

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

Níveis de Elementos Potencialmente Tóxicos na Água e no Sururu da Lagoa Mundaú (Alagoas, Brasil): Contaminação Ambiental e Potencial Exposição à Saúde Humana

Mayara Costa dos Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 - Maceió - AL

MAYARA COSTA DOS SANTOS

**Níveis de Elementos Potencialmente Tóxicos na Água e no Sururu da Lagoa Mundaú
(Alagoas, Brasil): Contaminação Ambiental e Potencial Exposição à Saúde Humana**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia do Instituto de Química e Biotecnologia - IQB, como requisito parcial para obtenção do grau de doutora em Ciências, outorgado pela Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

Orientador: Prof^o Dr^o Josué Carinhanha Caldas Santos

Co-Orientador: Prof^o Dr^o Wander Gustavo Botero

MACEIÓ/AL

2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237n Santos, Mayara Costa dos.
Níveis de elementos potencialmente tóxicos na água e no sururu da lagoa Mundaú (Alagoas, Brasil) : contaminação ambiental e potencial exposição à saúde humana / Mayara Costa dos Santos. – 2021.
98 f. : il., graf., tabs. color.

Orientador: Josué Carinhonha Caldas Santos.

Coorientador: Wander Gustavo Botero.

Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió.

Bibliografia: f. 91-98.

1. Mundaú, Lagoa (AL). 2. Impacto ambiental. 3. Bivalve (Molusco). 4. Toxicologia. 5. Sangue. 6. Urina. I. Título.

CDU: 504.05:594.1



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



Ata da sessão referente à defesa intitulada “*Níveis de elementos potencialmente tóxicos na água e no sururu da lagoa Mundaú (Alagoas, Brasil): contaminação ambiental e potencial exposição à saúde humana*”, área de concentração: “Química Analítica” e linha de pesquisa: “Química Analítica e Ambiental”, pela discente **Mayara Costa dos Santos** sob orientação do Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos.

No décimo primeiro dia do mês de junho do ano de 2021, às 14 horas, por meio de videoconferência realizada através da ferramenta Google Meet acessível por meio do link meet.google.com/moj-zpam-kjm, reuniu-se a Banca Examinadora em epígrafe, aprovada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação. Tendo a orientadora declarado aberta a sessão, mediante o prévio exame do referido trabalho por parte de cada membro da Banca, a discente procedeu a apresentação de seu Trabalho de Conclusão de Curso de Pós- graduação *stricto sensu* por 40 min e foi submetida à arguição online pela Banca Examinadora por 3:20 h que, em seguida, deliberou sobre o seguinte resultado: **APROVADA**.

Nada mais havendo a tratar, a orientadora declarou encerrada a sessão de Defesa, sendo a presente Ata lavrada e assinada pelos senhores membros da Banca Examinadora e pela discente, atestando ciência do que nela consta.

Comissão Examinadora:

Josué Carinhanha
Caldas Santos

Assinado de forma digital por
Josué Carinhanha Caldas Santos
Dados: 2021.06.14 13:31:15 -03'00'

Documento assinado digitalmente
Wander Gustavo Botero
Data: 15/06/2021 09:24:37-0300
CPF: 297.969.778-85
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos
Orientador - PPGQB/IQB/UFAL

Documento assinado digitalmente
gov.br Daniela Santos Anunciacao
Data: 14/06/2021 13:46:47-0300
CPF: 825.170.885-00
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL

Documento assinado digitalmente
gov.br Letícia Malta Costa
Data: 15/06/2021 09:10:28-0300
CPF: 910.032.886-34
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. Daniela Santos Anunciação
PPGQB/IQB/UFAL

Documento assinado digitalmente
gov.br Kelly das Graças Fernandes Dantas
Data: 14/06/2021 16:20:20-0300
CPF: 741.056.476-87
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof^a. Dr^a. Letícia Malta Costa
DQ/UFMG

Prof^a. Dr^a. Kelly das Graças Fernandes Dantas
FAQUI/ICEN/UFPA

MACEIÓ/ AL
2021

Dedico este trabalho, em especial, a Deus por ter abençoado todos os dias da minha vida e aos meus primeiros educadores, que me ensinaram valores importantes para toda vida, sempre me apoiaram e sonharam o meu sonho junto comigo: minha mãe Edileusa Costa e aos meus avós Euflorzina Costa e Aurino Costa (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

*Agradeço a **Deus** primeiramente por nunca ter me abandonado, por nunca ter permitido que eu abandonasse a minha fé e por nunca ter me deixado fraquejar, pois quando me sinto aflita, eu apenas oro e entrego minha vida em Suas mãos, porque até hoje o Senhor nunca me abandonou.*

*Aos meus familiares, em especial minha mãe **Edileusa Costa** e meus irmãos **Samara e Tarcísio**, pelo amor e por nunca soltarem minha mão.*

*Ao meu noivo, **Dayvison Costa**, que deixou meus dias mais leves mesmo em momento de alto estresse, pelo apoio, força e amor durante toda essa etapa.*

*Ao meu orientador, **Prof. Dr. Josué Carinhonha C. Santos**, pela sua disponibilidade, acompanhamento exercido durante toda execução do trabalho, incentivo, pelo exemplo de dedicação ao trabalho e pela amizade construída durante estes anos de convívio.*

*Aos **professores do programa em Pós-Graduação em Química de Biotecnologia da UFAL** pelos os ensinamentos, em especial a Daniela Anunciação e Isis Figueiredo.*

*Aos colegas do **Laboratório de Instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica, LINQA**, pela amizade e por estarem sempre dispostos a ajudar, em especial a Amanda, Aryanna, Woodland, Ari, Jaelson, Karol, Emerson e Fátima.*

*À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pelo auxílio financeiro concedido.*

*À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas** junto ao Programa de Pesquisa para o SUS (PPSUS) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.*

A todos que contribuíram de alguma forma durante o desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“Recomece! Se refaça! Relembre o que foi bom. E se um dia lá na frente, a vida der uma ré, recupere a sua fé, e recomece novamente.”
(Bráulio Bessa)

RESUMO

A lagoa Mundaú (Maceió, AL), além de ter relevante valor social, econômico e cultural, também em seu entorno, apresenta uma intensa atividade antrópica, caracterizada por grande população e presença de atividades industriais. Neste estudo de monitoramento ambiental sistemático, realizado nos períodos de 2017 a 2019 (amostragens, $n = 70$), concentrações de Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn foram quantificadas nas águas superficiais e o teor total de Hg no bivalve *Mytella charruana* (Sururu) foi registrado usando espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (ou geração de hidreto) (HG / CV AFS), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e cronopotenciometria. Nas amostras de água, os seguintes elementos apresentaram concentrações acima dos valores recomendados pela Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), em $\mu\text{g L}^{-1}$: Al (24,4-2008), Cu (1,88-13,03), Fe (84,9-4107), Hg ($<0,0069$ -2,92), Mn (10,65-200), Pb (192-1443) e Zn (121-997) e, portanto, a água foi classificada de acordo com o índice de poluição da água (WPI), como altamente impuro e poluído. O teor de Hg no sururu, principal alimento da Lagoa Mundaú, variou de 0,036-0,63 mg kg^{-1} (peso seco) e de 0,023-0,14 mg kg^{-1} (peso úmido). Além disso, a avaliação quimiométrica dos dados com base no componente principal e a análise de correlação sugeriram um perfil químico definido nos diferentes pontos de amostragem, assim como também foram analisadas amostras biológicas quantificando concentrações de Hg e Se em sangue e Hg em urina dos pescadores da Lagoa Mundaú. Os resultados referentes aos níveis de Hg e Se (IV) em amostras de sangue dos pescadores ($n = 63$) locais, comparando a um grupo controle ($n = 26$), indicam diferença estatística (95% de confiança), sendo que em 53% dos pescadores houve valores superiores de Hg ao limite estabelecido pela Organização Mundial de Saúde. Perfil similar quanto ao Hg foi observado na urina dos grupos avaliados que obteve concentração máxima de 10,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ encontrada para o grupo exposto ($n = 43$) e 2,65 para o controle ($n = 17$), sendo que em 9,3% dos pescadores obtiveram valores superiores ao estabelecido pela legislação.

Palavras-chaves: Impacto ambiental; molusco bivalve; lagoa Mundaú; toxicologia; sangue; urina.

ABSTRACT

The Mundaú lagoon (Maceió, AL), besides being relevant socially, economically, and culturally, also in its surroundings, presents an intense anthropic occupation, characterized by a large population and the industrial activities presence. In this systematic environmental monitoring study carried out in the periods from 2017 to 2019, concentrations of Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, and Zn in surface waters, and total Hg content in the bivalve *Mytella charruana* (sururu) were recorded, using cold vapor atomic fluorescence spectrometry (or hydride generation) (HG/CV AFS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and chronopotentiometry. In the water samples, the following elements presented concentrations above the values recommended by the National Council for the Environment (CONAMA), in $\mu\text{g L}^{-1}$: Al (24.4 - 2008), Cu (1.88 - 13.03), Fe (84.9 - 4107), Hg ($< 0.0069 - 2.92$), Mn (10.65 - 200), Pb (192 - 1443) and Zn (121 - 997), and therefore, the water was classified following the water pollution index (WPI), as highly impure and polluted. The Hg content in sururu, the main food in the Mundaú lagoon, varied from 0.036-0.63 mg kg^{-1} (dry weight) and from 0.023-0.14 mg kg^{-1} (wet weight). Further, the chemometric evaluation of the data based on the principal component and correlation analysis suggested a chemical-defined profile at the different sampling points. As well as, biological samples were also analyzed quantifying concentrations of Hg and Se in blood and Hg in the urine of fishermen from Mundaú lagoon. The results referring to the levels of Hg and Se (IV) in blood samples from local fishermen ($n = 63$) compared to a control group ($n = 26$), indicate statistical difference (95% confidence), with 53% of the fishermen there were values higher than Hg to the limit established by the World Health Organization. A similar profile regarding Hg was observed in the urine of the evaluated groups, which obtained a maximum concentration of 10.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ found for the exposed group ($n = 43$) and 2.65 for control ($n = 17$), with 9.3% of fishermen obtaining values higher than those established by legislation.

Keywords: Environmental impact; bivalve mollusk; Mundaú lagoon; toxicology; blood; urine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de pontos onde possui manejo de resíduos sólidos no Brasil.	18
Figura 2. Processos envolvidos no ciclo biogeoquímico do mercúrio.	23
Figura 3. Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM).	27
Figura 4. Condições do saneamento básico entre os estados brasileiros.	28
Figura 5. Alguns pontos localizados ao redor da lagoa: assoreamento com conchas de bivalves, entrada de esgoto doméstico, moradia sem saneamento básico e proximidade com indústrias.	29
Figura 6. Manejo de resíduos sólidos do estado de Alagoas, localizando, por meio dos pontos pretos, vazadouros a céu aberto (lixão).	30
Figura 7. Pontos de amostragem (água e bivalve) na lagoa Mundaú (Alagoas, AL) entre 2017 e 2019.	37
Figura 8. Mapa da Lagoa Mundaú contendo pontos de amostragem. (A) Mapa geral dos pontos de amostragem das coletas de água superficial da lagoa Mundaú (Maceió – AL), (B) Ponto um e dois próximos ao descarte de esgotos doméstico e grande acúmulo de lixos domésticos entre os pontos e (C) Ponto seis localizado entre duas saídas de esgotos domésticos.	39
Figura 9. Etapas associadas à amostragem de sururu da lagoa Mundaú (Maceió-AL): (A) Lavagem com a água do estuário para retirada do excesso de lama que se encontrava o molusco; (B) Concha fechada do molusco bivalve; (C) Tecido mole contido dentro das conchas.	41
Figura 10. (A) Variações do potencial hidrogeniônico (pH) e (B) concentração de cloretos totais nos diferentes pontos de amostragem.	55
Figura 11. Concentrações de bismuto em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	56
Figura 12. Concentrações de molibdênio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	57
Figura 13. Concentrações de estanho em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	58
Figura 14. Concentrações de antimônio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	60
Figura 15. Concentrações de alumínio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	61

