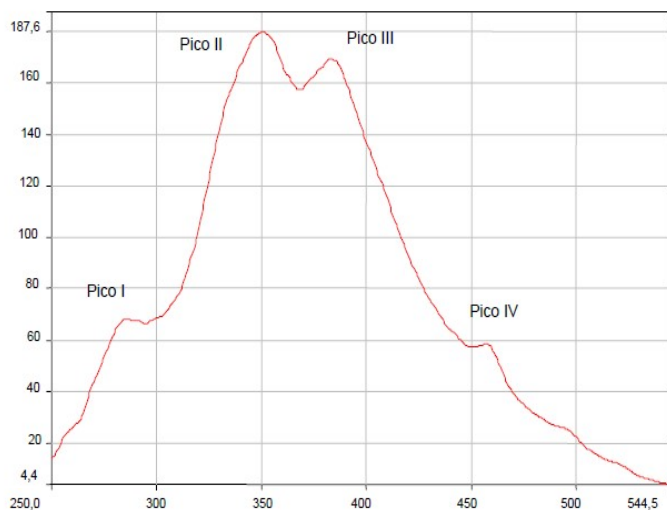
De acordo com a metodologia de KALBITZ *et al.*, (1999), o espectro de varredura sincronizada das SH apresentam dois picos ao redor de 360 e 400

nm e um ombro em torno de 470 nm. Esses perfis mudam dependendo do grau de humificação, e isto pode ser medido através da razão entre os picos de fluorescência. Sendo esta razão diretamente proporcional ao grau de humificação. A região do espectro com comprimentos de onda mais para o vermelho (maior comprimento de onda) é associada a núcleos aromáticos substituídos e/ou conjugados. A região mais para o azul (menor comprimento de onda) é associada a compostos mais simples. Assim, a razão entre a intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm (I_{400}/I_{360}), ou 470 e 360 nm, pode ser utilizada para medir o grau de humificação das SH dissolvidas em NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Na metodologia proposta por JAFFÉ *et al.*, (2004), são medidas as intensidades dos picos nos respectivos intervalos de comprimentos de onda: 270 – 298 nm, 320 – 370 nm, 370 – 400 nm e 420 – 480 nm.

No trabalho realizado por COSTA (2011), a Figura 7 mostra o espectro de fluorescência molecular sincronizado obtido para as amostras das bacias hidrográficas do estado de Sergipe.

Figura 7. Espectro de fluorescência molecular – modo sincronizado – obtido para a matéria orgânica dissolvida na água do rio Piauí, 2007.



Fonte: COSTA, A. S. (2011)

O pico I, centrado entre 280-298 nm é atribuído à presença de aminoácidos aromáticos e alguns outros ácidos voláteis que apresentam uma estrutura alifática altamente conjugada (PEURAVOURI *et al.*, 2002). FERRARI; MINGAZZINI (1995), CHEN *et al.*, (2003) em seus trabalhos, relatam que o pico I, se estiver centrado entre 270 - 310 nm, é considerado como semelhante a de proteínas, ou proveniente da emissão de fluorescência de compostos monoaromáticos. COBLE *et al.*, (1998) e LU *et al.*, (2006) também apontam que o pico I, 274 - 286 nm, indica a presença de proteínas relacionadas com a atividade microbiana primária. DETERMANN *et al.*, (1998) também descrevem o pico I, como compostos tipo proteína, fragmentos de proteínas apresentando características estruturais de aminoácidos aromáticos, como tirosina, sendo estes fluoróforos de origem biológica algal ou bacteriana recente, da decomposição de fitoplâncton ou fragmentos de membranas celulares e correspondem a uma fração mais lábil da matéria orgânica dissolvida.

O pico II está entre 300 - 365 nm e pode ser atribuído à presença de compostos com dois anéis aromáticos, como exemplo, naftaleno e seus derivados, triptofanos (FERRARI; INGAZZINI, 1995; CHEN *et al.*, 2003) ou são estruturas formadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com três ou quatro anéis conjugados (PEURAVOURI *et al.*, 2002).

O pico III, cujo intervalo espectral é mais extenso, 370 - 420 nm, caracteriza-se pela presença de ácidos fúlvicos estando estes em comprimentos mais próximos de 370 – 400 nm (FERRARI; INGAZZINI 1995; CHEN *et al.*, 2003; JAFFÉ *et al.*, 2004).

O intervalo entre 400 - 420 nm corresponde as estruturas policíclicas aromáticas formadas por cerca de cinco anéis conjugados (PEURAVOURI *et al.*, 2002).

O pico IV tem seu máximo de intensidade de fluorescência centrado em torno de 450 – 460, isso corresponde a região dos ácidos húmicos (FERRARI; INGAZZINI, 1995; CHEN *et al.*, 2003; JAFFÉ *et al.*, 2004; COBLE *et al.*, 1998;)

1.7.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente outra forma para caracterizar as SH. Em condições adequadas sob um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência dependente das características estruturais da amostra. O espectro obtido é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção em função de suas intensidades (SILVERSTEIN *et al.*, 1991).

Em função da elevada abundância isotópica e razão giromagnética de hidrogênio (^1H), seus núcleos são mais facilmente observados que os de ^{13}C . A ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1 e carbono 13 (RMN ^1H e RMN ^{13}C) são técnicas empregadas para caracterizar as estruturas supramoleculares, uma vez que podem fornecer informações sobre o teor e tipo de carbonos e hidrogênios presentes, os quais podem ser obtidos pela integração dos picos nas regiões específicas dos espectros (SWIFT, 1996).

Para análise, os espectros têm sido divididos em regiões correspondentes às classes químicas específicas, como exposto na Tabela 1 para ^{13}C e na Tabela 2 para ^1H .

Tabela 1 – Atribuições do deslocamento químico em espectro de RMN ^{13}C para substâncias húmicas.

Possíveis atribuições para os ^{13}C	Regiões espectrais (δ)
-Carbono alifático	0–50
-Éteres, hidroxilas e açúcares	50–90
-C aromático	90–162
-C carboxílicos, ésteres e amidas	162–190
- C=O de aldeídos e cetonas	190–250

SLOBODA *et al.*, (2009)

Tabela 2 – Atribuições do deslocamento químico em espectro de RMN ^1H para substâncias húmicas.

Tipo de próton	Deslocamento químico
C-CH _n (n = 2; 3)	0 -1.6
(O)-CO-CH _n Prótons alifáticos Átomo de carbono ligado a um anel de benzeno	1.6-3.0
O-CH _n N-, CH _n (n = 1; 2)	3.3-4.5
Olefina e aromáticos	5.5-9.0

ROCHA *et al.*, (1999)

Essas técnicas também possuem vantagens como à utilização de pequenas quantidades de amostras (STEVENSON, 1994), sendo que cada uma delas oferece determinadas informações, e seus resultados se complementam, evidenciando tendências e peculiaridades das amostras estudadas. Outra vantagem é que não utiliza reagentes que alteram a estrutura das SH e dessa forma não compromete os resultados das análises.

1.7.5 Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY)

A técnica de espectroscopia de RMN ordenada por difusão (DOSY-RMN) representa uma poderosa ferramenta para estudos estruturais de agregação da matéria orgânica natural. DOSY é um tipo de espectroscopia de RMN, a qual utiliza ecos de spins na presença de campo magnético pulsado para medir o coeficiente de difusão (difusão translacional) dos componentes de uma dada mistura em solução. Medidas de difusão por RMN foram feitas desde a descoberta dos ecos de spin por HAHN (1950), onde são discutidos os efeitos da difusão molecular sobre as amplitudes dos ecos de spin. A magnitude do coeficiente de difusão permite obter informações diretas sobre a dinâmica molecular, incluindo interações intermoleculares, níveis de agregação e mudanças conformacionais. Essa técnica é particularmente adequada para amostras complexas, pois fornece a correlação direta entre a difusão

translacional e o deslocamento químico em 2D e sem necessidade de prévia separação dos componentes da mistura (ŠMEJKALOVÁ & PICCOLO, 2008).

MORRIS *et al.*, (1999) utilizou o DOSY em um estudo para avaliar a distribuição de coeficientes de difusão em vários ácidos fúlvicos e húmicos a fim de descrever qualitativamente a polidispersidade de misturas (SIMPSON *et al.*, 2001).

1.8 Mercúrio

O mercúrio é o único metal líquido existente em condições normais de temperatura e pressão. Conhecido desde a antiguidade, sua designação em latim, *hydrargyrum*, significa prata líquida com a qual se assemelha (NASCIMENTO e CHASIN, 2001).

O mercúrio é pouco solúvel em água ($6 \cdot 10^{-5}$ g L⁻¹; 25°C), líquido, volátil (1,22 10^{-3} mm; 20°C) e de acordo com Pearson (1963) é classificado como metal da “classe B (STUMM e MORGAN, 1981).

O mercúrio pode estar presente nas formas metálica (mercúrio elementar), inorgânica e orgânica. Mercúrio metálico é branco-prata brilhante e líquido a temperatura ambiente.

Compostos de mercúrio inorgânico ocorrem quando reage com elementos tais como enxofre, cloreto ou oxigênio. Esses sais de mercúrio são cristais brancos, exceto o sulfeto mercúrico (também conhecido como cinábrio), o qual é vermelho e torna-se preto após exposição à luz. Compostos organomercuriais são espécies nos quais o mercúrio está ligado a átomos de carbono. Existe uma grande variedade de compostos orgânicos de mercúrio, entretanto o mais comum é o metil mercúrio (monometilmercúrio) que é a forma mais tóxica (OLIVEIRA, 2007, MIRANDA *et al.*, 2007).

A contaminação de ambientes por espécies potencialmente tóxicas foi ignorada até o trágico evento em Minamata no Japão em 1932, que através da contínua descarga de metil-mercúrio proveniente dos efluentes de uma indústria de acetaldeído entre 1932 e 1964, houve contaminação da baía, bioacumulação através de cadeia trófica. Como consequência, ocorreram

intoxicações humanas que causaram a morte de centenas de pessoas e deformações fetais em gestantes (LACERDA, 1997).

As contaminações por espécies potencialmente tóxicas não são causadas apenas por acidentes, pois nas últimas décadas grandes quantidades desses elementos vêm sendo jogados nos rios, lagoas, aterros, mares, entre outros locais como resíduos industriais sem nenhum tratamento prévio. Esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (MOHN *et al.*, 1999).

O mercúrio ocorre naturalmente no ambiente estando presente em diferentes estados de oxidação. Encontra-se principalmente associado a outros elementos, sendo enxofre o mais comum. Uma importante fonte de mercúrio é o minério cinábrio (HgS), com as maiores reservas encontradas em Almadén na Espanha, Monte Amiata na Itália e Ídria na Iugoslávia (MICARONI *et al.*, 2000).

As principais fontes emissoras de mercúrio por meio de atividades antrópicas são as indústrias que queimam combustíveis fósseis e as de tintas a base de espécies mercuriais (NASCIMENTO e CHASIN, 2001).

O mercúrio em águas naturais ocorre de diferentes formas, incluindo mercúrio elementar (Hg^0), mercúrio iônico (Hg(I) , Hg(II)) e mercúrio metilado (CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). O mercúrio não possui nenhuma função dentro do organismo e sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos (MOHN *et al.*, 1999). As espécies monometiladas (CH_3Hg^+) – metilmercúrio - são classificadas como neurotoxinas (HALBACH, 1995).

De acordo com PORCELLA (1994), há grande afinidade do mercúrio pelo tecido adiposo em animais e o metilmercúrio tende a bioacumular mais facilmente do que outras espécies mercuriais. Sabe-se que a maior parte do mercúrio presente em humanos é proveniente do consumo de peixes e quase todo mercúrio (> 95%) nesses animais ocorre como metilmercúrio.

1.8.1 Interação mercúrio-matéria orgânica dissolvida

A matéria orgânica presente em ambientes aquáticos interage com mercúrio influenciando no transporte, especiação, solubilidade e biodisponibilidade (BUFFLE, 1988).

Fortes interações entre mercúrio e matéria orgânica dissolvida têm sido indicadas por correlações positivas entre suas concentrações em águas naturais (KOLKA, *et al.*, 1999). Dependendo das condições do meio a matéria orgânica dissolvida pode acelerar ou inibir a formação de espécies tóxicas e bioacumulativas de metilmercúrio (WEBER, 1993).

A formação do complexo com a MOD limita a disponibilidade de mercúrio Hg(II) para bactérias metiladoras e a disponibilidade de metilmercúrio para a bioacumulação. As frações ácidos húmicos e fúlvicos da MOD são capazes de reduzir mercúrio iônico para mercúrio elementar volátil (ALBERTS *et al.*, 1974),

Os grupos funcionais mais comumente encontrados na MOD são ácidos carboxílicos, fenóis, íons amônio, álcoois e tióis. Destes diferentes grupos, ácidos carboxílicos e fenóis contribuem com 90% da acidez da matéria orgânica (THURMAN, 1985).

De acordo com SCHNITZER e SKINNER (1966) os metais ligam-se a unidades estruturais aromáticas de ftalato e salicilato na matéria orgânica. LEENHEER *et al.* (1998) relataram que a matéria orgânica contém sítios ligantes polidentados com potencial para ligações de esfera interna e externa. Embora haja abundância de ácidos carboxílicos e outros grupos funcionais contendo oxigênio na MOD, mercúrio se liga preferencialmente a tióis e outros grupos contendo enxofre, os quais estão presentes apenas em quantidades pequenas na matéria orgânica. OLIVEIRA, (2007).

1.8.2 Espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVAFS)

A geração de vapor frio foi desenvolvida para amostras líquidas e se baseia na redução de íons mercúrio ao estado fundamental através de reação com Sn(II) ou borohidreto em solução aquosa (HATCH, 1968). Devido à alta

volatilidade do mercúrio metálico, a geração de vapor frio permite sua determinação na fase de vapor sem que haja necessidade do uso de atomizadores eletrotérmicos, possibilitando que os átomos no estado gasoso ocorram sem necessidade de tratamentos especiais (OLIVEIRA, 2007).

Para a determinação de Hg orgânico em amostras ambientais as técnicas CVAAS e espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVAFS) têm sido as mais utilizadas (BIZINOTI, 2005). A diferença para a determinação entre o Hg total e o orgânico é o preparo da amostra, sendo o procedimento de quantificação o mesmo para ambos os casos. Para cada matriz ambiental analisada (p.e. cabelo, peixe, solo, água, sedimento) é necessário um procedimento específico para abertura da amostra (BISINOTI, 2005). Em análises de traços procedimentos de pré-concentração da amostra têm sido utilizados. Um exemplo, é a utilização de uma coluna de quartzo (contendo em seu interior areia de quartzo recoberta por ouro) enrolada por um fio de níquel cromo ($R = 1,2 \Omega$) que quando submetido a uma tensão por um determinado intervalo de tempo libera o Hg para a cela de quantificação (MAGARELLI, 2006).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi extrair e caracterizar substâncias húmicas aquáticas de amostras de águas coletadas no complexo estuarino lagunar Mundaú – Manguaba/AL e avaliar sua influência na disponibilidade de íons Hg (II) neste ecossistema.

As etapas realizadas no trabalho foram:

3 EXPERIMENTAL

3.1 Identificação da área de coleta das amostras

As amostras de águas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba foram coletadas em frascos de polietileno previamente ambientados com solução de ácido nítrico 10% (v/v), com auxílio de um barco (Figura 8).

Figura 8 – Imagens da coleta de amostras de água no CELMM (Laguna Mundaú).



Autora, 2015

Os pontos de coleta foram definidos levando em consideração as características e a atividade antrópica dos locais.

Na laguna Mundaú a coleta ocorreu em 08/12/2015 das 8:00h às 12:00h, período de baixa maré (BNDO, 2015). Foram coletados 40L de água em cada um dos 9 pontos amostrais (Figura 9 e Tabela 3), totalizando 360L de água.

Figura 9 – Locais de amostragem na laguna Mundaú realizado em 08/12/2015.



Autora, 2017

Tabela 3 - 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; 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; 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; evidências de práticas antrópicas degradantes como lançamento de esgotos domésticos e urbanos direto no leito da laguna.
P5	Ponto central da Laguna	Predominância de 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	Próximo ao município de Coqueiro Seco	Desmatamento, 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 doméstico.
P9	Próximo à área estuarina	Próximo a áreas de canais que liga a laguna com o oceano Atlântico.

Autora, 2017

A coleta na laguna Manguaba ocorreu em 19/05/16 das 8:00h às 12:00h, período de baixa maré (BNDO, 2015). Foram coletados 40L de águas em cada um dos 8 pontos amostrais (Figura 10 e Tabela 4), obtendo um volume final de 320L.

Figura 10 – Locais de amostragem na laguna Manguaba realizado em 19/05/2016.



Autora, 2017

Tabela 4 - Localização e características dos pontos amostrais da laguna Manguaba.

Amostras	Localização	Características
P1	Ponto inicial da laguna	Próximo a áreas de canais que liga a laguna com o oceano Atlântico.
P2	Ponto próximo a Marechal Deodoro	Alta densidade populacional no entorno; evidências de práticas antrópicas degradantes como lançamento de esgotos domésticos e urbanos direto no leito da laguna.
P3	Ponto próximo a fazenda da esperança Santa Terezinha	Média densidade populacional
P4	Canal do riacho velho próximo ao pólo	Maior concentração de contaminantes por estar mais próximo do porto
P5	Fim da ilha do porto	Concentração de contaminantes por estar mais próximo do porto
P6	Ponto inicial, beira da lagoa	Predominância de pesca
P7	Próximo a boca do lago	Densa área verde, mas com indícios de desmatamento e contaminação da água
P8	Próximo ao Barro vermelho	Alta densidade populacional no entorno

Autora, 2017

3.2 Preparo das amostras

As etapas de preparo de amostras, extração e caracterização das SHA foram feitas na Universidade Federal de Alagoas – UFAL nos Laboratórios de Instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica (LINQA), campus Maceió e no Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCCA), campus Arapiraca.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada em sistema desionizador de água Milli-Q Plus Millipore, até apresentar resistividade $18,2 \Omega \text{ cm}^{-1}$ a 25°C .

As amostras foram filtradas em tecido de composição de seda de cor branca, no intuito de remover pedaços de madeira, folhas entre outros materiais suspensos. Foram separados 2 litros de água para caracterização físico-química das amostras. Em seguida as amostras foram acidificadas até pH 2,00 com HCl 0,10 M, de acordo com o procedimento padrão para a extração das SHA e para não gerar fungos (OLIVEIRA, 2007).

Após a coleta e preparo, as amostras simples foram unificadas tornando-se uma amostra composta, como ilustrado para as amostras da laguna Mundaú.

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
----	----	----	----	----	----	----	----	----

$$A = \sum_{A1 - A9}$$

3.3 Características físico-químicas das amostras de águas superficiais do complexo lagunar Mundaú-Manguaba

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

Foram determinados os parâmetros pH, cloreto e dureza. Para pH utilizou o equipamento Hanna, modelo HI8314, na Universidade Federal de Alagoas, campus Arapiraca.

Para a determinação da dureza, a medida foi feita por titulação complexométrica com EDTA padronizado $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão amoniacal. A concentração de cloreto foi determinada por titulação de precipitação com AgNO_3 padronizado $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ usando o indicador Negro de eriocromo T.

3.4 Purificação da resina XAD 8

A resina macroporosa XAD 8 utilizada para a extração das SHA foi previamente purificada por bateladas sucessivas com soluções de metanol, hidróxido de sódio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (24 horas cada batelada) (AIKEN *et al.*, 1985).

3.5 Extração das substâncias húmicas aquáticas

Após coleta, preparo das amostras e purificação da resina XAD 8, por gravidade as amostras foram percoladas através de coluna de vidro (2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura) contendo resina XAD 8 como demonstrado na Figura 11, com fluxo de 4 mL min^{-1} . O método de extração por resinas XAD é o mais adequado quando se trata do processamento de grandes volumes de amostra, por ser de fácil manuseio, reutilizável e possuir um baixo custo. Foram preenchidas 3 colunas de modo a obter três sistemas extratores (Figura11).

Figura 11 - Sistema de extração de substâncias húmicas aquáticas com resina XAD 8. Condições: pH 2,00 e fluxo 4 mL min^{-1} .



Autora, 2016

Após saturação verificada pelo escurecimento da resina (Figura 12), percolaram-se 10 mL de solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ para a remoção de impurezas e em seguida eluindo-se as SHA adsorvidas com solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹, vazão de 1,2 mL min⁻¹ (Figura 13). O pH da solução de SHA foi ajustado para 6,5 – 7,0, valor do pH da amostra inicial, como descrito por SARGENTINI JR (1999).

Figura 12. Saturação da resina após extração das SHA das amostras coletadas na laguna Mundaú. Condições: pH 2,00 e fluxo 4 mL min⁻¹



Autora, 2016

Figura 13 – Processo de eluição das SHA adsorvidas na resina XAD 8 com solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹, com fluxo de 1,2 mL min⁻¹ e extrato obtido nesse processo.



Autora, 2016

3.6 Caracterização das substâncias húmicas aquáticas

3.6.1 Determinação do carbono orgânico total (COT)

As determinações foram feitas utilizando-se o método de combustão catalítica, sob atmosfera de oxigênio em equipamento Shimadzu TOC-5000 Analyzer e subsequente detecção por infravermelho em Analisador Shimadzu TOC-5000 com limite de detecção de 0,1 mg L⁻¹ COT. Essa análise foi realizada nas SHA e nas amostras de águas coletadas.