Figura 16. Concentrações de cobre em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	62
Figura 17. Concentrações de ferro em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	64
Figura 18. Concentrações de mercúrio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	65
Figura 19. Concentrações de manganês em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	67
Figura 20. Concentrações de chumbo em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	68
Figura 21. Concentrações de zinco em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	69
Figura 22. Concentrações de arsênio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	70
Figura 23. Concentrações de cromo em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	70
Figura 24. Concentrações de lítio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	71
Figura 25. Concentrações de níquel em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	71
Figura 26. Concentrações de selênio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	72
Figura 27. Concentrações de vanádio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).	72
Figura 28. Gráfico de <i>scores</i> e <i>loadings</i> das primeiras duas componentes principais relacionado a concentração dos elementos potencialmente tóxicos e os pH dos pontos de coleta, considerando o índice pluviométrico (IP), para os oito conjuntos: A) IP = 30 mm (S5), B) IP = 106 mm (S2), C) IP = 308 mm (S4) e D) Completo (todos os resultados). Gráfico de <i>loading</i> : E) IP = 30 mm (S5), F) IP = 106 mm (S2), G) IP = 308 mm (S4) e H) Completo (todos os resultados).	78
Figura 29. <i>Boxplot</i> relativo as concentrações de selênio e mercúrio total nas amostras de sangue humano do grupo residente na lagoa Mundaú (exposto) e grupo controle.	86

Figura 30. *Boxplot* relativo as concentrações de mercúrio total nas amostras de urina humano do grupo residente na lagoa Mundaú (exposto) e grupo controle. Linha tracejada em em vermelho limite máximo da Organização Mundial de Saúde (OMS) ($4 \mu\text{g L}^{-1}$). 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limite máximo de contaminantes inorgânicos em moluscos bivalves.	31
Tabela 2. Parâmetros para quantificação de Hg por CV AFS e As, Se e Sb por HG AFS.	39
Tabela 3. Coordenadas cartesianas dos pontos de amostragem de água e sururu.	40
Tabela 4. Condições de amostragem de água e bivalves da lagoa Mundaú (Maceió, AL) de 2017 a 2019.	42
Tabela 5. Programa e protocolo de digestão com aquecimento assistido por radiação micro-ondas aplicado as amostras de molusco bivalve (sururu).	43
Tabela 6. Parâmetros utilizados para análise por HG/CV AFS.	44
Tabela 7. Condições instrumentais utilizadas no ICP-MS para determinação de Al, Fe, Cu, Mn, Sn, Bi e Li nas amostras de água.	45
Tabela 8. Protocolo de digestão com aquecimento assistido por radiação micro-ondas para as amostras de sangue e urina dos pescadores e grupo controle.	47
Tabela 9. Equações das curvas de calibrações envolvendo presença de possíveis interferes.	49
Tabela 10. Valores dos limites de quantificação e limites de detecções dos elementos determinados pelas diferentes técnicas.	50
Tabela 11. Precisão em termos de desvio padrão relativos (%) dos analitos quantificados nas amostras de água da Lagoa Mundaú, expressos por meio da repetibilidade.	52
Tabela 12. Parâmetro analítico associados a diferentes técnicas e elementos / isótopos determinados em amostras de água (recuperação).	53
Tabela 13. Concentração máxima permitida pela legislação vigente, intervalo de concentração das espécies quantificadas em água e sua média com desvio padrão.	73
Tabela 14. Coeficiente de correlação de Spearman a partir das concentrações de Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).	75
Tabela 15. Índice de poluição da água (WPI) Hg, Mn, Al, Fe, Pb, Zn, Se, As, Cu, Cr e Ni quantificados na lagoa Mundaú (Maceió, AL).	79
Tabela 16. Concentrações totais de Hg em sururu da lagoa Mundaú (Maceió, AL).	81
Tabela 17. Ensaio de adição e recuperação de Hg em amostra de sangue.	83
Tabela 18. Dados demográficos dos indivíduos doadores das amostras biológicas.	84

Tabela 19. Ensaio de adição e recuperação de Se em três amostra diferentes de sangue. 85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CELMM	Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Vapor Frio
HG AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Geração de Hidrato
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IMA	Instituto do Meio Ambiente
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
ND	Não Determinado
P	Ponto de Amostragem
PCA	Análise de Componente Principal
PET	Politereftalato de Etileno
PVC	Policloreto de Vinila
WPI	Índice de Poluição da Água

SUMÁRIO

1	Introdução.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Contaminação ambiental e humana por espécies potencialmente tóxicas.....	17
2.1.1	Alumínio.....	18
2.1.2	Arsênio.....	19
2.1.3	Bismuto.....	20
2.1.4	Cádmio.....	20
2.1.5	Cobre.....	21
2.1.6	Ferro.....	21
2.1.7	Mercúrio.....	22
2.1.8	Lítio.....	24
2.1.9	Manganês.....	24
2.1.10	Chumbo.....	25
2.1.11	Antimônio.....	25
2.1.12	Estanho.....	26
2.1.13	Zinco.....	26
2.2	Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM).....	27
2.3	Moluscos bivalves: (bio)indicadores da poluição ambiental.....	30
2.4	Uso do sururu (<i>Mytella charruana</i>) como (bio)indicador de poluição da Lagoa Mundáu (Maceió – AL).....	32
2.5	Mercúrio e selênio no organismo.....	32
3	JUSTIFICATIVA.....	34
4	HIPÓTESE DO TRABALHO.....	34
5	CONTRIBUIÇÕES PARA SOCIEDADE.....	34
6	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS.....	35
6.1	Objetivo geral.....	35
6.2	Objetivos específicos.....	35
7	EXPERIMENTAL.....	36

7.1	Área de estudo e amostras águas e molusco bivalve (<i>Mytella charruana</i>)	36
7.2	Reagentes e soluções	37
7.3	Amostragem de água	38
7.4	Amostragem de sururu	41
7.5	Amostras de sangue e urina	42
7.6	Instrumentação e procedimento experimental	42
7.6.1	Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto / vapor frio.....	42
7.7	Amostragem de água	45
7.7.1	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	45
7.7.2	Cronopotenciometria de redissolução anódica.....	46
7.7.3	Liofilizador.....	46
7.8	Análise de sururu da Lagoa Mundaú (Maceió – AL) por CV/HG AFS	46
7.9	Análise de sangue e urina	47
7.10	Análise estatística dos dados	47
7.11	Indicadores de contaminação ambiental	48
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
8.1	Validação do método	49
8.2	Limite de detecção e limite de quantificação	50
8.3	Precisão	51
8.4	Exatidão do método	52
8.5	Determinação de elementos químicos em amostras de água da Lagoa Mundaú	53
8.5.1	Avaliação do pH concentração de cloreto.....	54
8.6	Determinação de elementos potencialmente tóxico nas amostras de água	55
8.6.1	Elementos sem concentração máxima estabelecida pela legislação (CONAMA).....	55
8.6.1.1	Bismuto.....	55

8.6.1.2	Molibdênio.....	58
8.6.1.3	Estanho.....	59
8.6.1.4	Antimônio.....	60
8.6.2	Elementos com concentração acima do permitido pela legislação	62
8.6.2.1	Alumínio.....	62
8.6.2.2	Cobre.....	64
8.6.2.3	Ferro.....	64
8.6.2.4	Mercúrio.....	66
8.6.2.5	Manganês.....	68
8.6.2.6	Chumbo.....	69
8.6.2.7	Zinco.....	70
8.6.3	Elementos com concentração abaixo da legislação.....	71
8.7	Análise de correlação.....	74
8.8	Análise de componente principal – PCA.....	76
8.9	Índice de poluição da água.....	79
8.10	Determinação de mercúrio em <i>Mytella charruana</i> (sururu).....	80
8.11	Mercúrio e selênio em sangue de pescadores da Lagoa Mundaú-AL	82
8.12	Mercúrio em urina de pescadores da Lagoa Mundaú-AL.....	86
9	CONCLUSÕES.....	88
10	PERSPECTIVAS.....	88
11	REFERÊNCIAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo, diversos elementos químicos tornaram-se multiusuais, sendo por isso associados a resíduos domésticos e industriais, que habitualmente são lançados sem tratamento prévio no ambiente, podendo ser absorvidos pelos vegetais e animais, assim provocando contaminação/intoxicações ao longo da cadeia alimentar (MOHN et al., 1999). Devido ao potencial tóxico de alguns elementos, a determinação desses é importante no monitoramento de áreas ambientais para avaliar o nível de contaminação, uma vez que podem vir a causar efeitos deletérios aos seres humanos.

Um ambiente passível de sofrer complicações associadas à cadeia alimentar é o complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) em Alagoas que abrange cerca de 260 mil habitantes que vivem no seu entorno, caracterizando-se como um dos mais importantes ecossistemas do estado. O CELMM é composto pela Lagoa Mundaú (27 km²) e a Lagoa Manguaba (42 km²), as quais abrangem os municípios de Maceió, Rio Largo, Santa Luzia do Norte, Satuba, Coqueiro Seco, Marechal Deodoro e Pilar. Em especial, destaca-se a Lagoa Mundaú (Maceió-AL) em acelerado processo de degradação ambiental por causa das diversas atividades antrópicas, como elevada ocupação populacional, ausência de saneamento básico em diferentes locais, ausência de coleta de resíduos sólidos, assoreamento, além da proximidade a locais com atividade sucroalcooleira e ao polo industrial (TAMANO et al., 2015). Todas essas atividades são potenciais fontes de contaminação desse manancial, o qual possui relevante importância socioeconômica e cultural para o estado.

A Lagoa Mundaú e os rios que a abastecem, além de servirem para irrigação de plantações de cana-de-açúcar e outras culturas, são também associadas ao turismo e ao abastecimento das indústrias sucroalcooleiras e petroquímicas. É um estuário com um grande subsídio de nutrientes, sendo um sistema altamente produtivo, no qual se desenvolvem organismos que servem de alimento e fonte de renda para a população. No entanto, essa atividade vem apresentando problemas devido aos impactos antrópicos do ambiente, alterando a constituição química deste estuário (SANTOS et al. 2009). Em contrapartida, de acordo com Agência Nacional de Águas (ANA), em 2019, durante apenas 24 horas foram retirados da Lagoa Mundaú cerca de 126 m³ de lixo, equivalente a 21 caminhões, retirados desde sacolas plásticas, garrafas pets, latas, pneus, até móveis e eletrodomésticos, como televisores e máquina de lavar roupa.

Uma das principais fontes de renda para a população do entorno da Lagoa Mundaú é a pesca, que no decorrer do tempo vêm sofrendo impactos antrópicos, como informado

anteriormente, alterando a constituição química deste estuário. O molusco bivalve, em especial o sururu (*Mytella charruana*), é o principal constituinte desta renda por ser extensivamente consumido e comercializado (TAMANO et al., 2020). O sururu é um bivalve, uma vez que é um organismo filtrante, pois se alimenta por meio da filtração da água onde habita, absorvendo as partículas suspensas e apresenta reduzida mobilidade, além de possuir características como de facilidade na coleta. Apresentam-se amplamente distribuídos, possuem alta tolerância à disponibilidade de oxigênio e a qualidade deste produto é de interesse para a saúde pública (LIMA, 2012). Portanto, constitui um excelente sistema para (bio)monitoramento de contaminação ambiental.

Assim, uma forma de monitorar o ambiente passível de contaminação é por meio da determinação de possíveis contaminantes inorgânicos, os quais possam apresentar toxicidade aos seres humanos quando acima dos níveis estabelecidos pela legislação vigente. Portanto, no presente trabalho foram aplicadas diferentes estratégias analíticas para quantificação total de elementos potencialmente tóxicos (Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn) em amostras de água estuarina (Lagoa Mundaú-AL) entre junho de 2017 e abril de 2019, e os níveis de mercúrio em sururu, sangue e urina dos pescadores da Lagoa Mundaú, e também selênio no sangue dos mesmos indivíduos, a fim de avaliar o impacto da contaminação ambiental neste sistema. Ademais, empregando indicadores de contaminação ambiental e análise de componentes principais (PCA), é possível estabelecer a relação entre as variáveis e a identidade química dos diferentes pontos de amostragem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação ambiental e humana por espécies potencialmente tóxicas

A contaminação ambiente vem sendo associada à presença de elementos e compostos químicos (naturais ou sintéticos) em concentrações acima do permitido por órgãos de controle, o que os torna tóxicos ao ser vivo. O destino desses elementos/compostos geralmente são os lagos, atmosfera, solos e sedimentos, que por sua vez os transportam ao longo da cadeia alimentar, chegando até a população humana. Algumas das formas de poluição decorrentes de atividades humanas inadequadas estão relacionadas, por exemplo, com redes de efluentes domésticos e industrial, derramamento acidental de rejeitos industriais, atividades de mineração, práticas agrícolas, deposição atmosférica, dentre outros (VAITSMAM, AFONSO e DUTRA, 2001).