3.6.2 Espectroscopia molecular na região do UV-Visível

A razão E₄/E₆ e E₂/E₄ foi determinada por diluição de 0,10 mL SHA em 2,90 mL de água desionizada. As análises foram feitas em absorvância de 465 e 665 nm e 270 e 407nm, respectivamente em espectrômetro UV - 1650PC SHIMADZU. As análises foram realizadas em triplicata no Laboratório de

Ciências Ambientais (LCAA), na Universidade Federal de Alagoas – UFAL, campus Arapiraca. As técnicas para análise foram baseadas nos procedimentos estabelecidos por ROCHA e ROSA (2003).

3.6.3 Espectroscopia de fluorescência molecular

As análises de fluorescência realizadas pela metodologia descrita por KALBITZ *et al.*, (1999) obteve espectros de varredura sincronizada a um intervalo constante entre excitação e emissão de 55 nm com uma chave de abertura de 10 nm e em uma varredura de 300 a 520 nm.

O índice de humificação foi determinado a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 470nm e 360 nm (I_{470}/I_{360}). Para realização da técnica de fluorescência sincronizada e razão I_{470}/I_{360} foi necessário diluir 1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada.

Os resultados das análises de fluorescência realizadas pela metodologia descrita por JAFFÉ *et al.*, (2004) foram obtidos a um intervalo constante entre excitação e emissão de 30 nm com uma abertura de 10 nm e em uma varredura de 250 a 700 nm. Para realização dessa técnica de fluorescência sincronizada foi necessário diluir 1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada.

As análises de fluorescência foram realizadas na Central Analítica do instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Maceió, no espectrofluorímetro modelo SHIMADZU RF-5301 PC equipado com uma lâmpada de Xenônio 150-W como a fonte clara, usando cubetas de quartzo.

3.6.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY)

Para estas técnicas espectroscópicas os extratos aquosos das amostras de SHA foram congelados em banho de nitrogênio líquido e liofilizados a temperatura de -40°C . Foram utilizados 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D_2O . Os experimentos de RMN foram realizados usando um espectrômetro

Bruker 400-MHz equipado com sonda PABBI z-GRD de 5 mm e gradiente de campo. Todos os decaimentos livres de indução (FIDs) foram adquiridos a 25°C com janela espectral de 6410 Hz 32768 pontos. Os deslocamentos químicos foram referenciados pelo sinal do ácido trimetilsililpropanóico em 0,00 ppm. Os espectros de difusão (DOSY) foram adquiridos usando sequência de pulsos BPPLIED com pré-saturação de água.

Os parâmetros utilizados foram tempo de relaxação de 2 s, tempo de difusão Δ variando de 0,10-0,20 s, duração do pulso de gradiente, δ , de 0,6 ms, tempo entre os pulsos de gradiente, τ , de 1,8 ms e T_e de 5 ms. As amplitudes dos pulsos de gradiente variaram de 0,68 a 9,42 G cm⁻¹. Os espectros foram adquiridos com 16 acumulações e 128 scans.

3.7 Determinação da capacidade de complexação das SHA por íons Hg (II)

Para a determinação da capacidade de complexação das SHA por íons Hg (II), utilizou-se o procedimento analítico descrito por BURBA *et al.*, (2001).

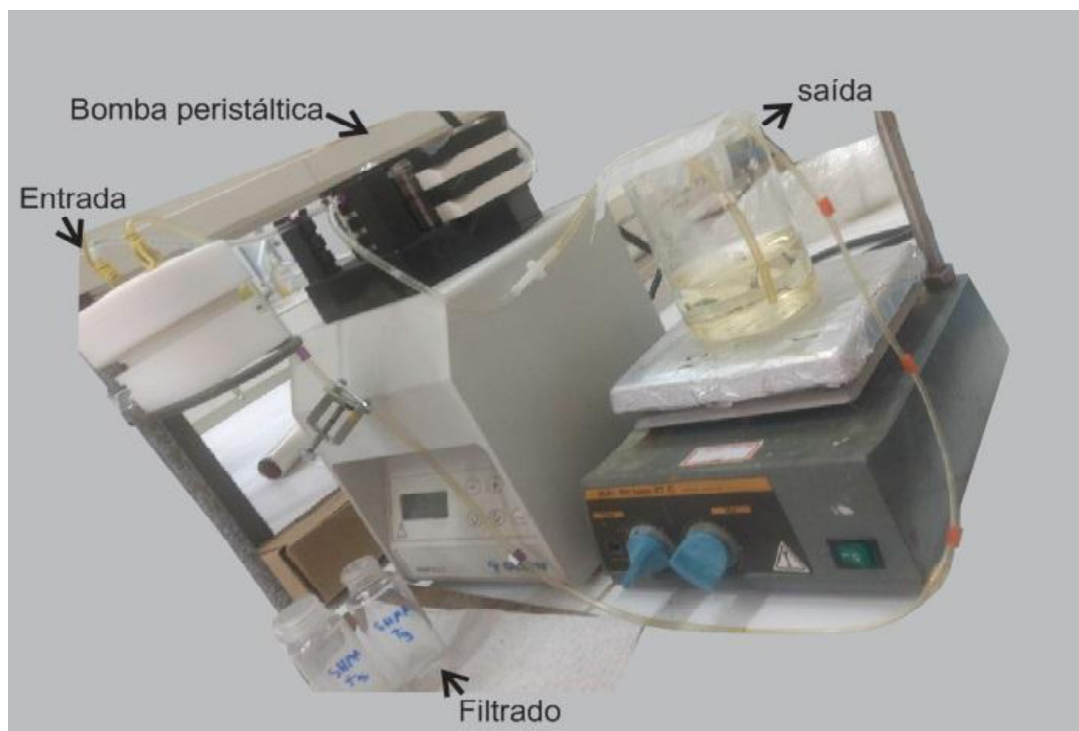
Este procedimento baseia-se em um sistema de ultra filtração tangencial (Sartorius Ultrasart X) equipado com uma membrana de celulose de 1 kDa (Millipore), a qual impede passagem das substâncias húmicas aquáticas e dos complexos SHA-Metal com tamanho molecular maior que 1 kDa. Assim, os íons metálicos livres, ou seja, que não estão complexados às SHA ou trocados por elas, passam pela membrana, sendo recolhidos como filtrados (BURBA *et al.*, 2001).

A solução de SHA 100 mg L⁻¹ (250 mL) ficou em recirculação no sistema (por bombeando) por aproximadamente cinco minutos para condicionamento da membrana. A seguir, filtrou-se a primeira alíquota – T₀ (cerca de 2 mL), a qual é correspondente ao tempo zero, ou seja, sem adição da solução de mercúrio.

Na sequência, volumes de 0,02; 0,02; 0,02; 0,02; 0,02; 0,1; 0,2mL; 0,6; 1 e 2 mL correspondentes a T₁, T₂, T₃, T₄, T₅, T₆, T₇, T₈, T₉ e T₁₀ de uma solução Hg (II) de 500 ppm, foram adicionados à solução de SHA. Depois de alcançado cada tempo de equilíbrio (10 min) e com agitação constante, foram coletadas

alíquotas (cerca de 2 mL) das frações da solução contendo íons Hg(II) livre, separados pelo procedimento de ultra filtração, como mostrado na Figura 14.

Figura 14. Esquema do sistema de ultra filtração tangencial utilizado para determinação da capacidade de complexação das substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras coletadas do complexo lagunar Mundaú – Manguaba. Condições: SHA 100 mg L⁻¹, Hg (II) 500ppm e Membrana de celulose 1 kDa.



Autora, 2017

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físico-químicas das águas superficiais do complexo lagunar Mundaú-Manguaba

Ao caracterizar físico-quimicamente as amostras de águas das lagunas, obtém-se informações essenciais na avaliação da qualidade dessas águas e ainda possibilita a caracterização do sistema em estudo.

No trabalho de LIMA (2012) as águas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba como salobra (com salinidade superior a 0,5 e inferior a 30%). Assim, neste trabalho, comparam-se os resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos com os estabelecidos pelo CONAMA 357/2005 para as águas salobras, que na seção Seção II – Das águas salobras: Art. 6º classifica as águas salobras em classe I (voltada para recreação de contato primário; proteção das comunidades aquáticas; aquicultura e pesca) e classe II (voltada para pesca amadora e recreação de contato secundário), sendo estas características presentes no complexo lagunar Mundaú-Manguaba.

O pH em águas naturais é importante por influenciar na composição de espécies químicas, disponibilidade de nutrientes e toxicidade de elementos potencialmente tóxicos (MOURA, 2007).

Águas naturais geralmente apresentam pH no intervalo entre 4 e 9, sendo ligeiramente alcalinas, devido à grande presença de carbonatos, bicarbonatos, metais alcalinos e alcalinos terrosos (SCHAFER, 1985). Se houver alterações bruscas nos valores de pH de um sistema aquático, tende a resultar em efeitos degradantes para as espécies vivas que habitam o sistema, uma vez que tais organismos estão adaptados a condições bem definidas daquele sistema (MOURA, 2007).

As variações nos valores de pH de um sistema aquático podem estar associadas a causas ambientais como dissolução de rochas e fotossíntese, assim como causas antropogênicas, como despejos de efluentes domésticos e industriais (BRASIL, 2014). A entrada de efluentes em águas naturais pode acarretar no decréscimo do valor de pH, pois esses efluentes são ricos em matéria orgânica que ao se decompor produz o gás dióxido de carbono (CO₂)

que reage com a água produzindo ácido carbônico (H_2CO_3), e conseqüentemente leva o pH a valores baixos (MOURA, 2007).

O pH determinado nas amostras do complexo lagunar Mundaú-Manguaba está apresentado na Tabela 5. De acordo com a resolução do CONAMA/357, no artigo 21, os valores de pH ótimo para águas salobras classes I e II estão compreendidos entre 6,50 – 8,50.

Tabela 5. Caracterização físico – química das amostras de água do complexo lagunar Mundaú - Manguaba.

Amostra	pH	Dureza CaCO₃ mg L⁻¹	Cloreto mg L⁻¹	COT mg L⁻¹
Laguna Mundaú	7,99	2033,66	13.891,00	15
Laguna Manguaba	7,19	371,58	7.418,00	1.4

Fonte: autora, 2017

Os valores de pH apresentados na tabela 5 apontam que o complexo Lagunar Mundaú / Manguaba está dentro do intervalo permitido pelo CONAMA.

Os valores de pH medidos neste trabalho estão próximos ao encontrado por LIMA (2012), que variaram de 7,50 – 8,60, determinados para o complexo na mesma estação, no ano de 2010, variando um pouco para valores menores e indicando que o complexo conseguiu manter seu pH na faixa permitida no intervalo de seis anos.

Águas naturais podem ser classificadas entre mole e muito dura, baseado na concentração de carbonato de cálcio e são classificadas como mole ou branda: < 50 mg L⁻¹ CaCO₃; dureza moderada: entre 50 e 150 mg L⁻¹ de CaCO₃; dura: entre 150 e 300 mg L⁻¹ de CaCO₃ e muito dura com concentração de CaCO₃ > 300 mg L⁻¹ (BRASIL, 2014; LIMA, 2012).

Os resultados obtidos para dureza da água do complexo lagunar Mundaú-Manguaba são mostrados na Tabela 5.

De acordo com esses resultados, as águas das lagoas Mundaú e Manguaba são classificadas como muito duras ($\text{CaCO}_3 > 300 \text{ mg L}^{-1}$) e a elevada dureza das águas da laguna Mundaú de acordo com LIMA (2012), condiz com o ambiente do qual foram coletados, uma vez que pôde-se observar quantidades consideráveis de fragmentos de conchas de moluscos, que possuem como composição principal o carbonato de cálcio.

A elevada dureza das amostras de águas analisadas pode influenciar diretamente na biodisponibilidade dos metais para os organismos vivos presentes na laguna, devido à baixa solubilidade apresentada por alguns carbonatos de metais, por exemplo: BaCO_3 ($K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$); CaCO_3 ($K_{ps} = 8,7 \times 10^{-9}$); MgCO_3 ($K_{ps} = 1 \times 10^{-5}$); PbCO_3 ($K_{ps} = 7,4 \times 10^{-14}$); SrCO_3 ($K_{ps} = 3,2 \times 10^{-7}$) (VOGEL, 1981).

A concentração de íons cloreto apresentou-se maior para a laguna Mundaú, este ecossistema recebe influência das correntes marítimas em curto espaço de tempo, cerca de duas semanas, quando comparado com a laguna Manguaba (ANA, 2006), provocando uma distribuição homogênea de íons cloreto.

BOTERO *et al.*, (2014), apontam que concentrações 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. Esses resultados evidenciam a grande influência antrópica sofrida pela laguna Mundaú.

Em águas não poluídas, o COT é devido principalmente a substâncias húmicas aquáticas e à matéria parcialmente degradada (geralmente resistente à degradação microbiana). lignina, ácidos fúlvicos e taninos são os compostos mais abundantes. Embora não sejam bem definidos quimicamente, estes compostos podem ser considerados como polifenóis complexos. Estes materiais naturais mostram uma capacidade de complexação para metais pesados que podem afetar fortemente a solubilidade dos carbonatos, de modo

que as concentrações de metais podem subir até níveis tóxicos (VISCO *et al.*, 2004).

Em águas poluídas, o COT é devido principalmente a contribuições antrópicas, tais como fertilizantes, pesticidas, surfactantes, solventes provenientes de seu uso direto ou de plantas de tratamento de esgoto ineficientes (VISCO *et al.*, 2005).

O carbono orgânico total também foi analisado nas amostras de águas das lagoas e o COT da laguna Mundaú foi de 15,0 mg L⁻¹ e da laguna Manguaba foi de 1,40 mg L⁻¹. De acordo com THURMAN (1985) a distribuição de carbono orgânico deve variar de 5 a 60 mg L⁻¹ em águas naturais, sendo dependente das condições locais. Para a laguna Mundaú o valor do COT (15,0 mg L⁻¹) corrobora com o descrito por Thurman, podendo ser até comparado com valores encontrados em outros mananciais que reconhecidamente possuem elevada concentração de COT, por exemplo, o rio Negro-AM e rio Itapanhaú-SP mostrados na Tabela 6. Para a laguna Manguaba o valor determinado para o carbono orgânico total foi 1,40 mg L⁻¹, o qual está abaixo do valor citado por Thurman.

Tabela 6. Teores de carbono orgânico total presente em amostras de águas de diferentes origens.

AMOSTRAS	COT	FONTE
Rio Negro-AM	15,0 mg L ⁻¹	OLIVEIRA, L.C. 2007.
Rio Itapanhaú-SP	13,8 mg L ⁻¹	GOVEIA <i>et al.</i> , 2011.
Rio de Ribeira-SP	38,15 mg L ⁻¹	GOVEIA <i>et al.</i> , 2011.
Laguna Mundaú	15,0 mg L ⁻¹	Este trabalho
Laguna Manguaba	1,40 mg L ⁻¹	Este trabalho

De acordo com a Agência Nacional de Águas – ANA a laguna Mundaú apresenta 27 km² percorrendo 30 municípios, destacando-se Maceió, Rio Largo, Satuba, Santa Luzia do Norte e Coqueiro Seco. A laguna Manguaba apresenta 42km² e percorre 23 municípios sendo os principais: Marechal Deodoro e Pilar. Sendo assim, é possível inferir que a laguna Mundaú, a qual é

mais afetada pela urbanização (principalmente pela cidade de Maceió – população de aproximadamente 900.000 habitantes), possui maior atividade antrópica quando comparada com a laguna Manguaba, a qual apresenta em seu entorno influencia de cidades de menor porte, como Marechal Deodoro e Pilar, com aproximadamente 45.000 e 32.000 habitantes respectivamente. Dessa forma, essa característica de elevada ocupação demográfica da laguna Mundaú explica os maiores valores determinados de COT.

4.2 Extração das substâncias húmicas aquáticas utilizando resina XAD 8

A resina XAD 8 apresenta uma matriz não iônica composta por ésteres alifáticos, sendo adequada à concentração e adsorção de substâncias húmicas aquáticas. O processo de adsorção é dado por meio das interações hidrofóbicas, as amostras de águas coletadas e a resina XAD 8 teve seu pH ajustado para aproximadamente 2,00 com solução de HCl 0,10 mol L⁻¹ ocorrendo a protonação dos extratos húmicos e do ésteres alifáticos presentes na estrutura da resina XAD 8, logo então a adsorção foi propiciada.

A resina XAD 8 apresenta características importantes para utilização na extração de substâncias húmicas aquáticas, tais como: adequada a grandes volumes, que é um aspecto importante, uma vez que são necessários grandes volumes de água para extrair uma quantidade considerável de SHA; é uma resina facilmente regenerada, propiciando sua reutilização; o processo de eluição é rápido e eficiente, apresenta fácil manuseio e baixo custo.

Após extração e eluição, ajustou-se o pH das amostras entre 6,50 e 7,00 (próximo ao pH inicial das amostras de água coletada), pois a eluição foi feita com solução de hidróxido de sódio 0,10 mol L⁻¹ e nesse meio básico as reações de hidrólise de ésteres têm suas velocidades aumentadas significativamente, causando uma transformação irreversível na matriz.

4.3 Volume de SHA extraído e carbono orgânico total (COT) nas SHA

De acordo com TOSCANO (1999), devido à concentração de SHA em águas naturais ser pequena, é necessário um volume muito grande de amostra

para obter quantidades da ordem de gramas ou mililitros de SHA. Segundo OLIVEIRA (2007), o rendimento da extração das substâncias húmicas aquáticas é relativamente baixo.

Observando a Tabela 7, o volume necessário de amostras de águas coletadas na laguna Mundaú foi cerca de 360 litros para obtenção de 400 mililitros de extrato húmico. Considerando o processo de extração para obter este extrato, foram necessários 3 meses e 3 dias ininterruptos para a extração em XAD 8, uma vez que o fluxo utilizado foi de 4 mL min⁻¹.

Tabela 7. Volume de SHA extraída e carbono orgânico total das SHA extraídas de amostras de águas das lagoas Mundaú e Manguaba.

Amostras	Volume das amostras coletadas	Volume de SHA extraída	COT
Laguna Mundaú	360 L	400 mL	78.890 mg L ⁻¹
Laguna Manguaba	320 L	850 mL	58.670 mg L ⁻¹

Autora, 2017.

Para extrair 850 mililitros de SHA da laguna Manguaba foram necessários aproximadamente 320 litros de amostras de água, sendo necessários 2 meses e 3 semanas para a extração.

Ainda de acordo com a Tabela 7, as SHA extraídas das amostras de águas coletadas na laguna Mundaú possuem maior teor carbono orgânico total, isso corrobora com a maior atividade antrópica sofrida pela região, uma vez que há entrada parcial de efluentes domésticos da cidade de Maceió com cerca 900.000 habitantes na laguna Mundaú.

4.4 Espectrometria de absorção molecular na região do UV – visível: razões E₄/E₆ e E₂/E₄

E₄/E₆ consiste na razão entre absorbância em 465 e 665 nm, na qual é possível inferir sobre grau de humificação e aromaticidade das SH.

De acordo com CANELLAS (2001), ROCHA, BURBA & KLOCKOW (1998) e BUDZIAK & MANGRICH (2003), os valores baixos (entre 2 e 5)

implicam num alto grau de aromaticidade, enquanto os valores altos (acima de 10) indicam um maior conteúdo de cadeias alifáticas.

O grau de humificação das SHA está relacionado com o estado de decomposição da matéria orgânica, o qual ocorre principalmente pela ação de enzimas específicas e de acordo com ROCHA e GOUVEIA (2001), esse grau está associado à estabilidade e complexidade das moléculas das SHA. A razão E_4/E_6 , de acordo com STEVENSON (1994) e MCDONALD *et al.*, (2004) apresenta uma relação inversa com o grau de condensação de anéis aromáticos e com o grau de humificação das SHA.

Segundo ROSA (2000) e MINDERMAN (1960), o processo de decomposição tem a seguinte ordem crescente de dificuldade de decomposição: açúcares, hemicelulose, celulose, lignina, graxas e fenóis. A decomposição da matéria orgânica presente no ambiente tende a levar à formação de estruturas fenólicas derivadas de lignina, devido ao fato destas serem mais difíceis de sofrer degradação do que açúcares e proteínas.

Com relação aos resultados obtidos e mostrados na Tabela 8 é possível inferir que a laguna Manguaba apresenta maior grau de humificação e aromaticidade. OLIVEIRA e KJERFVE (1993) afirmam que a laguna Mundaú é mais influenciada pelas correntes da maré e por isso o tempo de renovação das águas é menor (cerca de 2 semanas) em comparação à laguna Manguaba (cerca de 2 meses). Com o tempo de renovação das águas em um período mais longo, espera-se que a matéria orgânica dissolvida nesse ambiente seja mais decomposta, pois um ciclo de águas mais lento favorece a ação dos microrganismos, os quais agirão de forma mais efetiva.

Tabela 8. Absorbâncias na região do UV – visível dos extratos húmicos de amostras de águas das lagoas Mundaú e Manguaba em comprimentos de onda de 465, 665, 270 e 407 nm, razões E_4/E_6 e E_2/E_4 .

Amostras	Absorbância (nm)		E_4/E_6	Absorbâncias (nm)		E_2/E_4
	465	665		270	407	
SHA Mundaú	0,036	0,006	6,00	0,665	0,801	0,83
SHA Manguaba	0,040	0,011	3,63	0,601	0,081	7,42

Autora, 2017

A razão E_2/E_4 consiste em absorbâncias em comprimentos de onda em 270 e 407 nm, a qual é diretamente proporcional à contribuição de plantas terrestres com altos teores de estruturas lignínicas na formação das SHA (BACKES e KAMPT, 1999; BUDZIAK e MANGRICH, 2004).