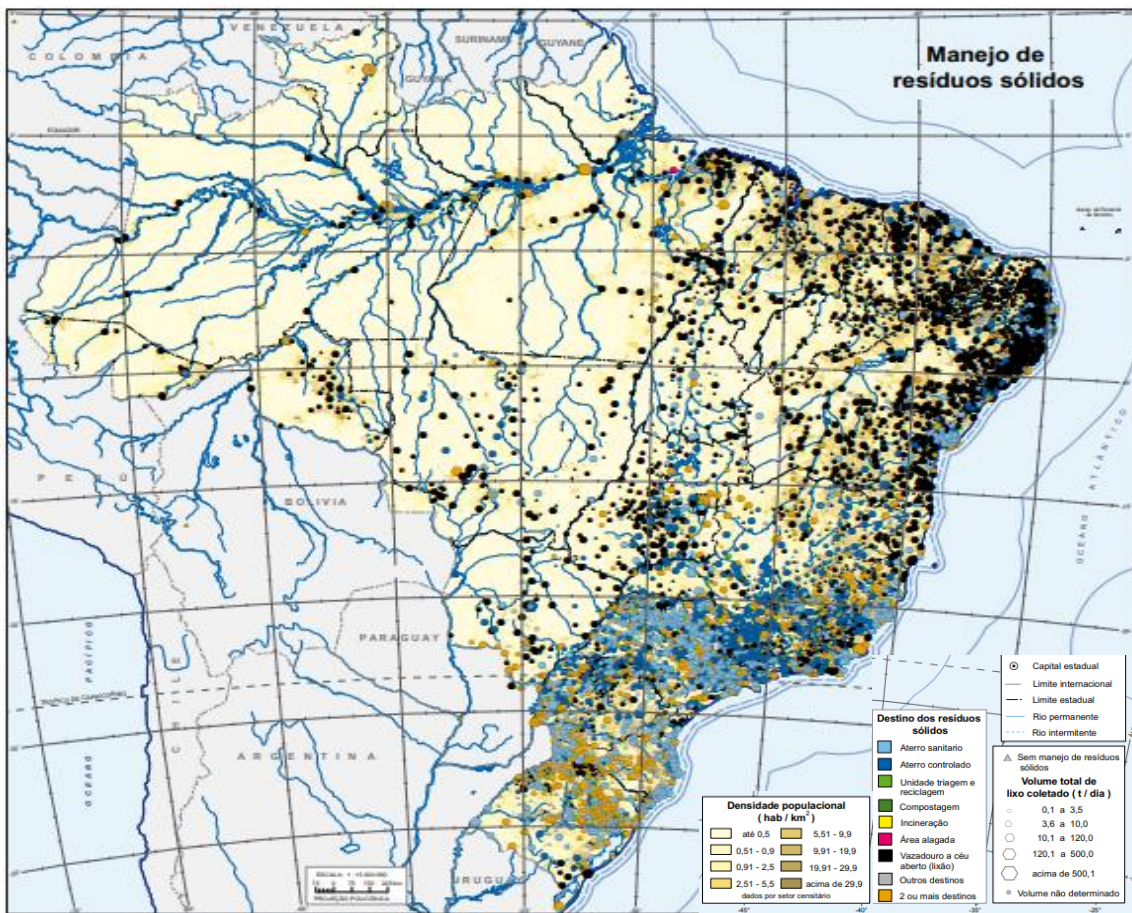
Os elementos potencialmente tóxicos muitas vezes são macronutrientes ou micronutrientes. A toxicidade refere-se à capacidade de perturbação do metabolismo normal de um dado organismo, dessa forma, deve-se ser estabelecido que a ocorrência de contaminação se dá quando o elemento apresentar concentração acima do que é permitido pela legislação vigente. Esses elementos podem apresentar diferentes formas químicas, as quais se diferenciam segundo sua toxicidade ao ser humano, plantas e animais, o que dependerá principalmente da biodisponibilidade, solubilidade e pH do meio (BAIRD, 2002).

Em extensão mundial, existem diversos problemas ambientais e muitos deles estão associados às questões sociais e econômicas. Milhões de pessoas não possuem saneamento básico adequado ou existe ausência dele em suas moradias, gerando descartes inadequados dos seus rejeitos domésticos, carreando assim para os leitos marinhos contaminando as águas, solos, animais e plantas. Esses contaminantes chegam direta ou indiretamente até o ser humano, ocasionando diversos agravantes à saúde, por isso existe a necessidade de investir em melhor qualidade na coleta de lixo, saneamento e nos tratamentos desses rejeitos.

A destinação dos rejeitos sólidos urbanos é um dos principais agravantes. A poluição e esses rejeitos estão crescendo mais do que o crescimento populacional, devido ao consumo desordenado da população. Produtos que duravam anos de uso, hoje em dia são descartados a cada novo modelo que é comercializado. A esses produtos, se somam os rejeitos domiciliares, descartes de medicamentos, entre outros. Outro ponto a ser mencionado são os resquílios dos vazadouros a céu aberto, o que causaram e causam diversos danos ao ambiente e aos seres vivos, podendo ser observado na Figura 1.

Os pontos em pretos, localizados no mapa da figura 1, eram destinados a locais com vazadouros a céu aberto (lixão) até 2010. Esses locais se tornam propícios ao aparecimento de animais e esses se tornam vetores de doenças, quando queimados são fontes de contaminação do ar e de forma mais natural o chorume infiltra nos solos, podendo percorrer até ambientes aquáticos, carregando elementos orgânicos e inorgânicos podendo deixar ambientes com teores destes elementos com concentrações acima do que é permitido.

Figura 1. Representação de pontos onde possui manejo de resíduos sólidos no Brasil.



Fonte: IBGE.

2.1.1 Alumínio

O alumínio está presente na crosta terrestre como terceiro elemento mais abundante (GUPTA et al., 2019). Esse elemento está presente nos alimentos, água e ar, outras formas de introduzir o Al nos organismos de seres humanos é devido seu uso em medicamento, produto de consumo e tratamento de água (SILVA, 2000).

No solo, pode estar presente como óxidos ou aluminossilicatos, dessa forma as plantas têm contato direto por meio das suas raízes (ZUZIAK et al., 2018). Outra forma comum de ter contato com o alumínio, é associação deste ao uso em fármacos e materiais de higiene pessoal, como antitranspirantes que possuem o cloridrato de alumínio como seu principal componente. O cloridrato tem como função principal, ligar-se às glândulas bloqueando a liberação do suor, pois ele se precipita na forma de hidróxido de alumínio de baixa solubilidade. A concentração elevada no organismo pode provocar anemia, doença óssea, demência e problemas neurotóxicos (SILVESTRE et al., 2018).

2.1.2 Arsênio

Ao longo dos tempos a palavra arsênio veio sendo associada a veneno, onde sua toxicidade provem da capacidade de inativar algumas enzimas, responsáveis pela produção da energia celular, sínteses e reparo do DNA (GONTIJO e BITTENCOURT, 2005). Na idade média acreditava-se que algumas gotas de compostos contendo arsênio curavam epilepsia, cefaleia e sífilis por exemplo, porém com o passar dos anos constatou-se que algumas espécies desse elemento possuem potencial carcinogênico, além disto, a depender da dosagem, a intoxicação de arsênio em humanos pode provocar lesões cutâneas e vasculares, anemias graves, perturbações neurológicas, malformação congênita, hiperqueratose (endurecimento da pele), doença pulmonar e diabetes (SURIYAGODA et al., 2018; CUNHA; DUARTE, 2019).

O arsênio é encontrado no solo, águas, animais e plantas por conta de diversas atividades antrópicas. Pode ser encontrado em quatro diferentes estados de oxidação (-3, 0, +3, +5), (KUMARATHILAKA, 2018), sendo que nem todas as formas de As são tóxicas, dependendo assim da sua solubilidade que é afetada essencialmente pelo pH do meio (SILVESTRE, 2018). A respeito da toxicidade, as espécies inorgânicas são consideradas mais tóxicas que as orgânicas, desta forma, a ordem decrescente de toxicidade das formas químicas de arsênio é As(III), As(V), ácido monometilarsínico(V), ácido dimetilarsínico(V), arsenocolina e arsenobetaína (MA et al., 2018).

Quando chega ao organismo, praticamente todo arsênio é absorvido inicialmente pelo sangue na fração dos eritrócitos. Após deixar o sangue, os órgãos alvos são os rins e pulmões. Cerca de 50% da concentração ingerida é expelida pela urina e os demais pelo cabelo, pele, unha e fezes (CALVALCANTE, 2014). A principal forma de contaminação por arsênio é o contato com a água devido às espécies de As possuírem alta solubilidade. Na água potável este elemento está presente principalmente na forma de As(V) ou As(III). É relatado na literatura,

em algumas águas naturais contendo o arsênio inorgânico ocorre a contaminação de alguns alimentos, como por exemplo, vegetais e arroz. Quando o As(V) entra nas células ele é reduzido enzimaticamente a As (III), que sofre metilação oxidativa e forma o monometilarsenato. Este por sua vez, é reduzido com ajuda da glutathione a ácido monometilarsenoso (III) o qual sofre metilação formando ácido dimetilarsínico (V), que é a principal espécie encontrada em urinas humanas (BJØRKLUND et al., 2018). Com essas interações no organismo humano, este elemento interage com células na sua forma mais tóxica, podendo causar sérios danos, desde anemias a um alto potencial carcinogênico.

2.1.3 Bismuto

Podendo ser encontrado em diferentes áreas, como em cosméticos, batons, pigmentos de sombras, semicondutores, baterias e na indústria farmacêutica tendo compostos para combate da *Helicobacter pylori*. Como está bem distribuído em várias áreas, a chance de aumento da concentração em ambientes aquáticos elevava, porém existe poucos trabalhos na literatura quantificando em águas doce e salgadas devido as baixas concentrações encontradas e por consequência a necessidade de técnicas bastante sensíveis (EL-SHAHAWI et al., 2015). Em água o bismuto pode possuir dois estados de oxidações, Bi^{3+} e Bi^{5+} , sendo o Bi^{3+} o mais comum, em meio aquoso são instáveis (BiCl_3) e reagem com água formando BiO^+ , porém pode se tornar reversível na presença de HCl (GUERRA, ALVES e SILVA, 2010).

2.1.4 Cádmio

O cádmio não é encontrado de forma pura na natureza, é quimicamente similar ao Zn, ocorrendo naturalmente com Zn e Pb em depósito de sulfetos. Pode ser encontrado em tintas, fertilizantes, peças de avião, automóvel, aparelho de rádio e televisão baterias elétricas, pigmentos em plásticos e amálgamas dentárias.

É um elemento tóxico, pois causa efeitos negativos ao organismo humano, podendo se acumular nos rins e fígados podendo ocorrer pedras nos rins, aumento da excreção de urina, além de ocasionar pressão arterial, doenças cardiovasculares e ser carcinogênico (GARLIPP, 2006). Seus efeitos adversos são: ocasiona osteoporose, bloqueia a liberação de Ca^{2+} , altera a síntese de proteínas, hipertensão, doenças do coração, enfisema, formação de catarata nos olhos, atrofia muscular e porosidade nos ossos. A principal forma de contaminação humana é por meio da ingestão de água e alimentos contaminados. Adicionalmente, estudos apontam que sua

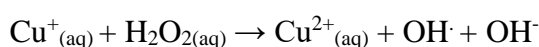
toxicidade está associada à indução celular a produzir espécies reativas de oxigênio (ERO), que levam ao estresse oxidativo biológico e a competição com Zn, Cu, Fe e Ca no organismo humano (BRANCA, MORUCCI e PACINI, 2018; VAITSMAM, AFONSO e DUTRA, 2001).

2.1.5 Cobre

As principais formas de cobre em águas doces e salgadas são Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em águas naturais a maior fração do cobre é encontrada na forma complexada e em menor, como íon livre. As concentrações em águas doces variam de 1,0 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, em mar aberto encontra-se de 0,02 a 0,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ e próximo a praias podem atingir 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. As doenças provindas do cobre devem-se ao fato da falta e do excesso deste elemento no organismo conhecido como hipocupremia e hipercupremia, respectivamente (AZEVEDO e CHASIN, 2003). A falta de cobre no corpo humano pode provocar anemia, diarreia, defeitos na formação dos tecidos conectivos, problemas cardíacos e de circulação, além de anomalias ósseas. Em excesso pode ocasionar diversas reações como problemas neurológicos, hepáticos, psiquiátricos, hematológicos, infertilidade, musculoesqueléticos, perda da integridade celular devido a produção excessiva de ERO, desta forma deve ser ingerido de 2,0 a 5,0 mg de cobre em uma dieta normal para uma pessoa adulta (SIMPSON et al., 1988).

A falta e o excesso de Cu no organismo ocasionam hipocupremia e hipercupremia, respectivamente. A falta de cobre no corpo humano pode provocar anemia, diarreia, defeitos na formação dos tecidos conectivos, problemas cardíacos e de circulação, além de anomalias ósseas. Em contrapartida o excesso pode ocasionar problemas neurológicos, hepáticos, nos rins, psiquiátricos, hematológicos, infertilidade, musculoesqueléticos, perda da integridade celular devido a produção excessiva de oxirradicais (reação 1) (SIMPSON et al., 1988), doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação. Desta forma deve ser ingerido de 2,0 a 5,0 mg de cobre em uma dieta normal de uma pessoa, sendo que só faz necessário 0,9 mg e a parte que excede deve ser eliminado (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Reação 1:



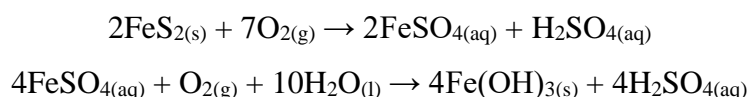
2.1.6 Ferro

O ferro é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre e é essencial para o crescimento de quase todos organismo vivos. É bastante presente na alimentação de seres

humanos, pois ele é um componente importante da hemoglobina, sendo responsável pelo transporte de oxigênio no corpo (MEDEIROS, 2010). Seus sais combatem a anemia, porém, são tóxicos em concentrações altas, podendo acarretar em fibrose pancreática, cirrose e até levar a morte de crianças e adultos (SHEN et al., 2018; CHEN, GAO e SONG, 2006).

Na presença de oxigênio nas águas, o Fe^{2+} converte-se em Fe^{3+} e posteriormente o íon férrico forma hidróxidos, conforme a reação (2). Em águas salobras, com pH entre 7 e 8 aproximadamente, pode estar na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou possivelmente complexado com substâncias húmicas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Reação 2:



2.1.7 Mercúrio

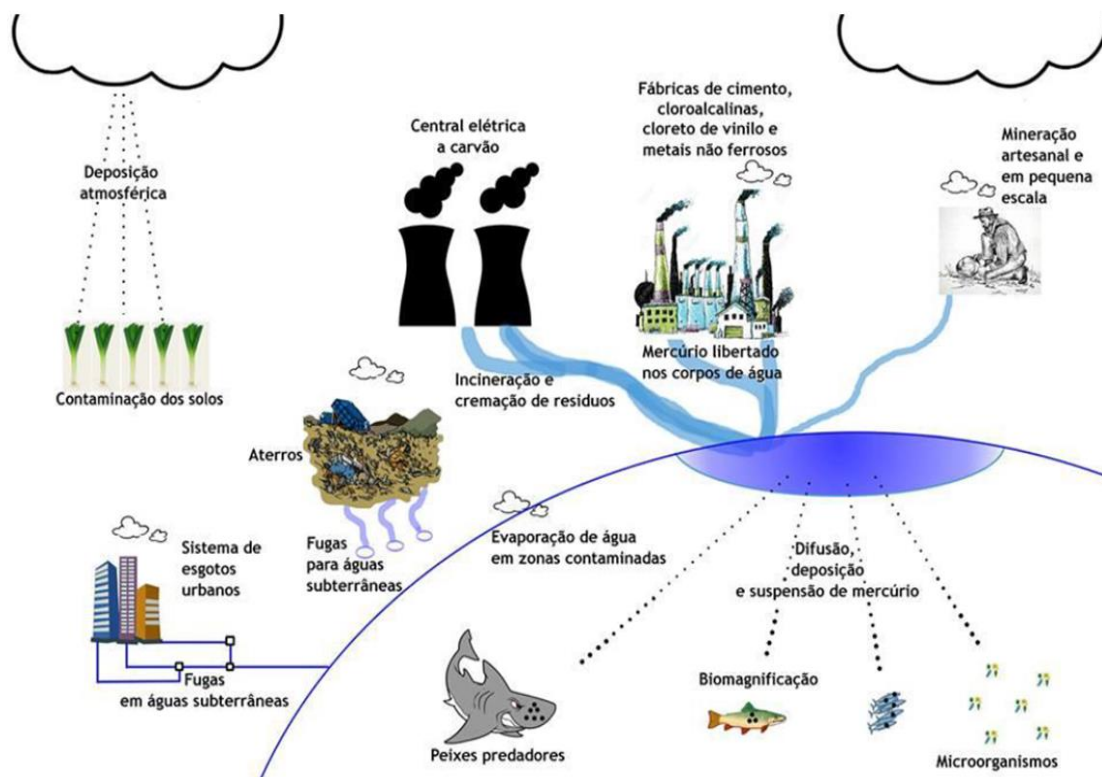
No meio ambiente, o mercúrio é encontrado na forma do minério cinabre ou $\text{HgS}_{(s)}$, é um elemento considerado não essencial, entretanto é facilmente acumulado nos organismos, ocorrendo naturalmente na forma orgânica e inorgânica. Quando se apresenta na forma elementar, conduz bem a eletricidade, é altamente tóxico, quando inalado, pois, passa dos pulmões para a corrente sanguínea e facilmente entra no cérebro, ocasionando danos ao sistema nervoso central (TINÔCO et al., 2010).

O mercúrio pode ser encontrado em águas naturais, oriundo da sua utilização em diversos ambientes, como nas indústrias eletrônicas, elétrica, de papel e lâmpadas, na fabricação de tintas, cimento e pesticidas, estando presente também nos hospitais e ambientes científicos. O uso, por exemplo, de Timerosal é outra fonte de Hg utilizada desde a década de 30 como conservante em vacinas devido sua ação bactericida e fungicida, podendo ser metilado a etilmercúrio no organismo, e o cloreto mercurioso, por sua vez, já foi usado como fungicida, anti-sifilítico, diurético, purgativo e cremes como anti-séptico (AZEVEDO, 2003).

Sendo o elemento mais preocupante, por ter um maior potencial tóxico, este sofre biomagnificação ao longo da cadeia trófica e organificação, atingindo a forma mais tóxica (metilmercúrio) em ambientes aquáticos. A principal fonte de Hg na alimentação humana é por meio da ingestão de peixes. O caminho biogeoquímico natural do mercúrio (Figura 2) é iniciado pela sua evaporação no solo e água, seguido pelo transporte atmosférico, posteriormente ocorre

a deposição novamente nas águas e solos, por conta desse ciclo é difícil prever o movimento do Hg a partir da fonte de emissão.

Figura 2. Processos envolvidos no ciclo biogeoquímico do mercúrio.



Fonte: UNEP, 2013.

É um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre nas formas orgânicas e inorgânicas. Na forma inorgânica pode ser encontrado como mercúrio elementar (Hg^0) em forma de gás, íon mercurioso (Hg_2^{2+}) sendo pouco estável e íon mercúrico (Hg^{2+}). Como forma orgânica o íon mercúrico liga-se covalentemente a um radical orgânico formando o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(CH_3)_2Hg$). A toxicidade em humano com esses elementos é bastante estudada, pois ele forma ligações covalentes com grupos tiol de enzimas celulares, podendo inativar algumas enzimas, proteínas (possuem grupos tiol em sua estrutura) e alterar permeabilidade da membrana celular (CLARKSON et al., 2003; PATTERSON et al., 2004).

2.1.8 Lítio

Atualmente o lítio é utilizado em indústria de vidro, alumínio, baterias, cerâmica, indústria farmacêutica, ganhando um destaque do uso para fins psiquiátricos (EBENSPERGER et al.

2005). De fato, doses controladas de Li em águas para o consumo humano, estudos comprovam que ocorre um controle nos transtornos de humor segundo BROWN et al. 2018, no entanto, com concentrações elevadas em humanos a ingestão de 5 mg de cloreto de lítio pode levar a morte do indivíduo (ARAL e VECCHIOSADUS, 2008). Descartes inadequados de substâncias dessas naturezas apontadas anteriormente, acarretará na introdução direto do lítio na água em concentrações não controladas podendo gerar sérios agravantes. A concentração máxima estabelecida pela legislação do CONAMA, resolução nº 357/2005, em águas salobras, abordadas nesse trabalho, é de 2500 µg L⁻¹.

2.1.9 Manganês

O manganês pode ser encontrado em indústria de cerâmica, vidro, fertilizantes e elétrica. É um microelemento essencial, mas em alta concentração pode se tornar tóxico ao ser humano, ocasionando distúrbio neurodegenerativo, ansiedade e alteração cognitiva. É um dos elementos mais comuns nas águas subterrâneas, visto que é retirado do intemperismo e da lixiviação de minerais e rochas contendo manganês (GANRANOO, CHOKCHAISIRI e GRUDPAN, 2019; JUNG et al., 2019). O Mn em dose pequena (abaixo do máximo permitido pela legislação) é importante para o sistema nervoso, mineralização dos ossos, tem papel importante no sistema nervoso, proteção celular e no metabolismo energético e de proteínas. Já a alta exposição está associada a Alzheimer e Parkinson (HERNÁNDEZ e PINTO, 2010).

As características do manganês na água são bem semelhantes às do ferro, em altas concentrações pode gerar uma coloração avermelhada, turva, um gosto amargo e adstringente. Ele pode estar presente em diferentes espécies, sendo a mais solúvel a Mn²⁺ e a menos solúvel Mn⁴⁺, que é obtida por meio da oxidação de Mn²⁺. O Mn²⁺ se não removida da água, formam óxidos amarronzados, o que alteram as características organolépticas. O Mn é bastante encontrado em outros meios, como na fabricação de aços, bronzes, ligas de magnésio, de alumínio e de cobre. O efeito do manganês em aços é de neutralizar os efeitos danosos do enxofre, age como antioxidante e melhora a dureza da liga (ARINE, 2000).

2.1.10 Chumbo

O chumbo é um dos elementos bastante estudado devido sua abundância e por ser tóxico quando ligados a cadeia carbônicas curtas ou na forma de cátion. A principal forma de contaminação em leitos marinhos é sob ação antropogênica, tendo em vista que é utilizado na

produção de bateria, canos de PVC, soldas, ligas metálicas, protetor de cabos, pigmentos, inibidor de ferrugem, munição e estabilizante de plástico. Ele é um agente tóxico acumulativo que pode causar danos em todos órgãos do corpo, podendo ocasionar até câncer (GARLIPP, 2006).

Este elemento pode ser encontrado comumente na forma de sais de baixa solubilidade, como sulfeto ($PbS_{(s)}$), sulfato ($PbSO_{4(s)}$) e carbonado ($PbCO_{3(s)}$) (SHIRANI, HABIBOLLAHI e AKBARI, 2019). Quando o ser humano é intoxicado com os sais de chumbo, seus sintomas são vômitos, paralisia e/ou inibição da produção de hemoglobina. Casos de baixo quociente de inteligência, foi constatado em criança exposta a excesso de chumbo (LIU et al., 2019).