A Tabela 8 mostra que as SHA presentes na laguna Manguaba apresentam maior razão E_2/E_4 (7,42) e com isso, infere-se um maior aporte de plantas terrestres, as quais possivelmente foram lixiviadas para esse ambiente aquático. Esses resultados corroboram com os obtidos pela razão E_4/E_6 (SHA da laguna Manguaba mais humificada), pois estruturas de lignina estão presentes em maior quantidade em matéria orgânica mais humificada.

4.5 Espectroscopia de fluorescência molecular

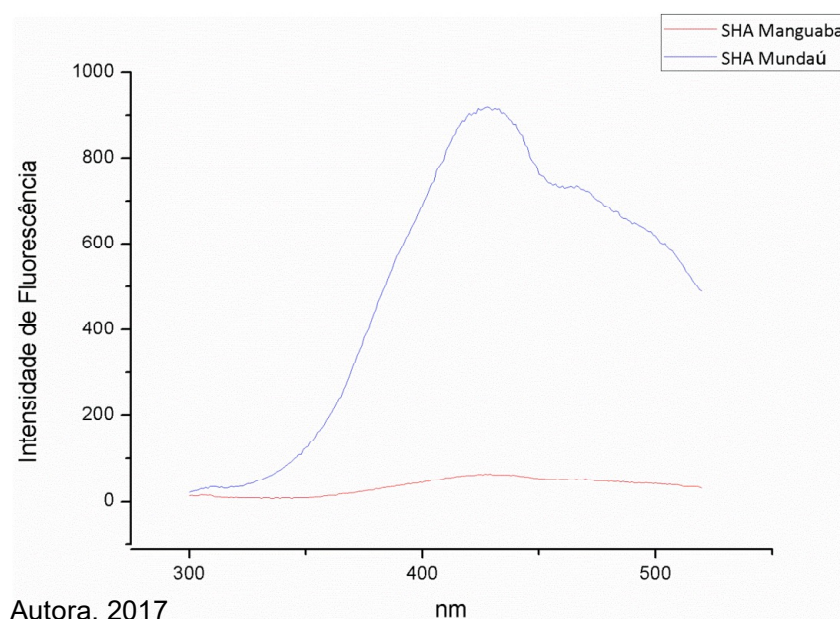
Pelos espectros de fluorescência molecular obtidos pela metodologia de KALBITZ *et al.*, (1999) foi possível traçar o perfil das substâncias húmicas aquáticas presentes em cada laguna.

Ao observar a intensidade de fluorescência nos espectros das SHA extraídas das amostras de águas coletadas nas lagoas Mundaú e Manguaba (Figura 15), percebe-se que a SHA da laguna Manguaba apresentou menor intensidade de fluorescência. De acordo com SEAL *et al.*, (1964) o fenômeno de fluorescência em si, sugere a existência de pelo menos um grupo aromático

substituído por pelo menos um grupo doador de elétrons ou de um sistema conjugado insaturado capaz de um forte grau de ressonância.

PEURAVOURI *et al.*, (2002) relata que a intensidade de fluorescência é inversamente proporcional ao tamanho dos agregados orgânicos e que em sistemas aromáticos a presença de grupos receptores de elétrons promove uma diminuição da emissão de fluorescência.

Figura 15. Espectros de fluorescência sincronizada $\Delta\lambda = 55$ nm para as SHA extraídas de amostras de água da Laguna Mundau e Manguaba. Condições: 1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada.



Autora, 2017

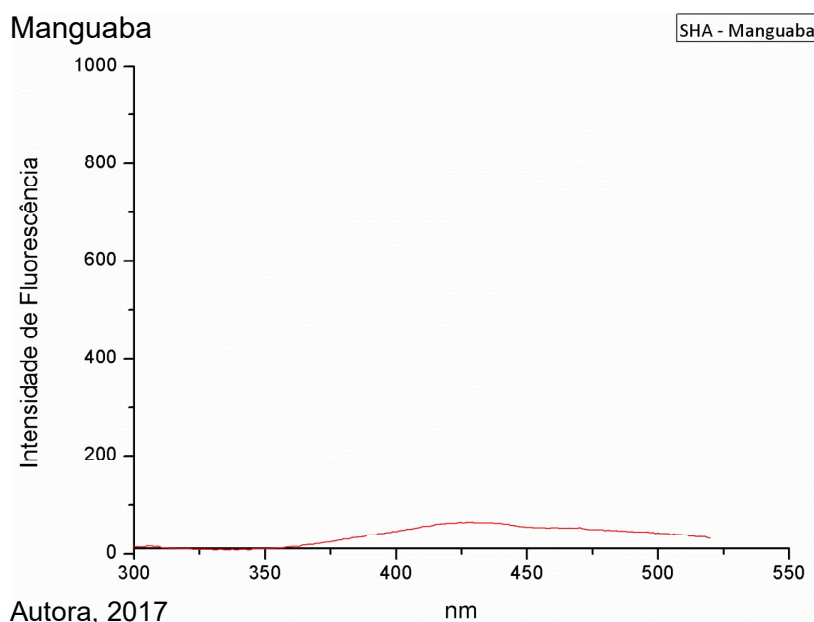
A intensidade de fluorescência dos compostos também é superior em sistemas aromáticos que apresentam maior grau de conjugação, ou seja, quanto maior o número de anéis aromáticos, maior será também a eficiência do processo de fluorescência (LIYING *et al.*, 2009).

Com os resultados obtidos por UV-Vis inferiu-se que as SHA da laguna Manguaba possuem maior conteúdo de compostos aromáticos e também compostos originários de estruturas lignínicas, caracterizando essas amostras como mais humificadas, porém a sua menor intensidade de fluorescência pode

ser atribuída a presença de grupos receptores de elétrons, como também a maior intensidade de fluorescência para a SHA das amostras de águas coletadas na laguna Mundaú pode ser atribuída a presença de grupos ativadores.

O perfil da presença de AH e AF foi observado ao analisar a intensidade de fluorescência pelo comprimento de onda, como mostrado nos espectros representados nas figuras 17 A e B. Por apresentar menor intensidade de fluorescência, o espectro para a SHA da laguna Manguaba (Figura 16) teve que ser ampliado em função de escala como representado na figura 17B, para assim poder comparar o perfil das SHA.

Figura 16. Espectro de fluorescência sincronizada para SHA da laguna

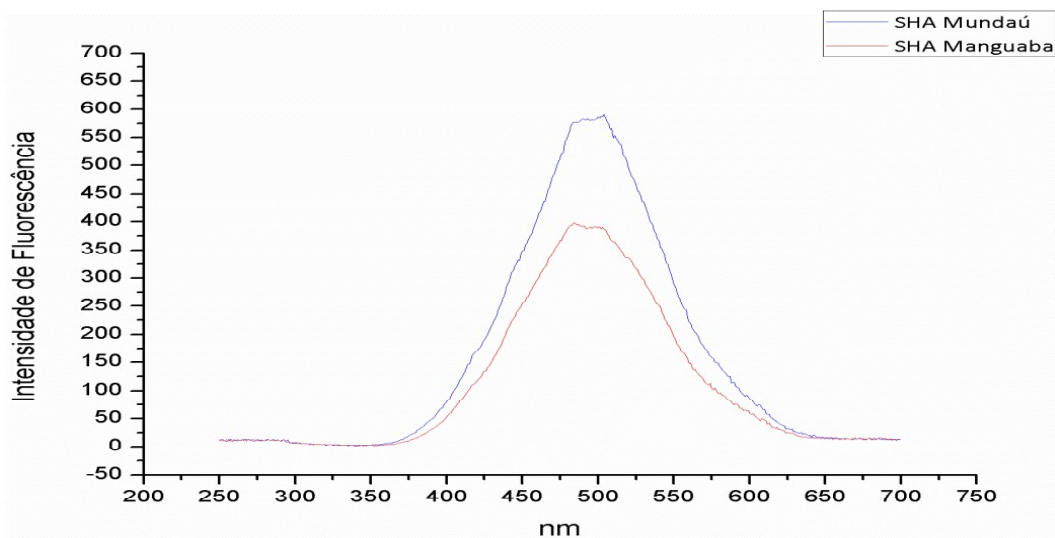


O máximo de intensidade de fluorescência centrado em torno de 450 – 470, refletem a influência dos ácidos húmicos (FERRARI; INGAZZINI, 1995; CHEN et al, 2003; JAFFÉ *et al.*, 2004; COBLE *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 2003; MIANO *et al.* 1992; RUIXIA *et al.*, 2007). Esta classe de fluoróforos, que pode caracterizar o ácido húmico foi verificada nos espectros das duas lagunas, porém, com uma baixa contribuição, pois, apresentou baixas intensidades de fluorescência para as duas lagunas em estudo. De acordo com SLOBODA e VIEIRA (2009) as SHA são compostas na maior parte por AF ao contrário das SH extraída de solo turfoso, que são compostas na maior parte por ácido húmico.

No estudo realizado por COSTA (2011) foi possível observar que a classe de fluoróforos, que pode caracterizar o ácido húmico também foi verificada no espectro com uma baixa contribuição, uma vez que, apresentou baixas intensidades de fluorescência.

Através da metodologia de fluorescência sincronizada descrita por JAFFÉ *et al.*, (2004) foi possível obter o perfil de ácidos húmicos, como na figura 18.

Figura 18. Espectro de fluorescência sincronizada pela metodologia de JAFFÉ *et al.*, (2004). Condições:1,00 mL de SHA em 1,00 mL de água desionizada.



Autora, 2017

Os ácidos húmicos apresentam um máximo em comprimentos de ondas entre 450 – 470, as estruturas dos ácidos Húmicos são ricas em anéis aromáticos e de acordo com os resultados obtidos sabe-se que a SHA da laguna Manguaba apresentam maior concentração de estruturas de ligninas que são ricas em aromáticos. De acordo com MIANO, (1988) STEWART, (1980) e PEURAVUORI, (2002) apesar dos AHs apresentarem uma quantidade considerável de anéis aromáticos em comparação aos ácidos fúlvicos, sua baixa IF pode ser, em parte, atribuída ao grande número de substituintes nas estruturas aromáticas, às ligações intra e intermoleculares e à aproximação dos cromóforos aromáticos. Outra possível explicação para este fenômeno é o fechamento da posição das subunidades hidrofóbicas, dentro do esqueleto estrutural, mascaradas pelos grupos hidrofílicos (MIANO *et al.*, 1988).