2.1.11 Antimônio

O antimônio está presente no meio ambiente devido a processos naturais, como intemperismo de rochas e solos e em maiores proporções por meio de atividade antrópica principalmente na área industrial e de mineração. Nas indústrias é utilizado o Sb em concentrações significativas na fabricação de plásticos (PVC e PET), utilizado como retardante de chamas nas indústrias têxteis, ligas metálicas, revestimento de bateria e indústria de semicondutores (QUENTELe FILELLA, 2002). Com o resultado dessas atividades o Sb é comumente encontrado em ambientes aquáticos, porém devido aos seus efeitos negativos à saúde humana ele se torna um contaminante na água, este elemento pode ocasionar vômitos, náuseas, diarreias, é carcinogênico e pode aumentar os níveis de colesterol (TRIVELIN, 2003).

É um elemento não essencial, no entanto sua toxicidade depende dos seus estados de oxidações (-3, 0, +3 e +5). Porém, mesmo com diferentes estados de oxidação, as principais formas detectadas em ambientes aquáticos e biológicos são as espécies inorgânicas de Sb (III) e Sb (V). Sendo as espécies trivalentes cerca de dez vezes mais tóxicas, comparadas com a forma pentavalente. Estas espécies por sua vez sofrem hidrólise, em pH 8, formando $Sb(OH)_3$ e $Sb(OH)_6^-$, respectivamente. Em ambientes anaeróbicos o Sb (III) predomina, enquanto em ambientes aquáticos oxigenados o Sb(V) é encontrado em maiores proporções (QUENTELe FILELLA, 2002).

No organismo humano a presença de Sb está relacionada com processo de reação de redução. Existe uma hipótese da ocorrência de bio-redução de Sb no organismo humano, devido à comparação com o metabolismo do arsênio. Em humano o Sb(V) é reduzido a Sb(III) e, posteriormente, podendo ocorrer processos de metilação. Cabe salientar, que o Sb só se torna

tóxico quando presente no organismo e em ambientes aquáticos em concentrações superiores ao máximo permitido pelas legislações vigentes.

2.1.12 Estanho

Os compostos de estanho, são bastante utilizados em fabricação de vidro, embalagem de alimentos, bebidas e aerossóis, como estabilizantes de plásticos (PVC), na pasta de dente, pigmento para tintas, é também encontrada no papel higiênico, esponjas, revestimento de cascos de embarcações e enlatados para evitar corrosões.

Em águas naturais o estanho pode estar presente nas formas de Sn(II) e Sn(IV) ou em forma orgânica como tributilestanho. Compostos orgânicos são mais tóxicos que os inorgânicos e o Sn(II) mais tóxico que Sn(IV) (SILVA et al., 2010). Mesmo em concentrações baixas o estanho pode ser prejudicial em humanos e animais, ele ocorre predominantemente nos estados de oxidações 2^+ e 4^+ , sendo o Sn(II) mais tóxico que o Sn(IV) (KIRCHENBAUR et al., 2018; BIATA et al., 2019).

2.1.13 Zinco

O zinco é considerado um elemento essencial para plantas e animais. É utilizado na metalúrgica, na constituição do latão e bronze, pra inibir a corrosão do aço e utilizado em pigmentos brancos de tintas e borrachas, por exemplo. Estas aplicações favorecem a poluição antrópicas nas águas. Quando ingerido e chega a uma concentração tóxica no organismo humano, os sintomas são vômitos, cólicas abdominais, febre e diarreias (GARLIPP, 2006).

Em ambientes aquáticos o Zn^{2+} se hidrolisa produzindo hidróxidos solúvel, diminuindo o pH da água. É um elemento que faz parte da estrutura e de processos catalíticos de algumas enzimas do metabolismo energético, além de ter uma boa participação no bom funcionamento do sistema digestivo e nervoso.

2.2 Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM)

Maceió, capital do estado de Alagoas, originou-se de um pequeno povoado de pescadores no porto de Jaraguá. Criada em 1673, ela vem sendo extremamente povoada desde a colonização, entre 1920 e 1940. Nesse período, algumas lagunas, rios, riachos e mangues foram aterrados para garantir a expansão populacional. Com isso, ganhou a maior densidade demográfica do estado e nela se encontra o maior comércio, com diversas indústrias e maior atividade econômica (ESPÍNDOLA, 1971).

O estado de Alagoas é caracterizado pela abundância de ecossistemas aquáticos costeiros. Dentro de diversos ambientes existentes, destaca-se a Lagoa Mundaú e Manguaba, que se interligam formando o Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM) (Figura 3). Esse ambiente é considerado um dos mais importantes estuários do Brasil, devido aos aspectos ecológicos, socioeconômicos e culturais. Está localizado entre as latitudes 9°35'(S) e 9°47'(S) e longitudes 35°44'(W) e 35°58'(W), no CELMM. A Lagoa Mundaú possui 27 km² e a Lagoa Manguaba 42 km² e é um ambiente classificado quente, com temperatura média de 24 °C (IBGE).

Figura 3. Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM).



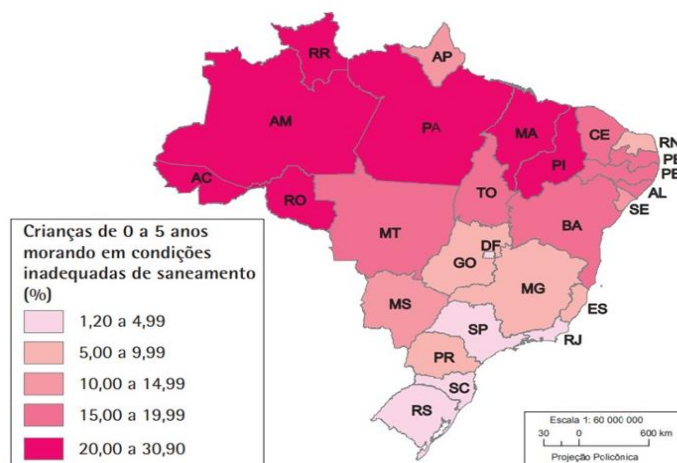
¹Lagoa Mundaú e ²Lagoa Manguaba. Fonte: Junior et al. 2017.

A Lagoa Mundaú está localizada ao oeste de Maceió, banhando alguns bairros como Fernão Velho, Bebedouro, Pontal da Barra, Vergel do Lago, Cambona e Bom Parto, além de ter as seguintes cidades no seu entorno: Coqueiro Seco, Santa Luzia do Norte, Marechal Deodoro e Pilar, além de uma indústria da Braskem (TAMANO et al., 2015). É considerada um estuário devido a ser um local de água costeira semifechado, com ligações ao oceano, possuidor de grande complexidade e vulnerabilidade por causa da influência do homem, podendo ser subdividido em três partes: (i) estuário inferior, com ligações diretas ao oceano; (ii) estuário médio, no qual podem ocorrer intensas misturas do mar com as águas fluviais; e (iii) estuário superior, caracterizado por águas doces, porém pode sofrer influência da maré (MIRANDA, CASTRO e KJERFVE, 2012).

É um ambiente muito produtivo, o qual serve como fonte de renda e alimentação para diversos pescadores locais e suas respectivas famílias, por meio da venda de bivalves, como por exemplo *Mytella charruana*, *P. schimitti*, *Cynoscion sp.* e *Centropomus sp.* Esses bivalves servem também como fonte de alimentação, ganhando destaque o sururu (*M. charruana*), pois encontra-se em maior volume na lagoa, seguido de camarão de água doce e salgada (MARQUES, 1993).

Nos últimos anos, a Lagoa Mundaú (Maceió-AL) vem sofrendo grandes impactos ambientais, devido a diversas práticas antrópicas. Segundo o IBGE (2010), Alagoas, em comparação com os demais estados brasileiros, é um dos estados que mais possuem crianças morando em casas sem saneamento básico (Figura 4) e uma capital que tem 52,9% da população sem saneamento. Além disso, têm lixo domésticos, lançamento de efluentes industriais e urbanização desordenada.

Figura 4. Condições do saneamento básico entre os estados brasileiros.



Fonte: IBGE.

Ao longo da lagoa, é comum encontrar diversos pontos de descarte de esgotos domésticos, casas sem saneamento básico, criatórios de animais, entulhos e cascas de moluscos, com isso a lagoa possui um alto potencial poluidor e podendo ser gerador de diversas doenças.

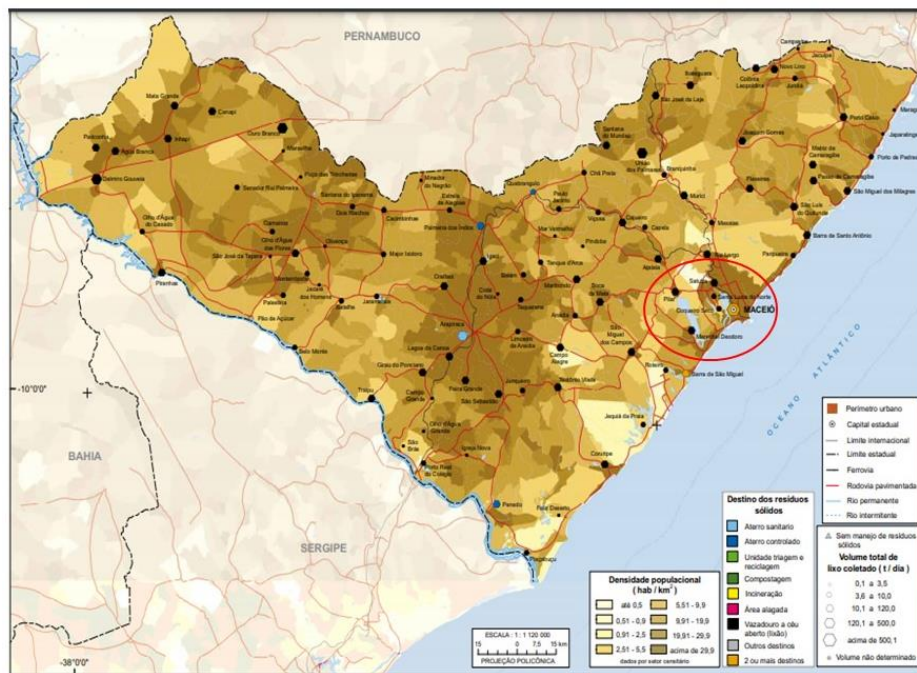
Nas margens da Lagoa Mundaú, existem e/ou existiam os seguintes veículos de contaminação ambiental: matadouros de animais, indústrias sucroalcooleiras, polo cloroquímico, fabricação de adubos, fertilizantes, fabricação de cerâmica, PVC (policloreto de vinila) e pontos de vazadouro a céu aberto, os lixões que existiam até 2010, como pode ser visto na Figura 5 e 6. Esse processo de contaminação chega a afetar cerca de 260 mil pessoas que moram no seu entorno e cinco mil que dependem diretamente da lagoa para sobreviver, tendo em vista que são pescadores locais (SILVA; SOUSA, 2008).

Figura 5. Alguns pontos localizados ao redor da lagoa: (a) assoreamento com conchas de bivalves, (b) entrada de esgoto doméstico, (c) moradia sem saneamento básico e (d) proximidade com indústrias.



Com os impactos ambientais gerados durante vários anos, não se consegue ter uma real ideia do impacto gerado neste ecossistema no decorrer do tempo. Com isso, existe a necessidade de estudos sistemáticos de monitoramento ambiental, para se entender o processo de mudança do estuário durante esse período de possíveis contaminações. Dessa forma, a Lagoa Mundaú necessita de estudo para avaliar as concentrações de elementos potencialmente tóxicos nas águas e nos alimentos que servem como fonte de alimentação e fonte de renda (moluscos bivalves) para toda a população que mora no seu entorno.

Figura 6. Manejo de resíduos sólidos do estado de Alagoas, localizando, por meio dos pontos pretos, vazadouros a céu aberto (lixão).



Fonte: IBGE, 2010.