Ao comparar a técnica de KALBITZ *et al.*, (1999) e JAFFÉ *et al.*, (2004) é possível observar o perfil do espectros de SHA de forma diferente. Pela metodologia descrita por KALBITZ obteve-se o perfil de SHA com a presença de AH e AF, no entanto a metodologia de JAFFÉ mostrou o perfil de ácidos húmicos. De acordo com SANTOS (2014) quanto maior a diferença entre λ de excitação e emissão usada pode aumentar a intensidade de alguns picos, aumentando a sensibilidade do método.

De acordo com KALBITZ *et al.*, (1999) a razão entre a intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm (I_{400}/I_{360}), ou 470 e 360 nm (I_{470}/I_{360}), pode ser utilizada para medir o grau de humificação das SHA. Essa razão é diretamente proporcional ao grau de humificação das SHA. Observando os resultados a Tabela 9 onde o grau de humificação foi calculado pela razão da intensidade de fluorescência em 470 e 360, é possível afirmar que estes resultados corroboram os resultados E_4/E_6 evidenciando que as SHA da laguna Manguaba são mais humificadas.

Tabela 9. Intensidades de fluorescência sincronizada em 470 e 360 nm

AMOSTRAS	I.F 470	I.F 360	I.F470 / I.F360
SHA - Mundaú	723,454	197,199	3,66
SHA - Manguaba	53,005	14,106	3,75

Autora, 2017

4.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H

RMN ^1H foi usada para estimar os teores relativos de prótons aromáticos e alifáticos nas SHA extraídas das amostras de águas coletadas nas lagoas Mundaú e Manguaba. A Tabela 11 mostra a integração atribuída também aos grupos de açúcares e aminas.

Tabela 10. Integração dos prótons por RMN de ^1H para as SHA extraídas das amostras de águas coletadas da lagoa Mundaú e Manguaba. Condições: 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D_2O .

(PPM)	Deslocamento químico	SHA Mundaú	SHA Manguaba	ROCHA <i>et al.</i>,1999
0,25 – 2,96	Alifáticos	76,48%	71,94%	28%
3,0 – 4,0	Açúcares	9,57%	7,64%	
5,0 – 5,92	Cadeia lateral de amina	4,73%	8,03%	
6,0 – 8,49	Aromáticos	9,57%	12,4%	34%

Autora, 2017

A técnica de RMN (de ^1H e ^{13}C) é adequada para caracterizar estruturalmente as substâncias húmicas aquáticas, embora ela não permita uma avaliação completa da estrutura dos compostos húmicos. No entanto, fornece um indicativo dos tipos de prótons e carbonos através da integração dos picos em suas regiões específicas. Com os dados da Tabela 10, observa-se que as duas amostras de SHA possuem maior contribuição de prótons de

estruturas alifáticas (SHA Mundaú = 76,48% e SHA = 71,94%), indicando assim, maior concentração de ácidos fúlvicos do que ácidos húmicos na composição geral destas SHA.

ROCHA *et al.*, (1999), estudaram substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras coletadas no Rio Negro-AM e estas apresentaram maior contribuição de hidrogênios aromáticos (34%). Os resultados diferem deste trabalho, comprovando que as SHA extraídas de diferentes amostras e coletadas de diferentes locais podem apresentar características estruturais distintas.

4.7 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C

Os resultados de RMN ^{13}C (Tabela 11) mostram que as SHA da laguna Manguaba apresentam mais estruturas aromáticas em relação às amostras das SHA da laguna Mundaú, o que corrobora com os resultados das razões E_4/E_6 e E_2/E_4 , determinadas pela espectrometria de absorção molecular na região do UV – vis. No qual as SHA da laguna Manguaba mostraram-se mais humificadas e com maior contribuição de estruturas de ligninas.

Tabela 11. Integração por RMN de ^{13}C para as SHA extraídas das amostras de águas coletadas da laguna Mundaú e Manguaba. Condições: 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D_2O .

(PPM)	Deslocamento químico	SHA Mundaú	SHA Manguaba	ROCHA <i>et al.</i> ,1999
0 – 50	Alifáticos	22%	28%	33%
50 – 90	Alifáticos oxigenados	15,56%	11,68%	17%
90 – 162	Aromáticos	30,10%	35,06%	35%
162 – 190	Amidas e Ésteres	20,28%	19,15%	12%
190 – 250	Aldeídos e Cetonas	11,32%	5,19%	3%

Autora, 2017

Pela técnica de fluorescência molecular, as SHA da laguna Manguaba apresentaram menor intensidade de fluorescência, apesar do maior teor de compostos aromáticos determinados por RMN de ^1H e ^{13}C . Adicionalmente, os resultados das razões E_4/E_6 e E_2/E_4 , determinadas pela espectrometria de absorção molecular na região do UV – vis, também indicam maior aromaticidade para estas amostras da laguna Manguaba.

Essa menor intensidade de fluorescência obtida para as SHA extraídas das amostras de águas da laguna Manguaba pode ser atribuída à estrutura altamente substituída por grupos retiradores de elétrons, os quais tendem a diminuir a intensidade de fluorescência ou ainda pode existir o fenômeno de fechamento da posição das subunidades hidrofóbicas, dentro do esqueleto estrutural, mascaradas pelos grupos hidrofílicos (MIANO *et al.*, 1988). Por outro lado, as SHA extraídas das amostras de águas da laguna Mundaú podem ser substituídas por grupos doadores de elétrons, os quais aumentariam a intensidade de fluorescência para essa amostra.

ROCHA *et al.*, (1999), investigaram também por RMN ^{13}C as substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras coletadas no Rio Negro-AM e observaram alta aromaticidade com pouca substituição funcional, diferente do observado neste trabalho, onde infere-se alta aromaticidade com alta substituição.

4.8 Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY - RMN)

A técnica DOSY-RMN fornece os valores de coeficientes de difusão (D), os quais são inversamente proporcionais ao nível de agregação médio dos diferentes grupos funcionais SIMPSON *et al.*, (2001).

A Tabela 12 mostra os coeficientes de difusão atribuídos as diferentes classes de compostos presentes nas SHA extraídas das amostras de águas coletadas nas lagunas Mundaú e Manguaba determinadas pela técnica DOSY-RMN.

Tabela 12. Coeficiente de difusão para as classes de compostos presentes na estrutura das SHA extraídas das amostras de águas coletadas da laguna Mundaú e Manguaba. Condições: 17,500 mg de SHA em 0,50 mililitros de D₂O.

Amostras	8,49 - 5,99	5,49 - 4,99	4,06 - 3,01	2,91 - 0,31
	(ppm) D (m ² S ⁻¹ · 10 ⁻¹⁰)	(ppm) D (m ² S ⁻¹ · 10 ⁻¹⁰)	(ppm) D (m ² S ⁻¹ · 10 ⁻¹⁰)	(ppm) D (m ² S ⁻¹ · 10 ⁻¹⁰)
SHA Mundaú	11,6		0,463	5,99
SHA Manguaba	2,01	4,52	5,94	1,58

Autora, 2017.

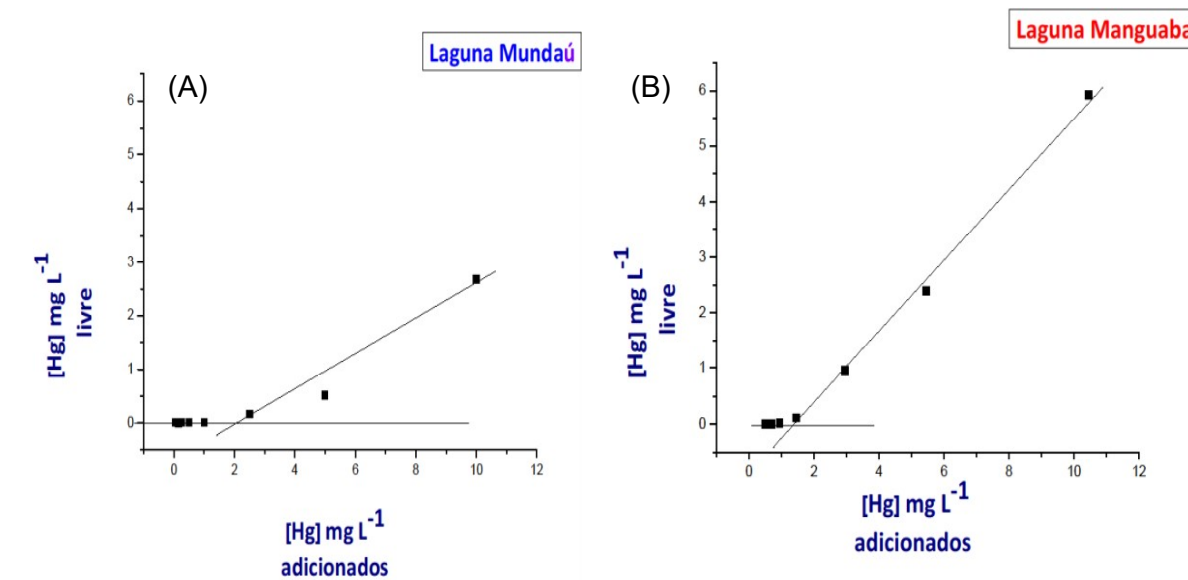
O coeficiente de difusão de 8,49 - 5,99 está associado aos grupos aromáticos, de 5,49 - 4,99 cadeia lateral de amina, de 4,06 - 3,01 aos açúcares e de 2,91 - 0,31 aos grupos alifáticos SIMPSON *et al.*, (2001).

Os resultados da Tabela 12 mostram maiores coeficientes de difusão das moléculas alifáticas e aromáticas para as SHA da laguna Mundaú, resultando em menores níveis de agregação, Corroborando com os resultados de Espectroscopia de fluorescência na região ultravioleta visível, no qual as SHA da laguna Mundaú mostrou maior intensidade de fluorescência. De acordo com PEURAVOURI *et al.*, (2002) a intensidade de fluorescência é inversamente proporcional ao tamanho dos agregados orgânicos.

4.9 Capacidade de complexação das SHA com mercúrio

De acordo com a figura 18 a e b são mostrados os gráficos de capacidade de complexação máxima de íons mercúrio por gramas de SHA das respectivas lagunas. É possível observar a maior capacidade de complexação das SHA da laguna Mundaú.

Figura 19 A e B. Capacidade máxima de complexação das SHA por Hg (II). a) SHA da laguna Mundaú e b) SHA da laguna Manguaba. Condições: SHA 100 mg L⁻¹, Hg (II) 500 ppm e Membrana de celulose 1 kDa.



Autora, 2017.

A tabela 13 mostra o valor da capacidade de complexação das amostras de SHA das respectivas lagunas.

Tabela 13. Capacidade de complexação das substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras coletadas do complexo lagunar Mundaú – Manguaba. Condições: SHA 100 mg L⁻¹, Hg (II) 500ppm e Membrana de celulose 1 kDa.

AMOSTRAS	Capacidade máxima de complexação mg Hg / g SHA
SHA- Mundaú	105,33
SHA - Manguaba	69,95

Autora, 2017.