2.3 Moluscos bivalves: (bio)indicadores da poluição ambiental

O descarte inadequado de esgotos em rios, lagos e no mar é uma das principais formas de contaminação da água e isso pode resultar em problemas aos seres humanos, ao utilizá-la para atividades domésticas e de higiene pessoal, assim como quando consomem alimentos provenientes desse sistema ambiental. Mesmo diante desse problema, o consumo de alimentos provindos da pesca aumentou durante os últimos anos. Nos locais que possuem estuários, a

busca por moluscos bivalves é sempre intensa, uma vez que eles representam uma importante fonte de alimentação, fazendo parte da cultura local (EVANGELISTA-BARRET, 2008).

Os moluscos bivalves pertencem ao *Filo Mollusca*, um grupo que possui também os cefalópodes (lulas e polvos). Os moluscos desenvolvem um exoesqueleto rígido em forma de concha com projeção longitudinal para se proteger de predadores e suportar a pressão hídrica, além disso possuem um tecido mole (SILVA et al. 2010). Os bivalves são organismos filtradores, uma vez que sua alimentação ocorre pela filtração da água e retenção de partículas em suspensões, além de se alimentar de detritos de matéria orgânica em decomposição presentes em sedimentos. Muitas espécies de moluscos são sedentárias. Por serem sésseis, podem apresentar uma boa distribuição dentro da área de pesca, são abundantes e de fácil coleta (LIMA, 2012). Esse conjunto de fatores contribui para que os moluscos bivalves sejam utilizados como (bio)indicadores da poluição ambiental, tornando-se um excelente instrumento para análise e verificações de contaminações por espécies potencialmente tóxicas.

Uma das principais vias de contaminação por elementos potencialmente tóxicos ocorre devido ao consumo de moluscos bivalves, porém a regulamentação a respeito da qualidade desse alimento ainda é incipiente e com isso existe apenas alguns elementos que possuem concentração máxima estabelecida pela Agência Nacional de Vigilância sanitária (ANVISA, 2013), conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Limite máximo de contaminantes inorgânicos em moluscos bivalves.

Elemento	Limite máximo (mg kg⁻¹)
Arsênio	1,00
Chumbo	1,50
Cádmio	2,00
Mercurio	0,50

Fonte: ANVISA.

Segundo o exposto e devido ao consumo de diversos tipos de moluscos, é notória a necessidade de estudos sistemáticos em relação a contaminantes inorgânicos nesse tipo de alimento, visto que esses podem indicar uma possível contaminação de uma determinada área a partir do (bio)monitoramento. A região do CELMM possui algumas espécies de moluscos bivalves amplamente consumidos pela população local e turistas como a *Mytella charruana*, *Anomalocardia Brasiliiana* e *Iphigenia brasiliiana*, que são conhecidas como sururu, maçunim e taioba, respectivamente. Nesse estudo, devido ao fato de ser o bivalve mais comercializado e

consumido, o sururu (*Mytella charruana*) foi o modelo selecionado para o biomonitoramento (LIMA, 2012).

2.4 Uso do sururu (*Mytella charruana*) como (bio)indicador de poluição da Lagoa Mundaú (Maceió – AL)

Com as limitações de monitoramento ambiental, utilizando como amostra a água, devido ao fato dela apresentar baixa concentração dos contaminantes e muitas vezes serem de difíceis quantificações, aumentou-se o uso de (bio)indicadores como forma de monitorar elementos tóxicos em ambientes aquáticos, uma vez que eles acumulam os elementos e se tornam de fácil determinação.

O sururu é também conhecido como mexilhão de estuário, sendo intensamente explorado nas regiões de estuário, mares contendo baías, lagoas e lagoas. Possui uma grande importância biológica e econômica. As principais características para o sururu servir de estudo são: alta resistência a concentrações elevadas de poluentes; são sésseis, abundantes e com isso facilita a amostragem em diversos pontos de uma região a ser analisada; possuem um tempo de vida relativamente longo, podendo fazer estudos de um ano ou mais; fácil coleta; se alimentam por meio de filtração; alta tolerância à disponibilidade de oxigênio e pH e como possui valor comercial, seu estudo é de interesse para a saúde pública e para comércio local (BRITO, 2010).

O sururu também possui uma grande importância na alimentação humana, sendo fonte de nutrientes essenciais, além disso constitui fonte de proteína e de vitaminas A e D. Na Lagoa Mundaú, é um dos alimentos mais coletados para consumo próprio e como fonte de renda, sendo vendido em todo comércio da região. Com isso, além de verificar seu conteúdo nutricional, visto que muitas pessoas se alimentam de sururu, é também de fundamental importância a quantificação de elementos potencialmente tóxicos, tendo em vista que a localidade de onde é pescado passa por períodos de intensas atividades antrópicas.

2.5 Mercúrio e selênio no organismo

Uma das principais vias de ingestão de Hg é por meio do consumo alimentos marinhos. No organismo quando ingerido, cerca de 95% do seu teor total é absorvido entrando facilmente na corrente sanguínea. Já presente no sangue, cerca de 90% do MeHg no organismo está associado a hemoglobina contida nas hemácias, enquanto no plasma está mais presente o Hg na sua forma inorgânica (LANNACCONE, 2001). Seu efeito tóxico ocorre devido a possibilidade de o

MeHg realizar ligações com o aminoácido cisteína, formando uma estrutura mimetizada do aminoácido metionina (BRIDGES e ZALUPUS, 2005). Já o Hg inorgânico faz ligações com duas moléculas de cisteína, formando uma molécula com estrutura parecida a da cistina (ZALUPUS, 2000).

Existe diversos meios de encontrar Hg, este pode entrar na cadeia trófica e sofrer biomagnificação de um nível trófico para outro superior. Para verificar a exposição recente de Hg inorgânico, é utilizado a urina para ser analisada, esta tem como característica de ser um biomarcador (JARUP, 2003). A meia-vida do Hg é curta no organismo, sendo de 2 a 4 dias e cerca de 90% do Hg é eliminado pela urina, o que a torna a principal matriz biológica na investigação da exposição de Hg (MAHAFFEY, 2005).

Por outro lado, um elemento que no organismo apresenta-se como sendo essencial é o selênio, fazendo parte da estrutura de diversas enzimas. No corpo humano está presente como selenocisteína (SeCis), selenometionina (SeMet), ligada a várias proteínas. A presença de selênio gera aspectos positivos relacionado as enzimas antioxidantes como por exemplo: a selenoproteína, segundo Campos (2001) está em abundancia no plasma e estudos realizados identificaram que ela desempenha um efeito protetor contra ações negativas do mercúrio, uma vez que quando presente na forma reduzida de selênio (-SeH) pode formar complexos estáveis com mercúrio (Hg-Se-Selenoproteína), e assim, diminuindo a biodisponibilidade do Hg no organismo; e a glutathione peroxidase, está presente no plasma e nas células prevenindo o organismo contra ações de radicais livres (FIORI et al., 2018).

3. JUSTIFICATIVA

A lagoa Mundaú, localizada no complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguada (CELMM) em Alagoas, a qual abrange cerca de 23 Km² e 2 a 7 metros de profundidade, é caracterizada por possuir água salobra, tendo em vista que sofre influência com água do rio e do mar. Segundo Lima (2005), uma das suas importâncias é decorrente de que cerca de 2/3 dos peixes comercializados iniciam suas vidas nos estuários. Por outro lado, a lagoa é muito vulnerável à intensa atividade antrópica, como elevada ocupação populacional, indústrias e atividade sucroalcooleira. Todas essas atividades são potenciais fontes de contaminação desse manancial, o qual possui relevante importância sócio-econômico-cultural.

Os resíduos domésticos e industriais sem nenhum tratamento prévio jogados nos rios, lagoas, mares, entre outros locais, vêm sendo associadas as contaminações por espécies potencialmente tóxicas nas últimas décadas. Esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar.

A determinação de metais e ametais em diferentes amostras é bastante estudada devido a sua toxicidade aos seres humanos, quando estes elementos se encontram em concentrações acima do permitido. Neste trabalho, será realizada a determinação total e especificação de alguns elementos em amostras de água, moluscos bivalves (sururu), sangue e urina dos pescadores locais da lagoa Mundaú. Vale salientar que não existe ainda trabalhos publicados a respeito das concentrações dessas espécies inorgânicas e orgânicas da forma abordada no presente trabalho.

4. HIPÓTESE DO TRABALHO

A contaminação por elementos potencialmente tóxicos pode agravar em acúmulo destes no organismo humano, afetando diversos órgãos e o sistema nervoso central. Tendo em vista a possível contaminação da Lagoa Mundaú, devido a intensas atividades antrópicas registradas em seu entorno, é possível que esses aspectos negativos estejam refletindo na saúde daqueles que possuem um maior contato com a mesma.

5. CONTRIBUIÇÕES PARA SOCIEDADE

A cadeia produtiva do sururu é responsável pelo sustento de mais de 1500 famílias. O trabalho é iniciado antes do nascer do sol e realizado por adultos e até crianças, de forma precária, sem equipamentos de proteção e ajuda governamental. Muitos não sabem o risco que correm, e esse trabalho tem o intuito de levar as possíveis consequências a essa parte da população, além de deixar um alerta para sociedade informando a necessidade de políticas públicas satisfatório nesse ambiente.

6. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

6.1 Objetivo geral

Avaliação dos níveis de elementos potencialmente tóxicos em amostras de água e sururu da lagoa Mundaú (Maceió - AL), sangue e urina dos pescadores da região visando avaliar a contaminação ambiental e os riscos à saúde humana.

6.2 Objetivos específicos

- (1) Avaliar sistematicamente a concentração total de 18 elementos químicos (Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Se, V e Zn) e parâmetros ambientais em amostras de água da lagoa Mundaú (Maceió - AL);
- (2) Realizar uma avaliação estatística dos dados obtidos (concentração dos elementos potencialmente tóxicos) em função de cada campanha de amostragem com os diferentes pontos e parâmetros ambientais avaliados;
- (3) Monitorar a concentração total de mercúrio em amostras de sururu (*Mytella Charruana*) provenientes da lagoa Mundaú (Maceió - AL);
- (4) Avaliar a concentração total de mercúrio e selênio em amostras de sangue e urina de pescadores, cuja atividade de pesca ocorre majoritariamente na lagoa Mundaú (Maceió - AL) e comparar estatisticamente com grupo controle;
- (5) Avaliar o potencial nível de contaminação da lagoa Mundaú (Maceió - AL) e os possíveis riscos da exposição ao ambiente quanto a saúde humana.

7 EXPERIMENTAL

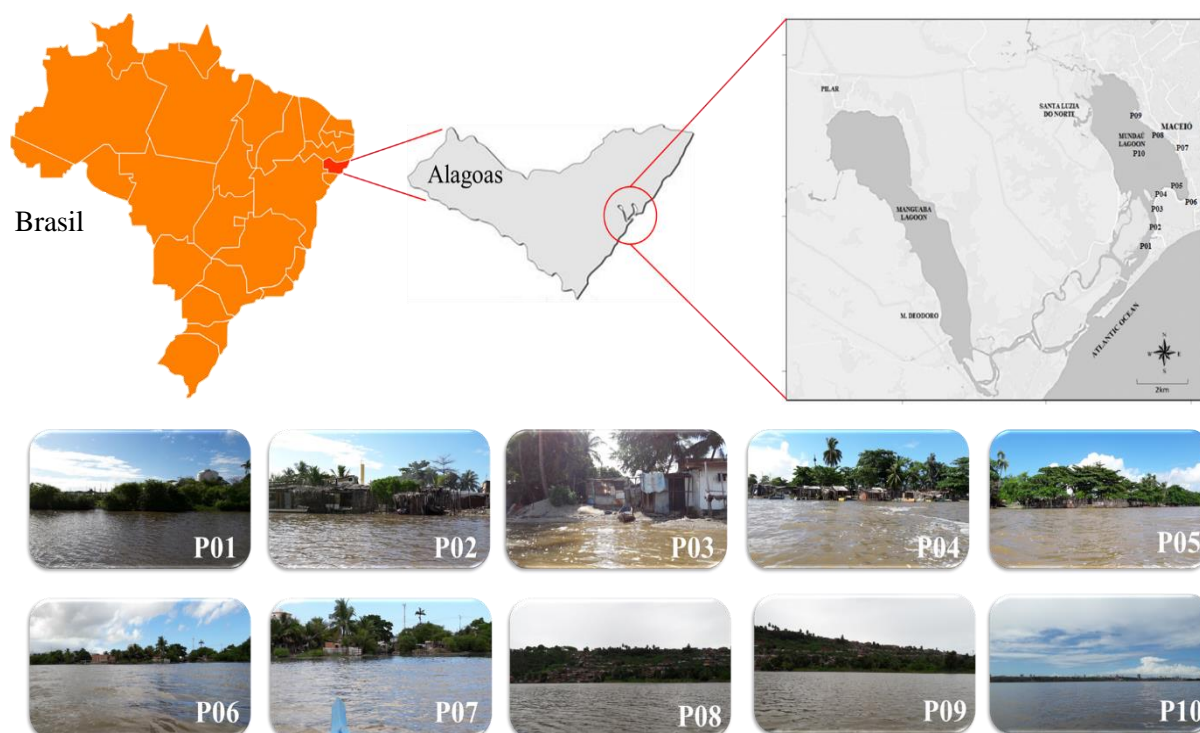
7.1 Área de estudo e amostras águas e molusco bivalve (*Mytella charruana*)

O local do foco deste estudo foi o Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) (Figura 7), referente a região do município de Maceió (Alagoas, Brasil). De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, resolução nº 357/2005), o tipo de água deste estuário é salobra (classe 1), utilizada pela população na recreação, aquicultura, atividade de pesca, criação de animais e na agricultura (CONAMA, 2005).

O CELMM apresenta temperatura média de 25°C, contudo, não há uma estação chuvosa definida, embora uma variação acentuada na precipitação tenha sido registrada durante o período de amostragem. Neste trabalho, foram realizadas sete campanhas de amostragem durante o período de junho de 2017 a abril 2019 para amostras água superficial (até 30 cm de profundidade) em 10 locais diferentes ($n = 70$ amostras) considerando critérios de amostragem: proximidade de indústrias, elevada/baixa ocupação populacional, locais de pesca do sururu e emissários de liberação de esgoto. As amostras de água (cerca de 500 mL) após coleta foram armazenadas em frascos de vidro âmbar e de polietileno acidificadas com HNO₃ (2,5% v/v), filtradas com membrana de celulose (0,45 µm) e mantidas sob refrigeração a 4°C até análise.

A amostragem do *Mytella charruana* ocorreu em apenas quatro campanhas de amostragem (abril de 2018 a abril de 2019), devido a intensas chuvas que ocorreram em 2017, inviabilizando a obtenção do molusco. As amostras após coleta, foram lavadas, retirada o tecido mole e liofilizadas (Terroni LS300, São Carlos, Brasil), em seguida, foram trituradas em moinho de facas e digeridas utilizando forno de micro-ondas em sistema fechado.

Figura 7. Pontos de amostragem (água e bivalve) na lagoa Mundaú (Alagoas, AL) entre 2017 e 2019.



P: ponto de coleta. Fonte: dos Santos et al. 2021.

7.2 Reagentes e soluções

Os reagentes: ácido clorídrico, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, borohidreto de sódio, hidróxido de sódio, cloreto de estanho, brometo de potássio, bromato de potássio, iodeto de potássio, ácido ascórbico, biftalato de potássio, fenolftaleína, nitrato de prata e tiocianato de potássio, foram todos de grau analítico adquiridos pela Merck (Alemanha), Sigma-Aldrich (USA) e Vetec (Brasil).

Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura obtida a partir do sistema de Gehaka (São Paulo, Brasil) com $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Todo material utilizado foi previamente lavado com HNO_3 10% (v/v) e em seguida, com água ultrapura, antes do uso.

A solução redutora de NaBH_4 0,7% (m/v) foi preparada pela solubilização direta de 3,50 g do agente redutor com 2 g de NaOH em 500 mL de água ultrapura. Para o preparo da solução de SnCl_2 2% (m/v) se utilizou 10 g do sal em HCl 0,5 M para 500 mL.

As soluções de KBr (200 mM), KBrO_3 (33 mM), KI (50% m/v) e ácido ascórbico 12% (m/v) foram preparadas pela pesagem direta dos sais e solubilizadas em água ultrapura. Todas

as soluções foram preparadas diariamente antes das análises. A solução de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) foi preparada em água ultrapura, solubilizando 0,60 g em 5,0 mL de água, diariamente.

A solução feita com iodeto de potássio e ácido ascórbico, foi preparada solubilizando 10,0 g de iodeto de potássio e 2,0 g de ácido ascórbico, diluindo em 10,0 mL de água. A preparação era realizada diariamente.

As curvas analíticas foram preparadas diariamente utilizando soluções padrão ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, São Paulo, Brasil) de cada elemento químico a partir de diluições intermediárias.

Para determinação de cloreto das amostras de água, foi aplicado o método de Mohn o qual baseou em titular o nitrato de prata $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com cloreto de sódio, usando solução de cromato de potássio como indicador. Os íons cloreto das amostras de água ($n=3$) foram titulados com solução padronizada de AgNO_3 com K_2CrO_4 como indicador.

7.3 Amostragem de água

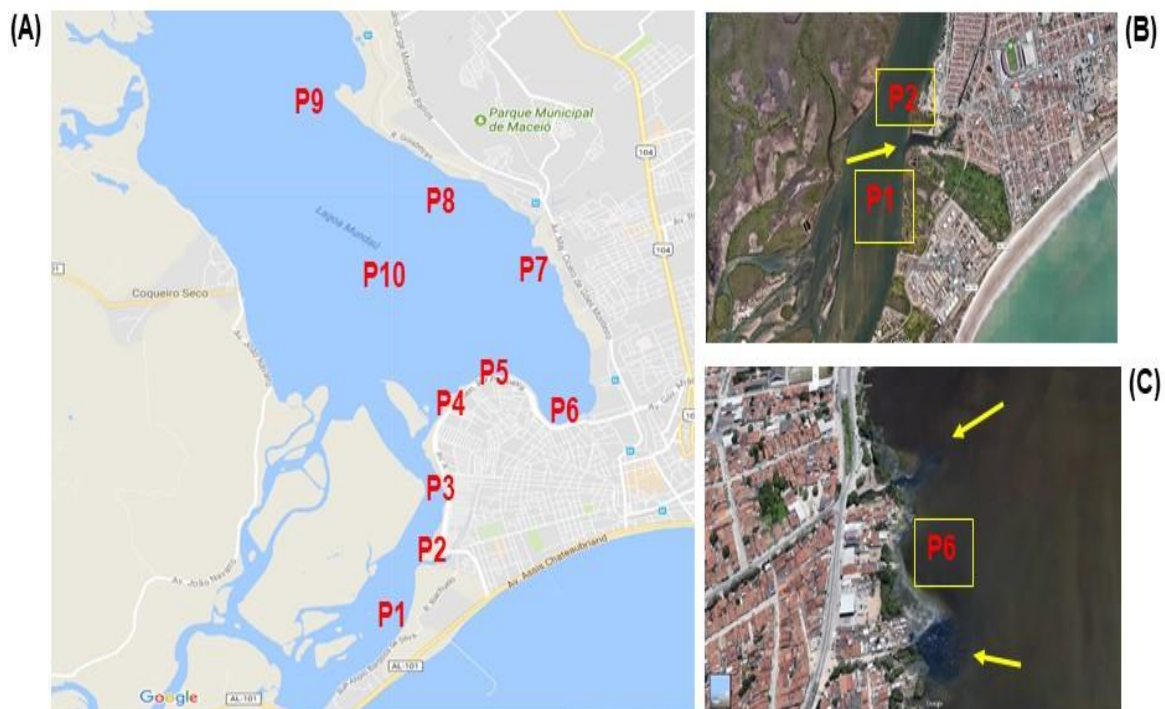
As amostras de água superficial (até 20 cm de profundidade) foram coletadas na Lagoa Mundaú (CELMM), na cidade de Maceió – AL, sendo realizadas sete coletas de dez pontos fixos ($n = 70$) de amostragens (Figura 8) no período de quase dois anos (junho/2017 a abril/2019), conforme os critérios estabelecidos: proximidade ao polo cloroquímico, elevada/baixa ocupação populacional, locais de pesca do sururu e emissários de liberação de esgoto. As coordenadas dos pontos (P) de amostragem são discriminadas na Tabela 2, as quais foram obtidas por meio do uso de um Sistema de Posicionamento Global (GPS).

As amostras de água coletadas foram classificadas como salobra de classe 1, segundo a legislação do CONAMA. As águas salobras, são o resultado entre a mistura de água doce com água salgada. As águas dos estuários têm essa classificação devido sua ligação direta com o mar, a mistura de água doce com salgada deixa o ambiente altamente produtivo contendo altas concentrações de nutrientes e diversidade biológica (BRITO, 2012).

Para quantificação de Hg e Sb as amostras foram coletadas em frascos de vidro (100 mL), com intuito de evitar possíveis contaminações, visto que na fabricação de frascos de plástico é adicionado composto de Sb na resina da garrafa e para evitar também a adsorção de Hg em frascos plásticos. Para os demais elementos as coletas foram realizadas em frascos de polietileno (200 mL) (SHOTYK, KRACHLER e CHEN, 2006). Em todos os sistemas se adicionou HNO_3 concentrado, e após a amostragem da água a concentração final era de aproximadamente 2,5% (v/v). Na Tabela 3, encontram-se os horários, pH e as tábuas de marés

referentes ao momento em que foram realizadas as amostragens de água da Lagoa Mundaú (AL) para as coletas realizadas.

Figura 8. Mapa da Lagoa Mundaú contendo pontos de amostragem. (A) Mapa geral dos pontos de amostragem das coletas de água superficial da lagoa Mundaú (Maceió – AL), (B) Ponto um e dois próximos ao descarte de esgotos domésticos e grande acúmulo de lixo domésticos entre os pontos e (C) Ponto seis localizado entre duas saídas de esgotos domésticos.



Fonte: Google, 2018.

Tabela 2. Coordenadas cartesianas dos pontos de amostragem de água e sururu.

Pontos de coleta (designação popular)	Coordenadas		IPp
	Latitude – S	Longitude – W	
P01 – Braskem	09° 66' 35,10''	35° 76' 58,76''	2478
P02 – Papodromo	09° 67' 28,67''	35° 76' 77,49''	12478
P03 – Campo do Botinha	09° 66' 35,10''	35° 76' 58,76''	25303
P04 – Ponto do lixo	09° 65' 49,71''	35° 76' 60,27''	21796
P05 – Campo do Cosme	09° 64' 84,93''	35° 75' 92,30''	31538
P06 – Levada (esgoto)	09° 65' 40,89''	35° 74' 93,04''	10882
P07 – Mutange	09° 64' 66,40''	35° 75' 01,39''	12841

P08 – Chã de bebedouro	09° 62' 67,25''	35° 75' 93,34''	2632
P09 – Final do bebedouro	09° 60' 94,69''	35° 77' 96,55''	2103
P10 – Meio da lagoa Mundaú	09° 63' 37,75''	35° 77' 07,10''	-

P = ponto; IPp: Índice de população (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2010).

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 3. Condições de amostragem de água e bivalves da lagoa Mundaú (Maceió, AL) de 2017 a 2019.