As SHA da laguna Manguaba apresentam segundo as caracterizações um maior conteúdo de compostos aromáticos e apresentaram menor capacidade de complexação. Há evidências crescentes de que o MOD interage muito forte com o mercúrio, afetando sua especificação e biodisponibilidade em

ambientes aquáticos (LOUX, 1998). Apesar da abundância de ácidos carboxílicos e outros grupos funcionais contendo oxigênio em MOD, espera-se que o mercúrio ligue-se preferencialmente ao tiol e a outros grupos que contenham enxofre, que estão presentes apenas em menores teores na matéria orgânica.

De acordo com RAVICHANDRAN, (2004) o enxofre é um constituinte menor em MOD, variando de cerca de 0,5% a 2,0% em peso. O enxofre em MOD ocorre como reduzido (por exemplo, sulfeto, tiol) ou como espécies oxidadas (por exemplo, sulfonato, sulfato), com estados de oxidação variando de -2 a +6. Destes, apenas os sítios que estão reduzidos de enxofre devem ser importantes para a ligação ao mercúrio. Por exemplo, a constante de estabilidade para Hg^{2+} complexação com um ligando de enxofre oxidado, SO_4^{2-} , é de $10^{1,3}$, ao passo que, a constante de estabilidade para Hg^{2+} complexação com um ligando de enxofre reduzido, S^{2-} , é de $10^{52,4}$.

HALBACH (1995) relata em seu estudo que a bioacumulação de mercúrio nos peixes e sua toxicidade em seres humanos é atribuída à alta afinidade do mercúrio para proteínas contendo enxofre, como a metalotioneína e a glutatona.

A biodisponibilidade de mercúrio pode ser aumentada ou diminuída por MOD. Uma vez que o metilmercúrio é de maior preocupação ambiental do que o mercúrio inorgânico, e o DOM parece afetar significativamente a formação e a biodisponibilidade do metilmercúrio, é necessária uma pesquisa adicional sobre as reações e caminhos entre matéria orgânica e mercúrio.

5 CONCLUSÕES

O complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba é considerado um importante ecossistema para o estado de Alagoas, este, por sua vez vem sofrendo degradação por atividades antrópicas, ou seja, funcionando como receptores de efluentes domésticos e industriais comprometendo não só o ecossistema como os que dele dependem, através da extração e caracterização das substâncias húmicas aquáticas foi possível inferir que todas essas ações antrópicas são responsáveis por alterarem a estrutura das substâncias húmicas aquáticas, pode-se ainda afirmar, que a laguna Mundaú é mais influenciada por atividades antrópicas que a Manguaba o que foi determinado pela maior concentração de COT nas amostras de águas coletadas da laguna Mundaú.

As técnicas de caracterização permitiram traçar o perfil das SHA presentes no complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba, observando que as substâncias húmicas aquáticas da laguna Mundaú apresentam, menor influência de matéria orgânica terrestre, menor grau de humificação e maior intensidade de fluorescência. A quantidade de grupos alifáticos e aromáticos apresentaram-se em proporção de 1:1 para as substâncias húmicas aquáticas das respectivas lagunas.

Foi possível observar que o tempo de renovação das águas nos complexos lagunares, também podem influenciar no grau de humificação das SHA, de acordo com os resultados obtidos, a laguna Manguaba apresenta um maior grau de humificação, o que pode ser explicado pelo tempo de aproximadamente dois meses para renovação de suas águas quando comparados com a laguna Mundaú que ocorre em duas semanas.

As substâncias húmicas aquáticas da laguna Manguaba apresentam maior nível de agregação o que pode ser relacionado com seu maior grau de humificação.

As SHA desempenham um papel importante na determinação da especiação, destino, transporte e biodisponibilidade do mercúrio em ambientes aquáticos. Observou-se que as substâncias húmicas aquáticas da laguna Mundaú apresentam maior capacidade de complexação por íons mercúrio (II),

sendo estas menos aromáticas é possível inferir sobre fortes interações entre mercúrio com grupos funcionais contendo enxofre, ou seja, do tipo tiol em matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

AIKEN, G. R.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: Wiley, 1985. 198 p.

ALBERTS, J. J.; SCHINDLER, J. E.; MILLER, R. W.; NUTTER, D. E. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. **Science**, v. 184, n. 2, p. 895–897, 1974.

ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation a molecular modeling approach. **Science of the Total Environment**, v. 358, p. 243-254, 2006.

ANA: Agência Nacional as Águas, Plano de ações e gestão integrada do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba – CELMM: resumo executivo, 124 p. 2006.

APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington. 22th ed., 2005.. **Revista da Gestão Costeira Integrada** 8(2):169-181 (2008).

ARAÚJO, M. S. L. C., CALADO, T.C.S. Bioecologia do Caranguejo-Uçá *Ucides cordatus* 2008.

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.

BACKES, M. A. KAMPT, A. N. Substratos á base de compostos de lixo urbano para a produção d plantas ornamentais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.26, n.5,p753-758, 1999.

BACKES, M. A. KAMPT, A. N. Substratos á base de compostos de lixo urbano para a produção de plantas ornamentais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.26, n.5,p753-758, 1999.

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.

BARCELÓ, D. Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. **Analyst**, v. 116, n. 2, p. 681-689, 1991.

BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).

BISINOTI, M. C. Biogeoquímica aquática do mercúrio orgânico na Bacia do Rio Negro, Amazônia. 2005. 169 f. **Tese** (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

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

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

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

BUDZIAK, C. R.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da Indústria madeireira. **Química Nova**, v.27, n.3, 339-403, 2004.

BUFFLE, E. H. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. **Chichester**: Horwood, 1988. 692 p.

BUFFLE, J.; ZALI, O.; ZUMSTEIN, J. & VITRE, R. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic Lake Bret, Switzerland. **Science of the Total Environment**, V. 64, p. 41-59, 1990.

BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview: part 1- Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. **Talanta**, v. 45, n. 1, p. 977-988, 1998.

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humicrich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 371, n. 2, p. 660-669, 2001.

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

CANELLAS, P.L.; SANTOS, A.G. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos; Pesquisa. **Agropecuária brasileira**, Brasília, v.36, n.12, p.1529-1538, dez. 2001

CHEN, J. et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, Amsterdam, V. 50, p. 639-647, 2003

CHIN, Y. P. et al. Abundance and properties of dissolved organic-matter in pore waters of a fresh-water wetland. *Limnology and Oceanography*, Waco, V. 43, e. 6, p. 1287-1296, 1998.

CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. Sizes and shapes of humic substance. **Soil Science**, v. 164, n. 11, p. 777-784, 1999.

COBLE, P. G.; DEL CASTILLO, C. E.; AVRIL, B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 southwest Monsoon. **Deep-sea Res.**, V. 45, p. 2195 – 2223, 1998.

COSTA, A. S.; Caracterização da matéria orgânica dissolvida nas águas das bacias hidrográficas do estado de Sergipe São Cristóvão, SE – Brasil. **Tese** (Mestrado em Química) - Pós- Graduação em Química do Departamento da Universidade Federal de Sergipe. 2011.

DETERMANN, S. et al. Ultraviolet Fluorescence excitation and emission spectroscopy of Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 62, p. 137–156, 1998.

DUCHAUFOR, P. **Pedology**: pedogenesis and classification. London: George Allen & Unwin, 1982. 448 p

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

FALLER, M. C. K. Aspectos da Utilização de Substância Húmica no Tratamento de água de Produção. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica),Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Puc-Rio, 85F, 2006.

FERRARI, G. M.; INGAZZINI, M. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal waters. **Marine Ecology progress Series**, V. 125, p. 303 – 315, 1995.

GOVEIA, D. *et al.*, Caracterização estrutural das substâncias húmicas aquáticas extraídas dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape. **Química Nova**, Vol. 34, No. 5, 753-758, 2011.

GUSSO P. K. Caracterização fluorimétrica da matéria orgânica dissolvida e sua relação autóctone/alóctone na baía de Paranaguá - Curitiba, **Dissertação** (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Universidade Federal do Paraná, 106f., 2008

HAHN, E. L. Spin Echoes. **Phys. Rev.**, v. 80, p. 580, 1950.

HALBACH, S. Toxicity of detrimental metal ions. In: BERTHON, G. (Ed.). Handbook of metal–ligand interactions in biological fluids–bioinorganic medicine.Basel: **Marcel Dekker**, 1995. v. 2, p. 749–754.

HATCH, W. R.; OTT, W. L. Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 14, p. 2085-2087, 1968.

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.

HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R. M.; KHAN, S. J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. **Water research**, V. 43, p. 863 – 881, 2009.

JAFFÉ, R. et al. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, V. 32, p. 507–526, 2001.

JAFFÉ, R.; BOYER, J. N.; LU, X.; MAIE, N.; YANG, C.; SCULLY, N. M.; MOCK, S. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. **Marine Chemistry**, V. 84, p. 195 – 210, 2004.

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

KOLKA, R. K.; GRIGAL, D. F.; VERRY, E. S.; NATER, E. A. Mercury and organic carbon relationships in streams draining forested upland/peatland watersheds. **Journal of the Environmental Quality**, v. 28, n. 2, p. 766–775, 1999

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

LACERDA, L. D.; MARINS, R. V. Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: the impact of gold mining. **Journal Geochemistry Explorer**, v. 58, n. 2, p. 223–229, 1997.

LEAHY, W. M. Estuários e lagoas. In: SALES, V. (org.). Guia do Meio Ambiente – Litoral de Alagoas. 2° ed. rev. Maceió: Secretaria de Planejamento: IMA. p. 48-57. 1994.

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. **Tese** (Mestrado em Química) Instituto de Química e Biotecnologia – IQB. 2012.

LIU, W. X.; LI, X. D.; SHEN, Z. G.; WANG, D. C.; WAI, O. W. H.; LI, Y. S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**, V. 121(3), p. 377-388, 2003.

LIYING, W.; FENGCHANG, W.; RUNYU, Z.; WEN, L.; HAIQING, L. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 581-588, 2009

LOMBARDI, A. T., JARDIM, W. F. Fluorescence spectroscopy of high performance liquid chromatography fractionated marine and terrestrial organic materials. **Water Research**, Amsterdam, V. 33, p. 512–520, 1999.

LOUX, N.T., 1998. An assessment of mercury-species-dependent binding with natural organic carbon. *Chem. Spec. Bioavail.* 10, 127–136.

LU, X. Q.; JAFFÉ, R.; CHILDERS, D. L. MAIE, N. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. **Water Research**, V. 37, p. 2599 – 2606, 2006.

MACALADY, D. L.; RANVILLE, J. F. The chemistry and geochemistry of natural organic matter (NOM). In: MACALADY, D. L. (Ed.). **Perspectives in environmental chemistry**. New York: Oxford University, 1998. p. 95-137

MACCARTHY, P.; SUFFET, I.H. eds.. Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. Aquatic humic substances. Their influence on the fate and treatment of pollutants. **Washington**, ACS, 1989. 384p

MACDONALD, B.C.; LVIN, S.J.; PATTERSON, H. Correction of fluorescence inner filter effects and the partitioning of pyrene to dissolved organic carbon. **Analytica Chimica Acta**, v. 338, n. 1-2, p. 155-162, 1997.

MACDONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D. & ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, V. 527, p. 105-124. Rewie, 2004.

MAGARELLI, G. Fluxos de mercúrio gasoso na interface Solo/atmosfera na bacia do rio negro utilizando câmaras dinâmicas de fluxo. 2006. 125 f. **Tese (Doutorado em Química)** - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MANTOVANI, J. E; NOVO, E.M.L.M. Comportamento Espectral da Matéria Orgânica Dissolvida. Anais **VIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, Salvador, Brasil, INPE, p. 917-923, 14-19 abril 1996.

MENDONÇA, A. G. R. Turfa: interações com espécies metálicas e estudo de parâmetros que influenciam na utilização em setores agrícolas. 2010. 158 f. **Tese (Doutorado em Química Analítica)** - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

MIANO, T. M.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1988**, *52*, 1016.

MIANO, T. M.; L. M. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. **Science of the total Environment**, V. 117/118, p 41-51. 1992.

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

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Plano de Ação e Gestão Integrado do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba (CLMM). 2005

MOBED, J. J.; HEMMINGSEN, S. L.; AUTRY, J. L. & MCGOWN, L. B. Fluorescence spectroscopy of model humic. **Environmental Science Technology**, V. 30, p. 3061- 3065, 1996.

MOHN, W.W; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T. **Water Science and Technology**, Oxford, v.40, p. 273, 1999.

MORRIS, K. F.; CUTAK, B. J.; DIXON, A. M.; LARIVE, C. K. Analysis of diffusion coefficient distributions in humic and fulvic acids by means of diffusion ordered NMR spectroscopy. **Anal. Chem.**, v. 71, p. 5315-5321, 1999.

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.

NARIMOTO, K.M. Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. 2006. 112 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NASCIMENTO, E. S.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxocologia do mercúrio e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 176 p.

OADES, J.M. Colour and turbidity in water. In: Symposium on the Prediction in Water Quality, Canberra, Nov. 30-2 De. *Proceedings*. Canberra, **Australian Academy of Science**, p. 159-180, 1982.

OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* v. 37, p. 575. 1993.

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R. & NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a 101 complete hydrological cycle. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, V.34, p. 608-617, 2006.

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.

OLK, D.C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. Decrease in humification of organic matter with intensification of lowland rice cropping: a wet chemical and spectroscopy

investigation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 1337-1347, 2000.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, Amsterdam, V. 36, p 4552-4562, 2002.

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 substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Adv. Agron.**, v. 75, p. 57-134, 2002.

PORCELLA, D., 1994. Mercury in the environment: Biogeochemistry. In: Watras, C.J., Huckabee, J.W. (Eds.), *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 3–19.

RAVICHANDRAN, M. 2004 Interactions between Mercury and dissolved organic matter – a review. **Chemosphere**, 55: 319-331.

ROCHA, W. X.; FERRARI, G. M.; INGAZZINI, M. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal waters. *Química nova*. **Marine Ecology progress Series**, V. 125, p. 303 – 315, 1995.

ROCHA, J.C. *et al.*, Estudo Multi-Métodos sobre Substâncias Húmicas Aquáticas do Rio Negro – Estado da Amazonas / Brasil. Ênfase na classificação de tamanho molecular de seus conteúdos de metal. Instituto de Química de Araraquara – IQAr, UNESP, 1998

ROCHA, J.C., SENE, J.J. BURBA, P.; KLOCKOW, D.J. Braz. **Chem. Soc.** 1998, 9, 79.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E. Jr.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. Multi-method study on aquatic humic substances from the "Rio Negro" – Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their

metalcontents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 3, p. 169-175, 1999.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E. Jr.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro): a possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 1, p. 551-559, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H, Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo: **Editora UNESP**, 2003

ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Redução de cromo hexavalente por substâncias húmicas aquáticas imobilizadas em amino propil sílica. **Eclética Química**, v. 27, n. esp., p. 383-391, 2002.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 472. Minderman, G.; *J. Chem. Ecol.* 1960, 56, 360.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; SAREGENTINI JUNIOR, E. Humic substances and extraction. In: SWIFT, R. S.; SPARK, K. M. (Ed.). Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters. New York: Wiley & Sons, 2001. p. 41-46

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; CARDOSO, A. A. Introdução à Química Ambiental. Porto Alegre: **Editora Bookman**, 2004.

RUIXIA, LIU.; JAMIE R. L.; ANDY. B. Fluorescence characterization of cross flow ultrafiltration derived freshwater colloidal and dissolved organic matter. **Chemosphere**. V. 68. p. 1304–1311, 2007.

SALLES, V. (org.) (1995) - Guia do Meio Ambiente – Litoral de Alagoas. 2ª ed., Secretaria de Planejamento: IMA, p 60-65, Maceió, AL, Brasil. (ISBN 85857190306)

SANCHES, S.M., CAMPOS, S.X., VIEIRA, E.M. Caracterização das frações húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v.32, nº1, 2007

SANTOS, T. C. R.; ROCHA, J. C.; BARCELÓ, D. Multiresidue analysis of pesticides in water from rice cultures by on-line solid phase extraction followed by LC-DAD. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 70, n. 1/4, p. 19-28, 1998.

SANTOS, L. M. Dinâmica da matéria orgânica de destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. **Dissertação** (Mestrado ciências - Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, USP- São Paulo. 142f. 2006.

SANTOS, H.O.; LOURENÇO, S.R.; OLIVEIRA, A. F.; Caracterização das substâncias húmicas aquáticas com uso de espectroscopia de UV-VIS. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 29-38, 2008.

SANTOS, T. G.; BEZERRA – JUNIOR, J. C.; COSTA, K. M. P.; FEITOSA, F. A. N; Dinâmica Da Biomassa Fitoplancônica E Variáveis Ambientais Em Um Estuário Tropical (Bacia Do Pina, Recife, Pe). **Rev. Bras. Enga. Pesca** 4(1),. p. 95-109. 2009.

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.

SARGENTINI, E. Jr. Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-Am: extração, caracterização, fracionamentos e distribuição de metais. 1999. 105 f. **Tese** (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SCHNITZER, M.; SKINNER, S. I. M. Organo-metallic interactions in soils: stability constants of Cu²⁺-, Fe²⁺-, and Zn²⁺-fulvic acid complexes. **Soil Science**, v. 102, n. 3, p. 361–365, 1966.

SCHNITZER, M. Reaction between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. **Soil Science Society American**, v. 33, n. 3, p. 75–81, 1969.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319 p.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Three dimensional models for humic acids and soil organic matter. **Naturwissenschaften**, v. 82, n. 2, p. 487-498, 1995.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, n. 4, p. 115-121, 1997.

SEAL, B. K.; ROY, K. B.; MUKHERJEE, S. K.; Indian **Chem. Soc.** 1964, 41, 212.

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

SENESE, N.; MIANO, T.M.; PROVEZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, p. 259-271, 1991.

SILVA, D. F.; SOUSA, F. A. S. Degradação Ambiental, ocupação irregular e manejo sustentável no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba, Estados de Alagoas. *Engenharia Ambiental – Espírito Santos do Pinnhal*, v 5, nº 3, p. 157- 170. 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley , 1991. 387 p.

SIMPSON, A. J. *et al.*, Separation of Structural Components in Soil Organic Matter by Diffusion Ordered Spectroscopy. **Environmental science & technology**. vol. 35, NO. 22, 2001

SIMPSON, A.J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, p. S72-S80, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Análise Instrumental*. 5 ed. Port Alegre: **Editora Bookman**, 832f., 2005.

SLOBODA, *et al.*, Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com cloreto férrico. **Química nova**, V. 32, n. 4, p. 976-982, 2009.

ŠMEJKALOVÁ, D.; PICCOLO, A. Aggregation and disaggregation of humic supramolecular assemblies by NMR Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY-NMR). **Environm. Sci. Technol.**, v. 42, p. 699-706, 2008.

STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. **Humus chemistry**. New York: Wiley & Sons, 1982.p. 26-53.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. Cycles of soil. carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York: Jonh Willey, 1985. 380 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. 2nd ed. New York: Wiley & Sons, 1994. 435 p.

STEWART, A. J.; WETZEL, R. G.; *Limnol. Oceanogr.* 1980, 25, 559;

STEWART, A. J.; WETZEL, R. G.; *LIMNOL. OCEANOGR.* 1980, 25, 559; Wang, Z. D.; Pant, B. C.; Langford, C. H.; *Anal. Chim. Acta* 1990, 232, 43.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry. New York: Wiley & Sons, 1981. 654 p.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: chemical methods. Maddison: SSSA, 1996. p. 1011-1069.

THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L. Preparative isolation of aquatic substances. **Environmental Science Technology**, v.15, p.463-6, 1981.

THURMAN, E. M. Em Soil, Sediment And Water: Geochemistry, Isolation and Characterizaion; Aiken, G. R.; Mcknight, D. M.; Wershaw, R.L.; Maccarthy, P., eds.; Wiley: New York, 1985.

THURMAN, E. M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: **Martinus Nijhoff / Dr W. Junk** , 1985.

TOMBÁ CZ, Propriedades Coloidas de ácidos húmicos e mudanças espontâneas de seu estado coloidal sob condições de solução variáveis. *Ciência do solo*. V. 164, p 814-824, 1999.

TOSCANO, I. A. S.; **Tese de Doutorado**. Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoenensaio (elisa) – 1999.

VILLA, A. T. Avaliação ambiental de qualidade da água do lago do parque Barigüi: potencial de poluição orgânica. **Dissertação** (Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental)-, Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 204 f. 2005.

VISCO G. *et al.*, Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, V. 79, p. 185– 191, 2005.

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

WANG, Z. D.; PANT, B. C.; LANGFORD, C. H.; **Anal. Chim. Acta** 1990, 232, 43.

WEBER, J. H. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury (II) in the aquatic environment. **Chemosphere**, v. 26, n. 1, p. 2063–2077, 1993.

WERSHAW, R. Model for Humus in Soils and Sediments. **Sci. Technol.**, 1993, 27 (5), pp 814–816

WINTER, A. R.; FISH, T. A. E.; PLAYLE R. C.; SMITH, D. S.; CURTIS, J. P. Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. **Aquatic Toxicology**, V. 84, p. 215–222, 2007.

ZHANG, Y.J; BRYAN, N.D.; LIVENS, F.R.; JONES, M.N. Complexing o metal ions by humic substances. In: GAFFNEY, J.S.; MARLEY, N.A.; CLARK, S.B.,

eds. Humic and fulvic acids. Isolation, structure and environmental role. Washington, ACS, 1996. p.194-206. (**Symposium series 651**). 21.