Ponto (P)	Amostragem 1		Amostragem 2		Amostragem 3		Amostragem 4		Amostragem 5		Amostragem 6		Amostragem 7	
	(A1)		(A2)		(A3)		(A4)		(A5)		(A6)		(A7)	
	(Jun 2017)		(Set 2017)		(Dez 2017)		(Abr 2018)		(Set 2018)		(Dez 2018)		(Abr 2019)	
	Hora	pH	Hora	pH	Hora	pH	Hora	pH	Hora	pH	Hora	pH	Hor	pH
P01	08:32	7,80	08:45	9,14	08:37	8,46	08:55	7,35	08:50	8,38	09:03	7,72	09:00	6,72
P02	08:46	7,67	09:00	8,95	08:50	8,61	09:06	7,49	09:05	8,27	09:14	7,64	09:16	6,81
P03	08:58	7,63	09:12	8,42	09:00	8,66	09:28	7,21	09:27	8,33	09:27	7,73	09:32	6,72
P04	09:15	7,59	09:22	8,49	09:10	8,37	09:42	7,18	09:48	8,55	09:42	8,27	09:45	7,05
P05	09:26	7,40	09:33	8,48	09:30	8,50	10:04	7,91	10:06	8,85	10:04	8,08	10:01	7,86
P06	09:48	7,17	09:45	8,46	09:45	8,28	10:15	7,56	10:30	8,85	10:18	8,54	10:15	7,35
P07	09:58	7,30	10:01	8,80	10:00	8,22	10:45	7,70	11:00	8,80	10:44	8,04	10:35	8,11
P08	10:10	7,10	10:16	7,77	10:15	7,98	11:15	7,68	11:31	8,83	11:04	8,11	10:58	8,18
P09	10:25	7,12	10:35	7,67	10:35	8,15	11:46	8,09	12:00	9,05	11:39	9,39	11:24	8,50
P10	10:45	7,34	10:56	8,67	10:53	9,11	12:10	7,84	12:24	8,89	12:04	8,67	11:46	8,37
Tábua	Baixa		Baixa		Baixa		Alta		Baixa		Baixa		Alta	
^aBivalve	a		a		a		Amostragem 1 (AS1)		Amostragem 2 (AS2)		Amostragem 3 (AS3)		Amostragem 4 (AS4)	
^bIP (mm)	462		106		25		308		30		48		107	

^aBivalve (*Mytella charruana*): a ausência de sururu; ^bIP: Índice pluviométrico (Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Alagoas, Brasil); P: Ponto de amostragem; AS: Amostragem de Sururu.

7.4 Amostragem de sururu

As amostragens foram realizadas entre 06/2017 a 12/2019. A primeira ocorreu no período de maior índice pluviométrico, aproximadamente a 462 mm, segundo o Instituto Nacional de Meteorologia. Devido a este fator, o sururu se tornou escasso nesse período em consequência do acúmulo de água doce no estuário, ocorrendo amostragem apenas nas quatro últimas coletas (04/2018 a 04/2019).

O bivalve foi coletado com apoio de um pescador local, inicialmente foi retirada a maior parte da lama em que se encontrava o bivalve (Figura 9A), acondicionado em sacos plásticos (tipo *ziploc*) e mantido a -20°C (*freezer*) até o processo de lavagem. Em seguida, foi retirado o tecido mole das conchas de aproximadamente 600 indivíduos (Figura 9B e 9C) e novamente, mantido sob congelamento. As condições ambientais e parâmetros de amostragem são descritos nas Tabelas 3.

Figura 9. Etapas associadas à amostragem de sururu da lagoa Mundaú (Maceió-AL): (A) Lavagem com a água do estuário para retirada do excesso de lama que se encontrava o molusco; (B) Concha fechada do molusco bivalve; (C) Tecido mole contido dentro das conchas.



Fonte: Autora, 2021.

A concentração total de Hg nas amostras do *Mytella charruana* foi determinada utilizando a técnica de CV AFS, conforme parâmetros já indicados (Tabela 2). O preparo da amostra do molusco foi realizado de acordo com procedimento descrito por Araújo et al. (2002) utilizando digestão por micro-ondas (Ethos One, Milestone, Sorilose, Itália) (Tabela 4) (ARAÚJO, et al, 2002). Por fim, a acidez residual dos digeridos foi determinada aplicando procedimento de titulação dos brancos digeridos para compatibilização da curva analítica.

Tabela 4. Programa e protocolo de digestão com aquecimento assistido por radiação micro-ondas aplicado as amostras de molusco bivalve (sururu).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
I	4	750	90
II	2	750	90
III	8	1000	180
IV (ventilação)	20	1000	180

Massa seca: 250 mg; 3,5 mL de HNO₃ 14,34 mol L⁻¹; 1,0 mL de H₂O₂ (oxidante auxiliar) e 3,5 mL de água ultrapura.

7.5 Amostras de sangue e urina

As amostras biológicas foram coletadas no grupo de associação de pescadores da Lagoa Mundaú que habita no Trapiche (Maceió-AL). Inicialmente foi aplicado para cada indivíduo um questionário epidemiológico, com perguntas a respeito do comportamento e exposição ao ambiente analisado, e então, foi assinado um termo de consentimento, conforme aprovação no Comitê de ética da UFAL (CAAE: 57998116.8.0000.5013).

As amostras de sangue foram coletadas a vácuo em tubos *olen* de 6,0 mL contendo EDTA K3, e livres de metais. No processo de obtenção das amostras foram utilizadas luvas látex, agulha, algodão e álcool 70 para assepsia, realizado pela equipe do Centro Universitário CESMAC coordenado pelos Prof. Raphael de Souza Pinto e Chiara Rachel Maciel Marinho. As amostras da primeira urina do dia, foram entregues por cada pescador e membro do grupo controle em tubos coletores apropriados. Em seguida, as amostras de sangue e urina foram identificadas e armazenadas a -20°C até análise.

7.6 Instrumentação e procedimento experimental

7.6.1 Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto / vapor frio

As concentrações de As, Se e Sb foram determinadas a partir das análises das amostras realizadas em um espectrômetro de fluorescência atômica com geração de hidrato – HG AFS (PS Analytical, modelo 10.055 Millennium Excalibur), sendo ajustado para cada quantificação por apenas uma troca de lâmpadas monoelementar, os fluxos dos reagentes utilizados como readutores e ácido pode ser visto na Tabela 2. O HG AFS tem como fonte de radiação lâmpada do tipo *boosted discharge* (BDHCL - *Boosted Discharge Hollow Cathode Lamps*). O

espectrômetro de fluorescência atômica encontra-se instalado na Central Analítica da Universidade Federal de Alagoas e os parâmetros instrumentais utilizados são descritos na Tabela 2.

Foi utilizado para medir a concentração do analito Hg, um espectrômetro de fluorescência atômica com vapor frio – CV AFS (PS Analytical, modelo 10.025 Millennium Merlin). A lâmpada utilizada como fonte de radiação, também é do tipo BDHCL. O fluxo do agente redutor, o ácido carreador e os demais dados instrumentais estão adicionados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros utilizados para análise por HG/CV AFS.

Parâmetros		Elementos			
		Hg	As	Se	Sb
Instrumentação	Tempo de atraso (<i>delay</i>), (s)	5	10	10	10
	Tempo de Análise (s)	40	30	15	15
	Tempo de memória (s)	40	40	20	40
	Ganho	100	100	100	10
	Comprimento de onda (nm)	253,7	194,7	196,0	217,6
Vazão	Fluxo do NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	-	5,0	5,0	5,0
	Fluxo do SnCl ₂ (mL min ⁻¹)	3,70	-	-	-
	Fluxo do HCl (mL min ⁻¹)	7,70	7,30	7,30	7,30

Fonte: Autora, 2021.

O procedimento consiste no bombeamento de uma solução redutora (NaBH₄ ou SnCl₂) concomitante à solução carreadora (HCl) e da amostra, solução padrão ou branco analítico, as quais são direcionadas a uma confluência para mistura das mesmas. Uma vez que ocorre a formação dos respectivos hidretos (ou vapor frio, no caso específico do Hg), as soluções são direcionadas ao separador gás-líquido. Neste sistema, os hidretos ou Hg⁰ são transportados por um fluxo contínuo de argônio até um sistema de secagem (retirada de vapor d'água), caracterizado por um sistema de tubos concêntricos, com fluxo de ar sintético seco. Os respectivos hidretos após este processo são carregados pelo gás inerte (argônio) até o atomizador, o qual, possui uma chama de difusão de ar-hidrogênio. O hidrogênio deste sistema é o obtido pela decomposição do NaBH₄ em meio ácido. Os átomos formados, são excitados com fonte de radiação de comprimento de onda específico, e ao retornarem ao estado fundamental, a emissão

de radiação é detectada. O sistema é controlado de forma independente por um mesmo computador contendo o software Millennium Excalibur e Melin, conectado também a um amostrador automático PSA 20.400.

Para determinar a concentração total de todos os elementos, inicialmente a água passou pelo processo de filtração (0,45 μm) fazendo com que pudéssemos obter apenas os teores dissolvidos dos elementos. Para determinação de Hg total, uma alíquota de 5,0 mL de amostra foi transferida para um balão volumétrico de 25,0 mL, adicionado 3,75 mL de HCl, 0,50 mL de uma mistura KBr-KBrO₃, 25 μL de ácido ascórbico, nesta ordem e posteriormente avolumado com água ultrapura. Para geração de vapor frio foi utilizado como agente redutor o SnCl₂ 2% (m/v) e como carreador das soluções no sistema de análise o HCl 5% (v/v), conforme é apresentado na Tabela 6 (CARNEADO, 2015).

Na determinação dos elementos As, Se e Sb, utilizou-se como agente redutor o NaBH₄ 0,7% (m/v) em 0,10 molL⁻¹ de NaOH e como carreador HCl. Para o Sb e As se adicionou 10,0 mL da amostra em balão volumétrico de 25,0 mL, seguido por 7,50 mL de HCl e 0,50 mL de KI - ácido ascórbico, respectivamente. Para quantificação de Se, foi transferido para um balão volumétrico, o volume de 10,0 mL da amostra e 7,50 mL de HCl, conforme é apresentado na Tabela 6. Por fim, todos os balões volumétricos foram avolumados com água ultrapura e posteriormente realizado o monitoramento do sinal analítico, usando-se como parâmetro a intensidade máxima de emissão de fluorescência atômica de cada elemento.

Tabela 6. Parâmetros para quantificação de Hg por CV AFS e As, Se e Sb por HG AFS.

Parâmetros	Elementos			
	Hg	As	Se	Sb
KBr-KBrO ₃ (mM)	200 / 33	-	-	-
Soluções C ₆ H ₈ O ₆ (% , m/v)	12	-	-	-
KI - C ₆ H ₈ O ₆ (% , m/v)	-	50 /12	-	50 /12
Ácido carreador (HCl % , v/v)	5	30	10	20

Fonte: Autora, 2021.

7.7 Análise dos elementos químicos em água

7.7.1 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A determinação dos elementos Al, Fe, Cu, Mn, Sn, Bi, Li, Mo, Ni, V e Zn em amostras de água, foi realizada em parceria com a Professora Dr^a. Clésia Nascentes da Universidade Federal de Minas Gerais, a qual nas instalações do laboratório que coordena possui um espectrômetro de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivamente acoplado da Agilent Technologies série 7700 (Tóquio, Japão). O ICP-MS é uma técnica multielementar de alta sensibilidade, possui um sistema de resfriamento no processo de introdução da amostra, garantindo melhor estabilidade, além disto, possui nebulizador *MicroMist* com câmara concêntrica PFA (Polifluoralcoxi), gerador de frequência, cones de níquel e analisador quadrupolo. Para análise das amostras utilizou-se um gás hélio com fluxo de 4,70 mL min⁻¹ e para tratamento de dados utilizou-se um software *MassHunter Workstation* (Agilent, Tóquio, Japão) (SILVA, 2018). As condições instrumentais utilizadas são descritas na Tabela 7.

As amostras são introduzidas por meio do sistema de nebulização, posteriormente atinge o plasma de argônio e então as espécies são convertidas a íons gasosos, sendo transferidas para o analisador, ocorrendo a separação pela razão m/z e posterior detecção. As concentrações totais dos elementos foram determinadas por ICP-MS, possuindo uma faixa linear das curvas analíticas foram de 1 a 100 µg L⁻¹ para os elementos preparadas em HNO₃ 1,0% (v/v) e solução de NaCl.

Tabela 7. Condições instrumentais utilizadas no ICP-MS para determinação de Al, Fe, Cu, Mn, Sn, Bi e Li nas amostras de água.

Parâmetros	Valor usado
Potência do plasma (W)	1550
Vazão do gás (argônio) nebulizador (mL min ⁻¹)	1,09
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)	0,1
Tempo de integração (s)	0,3
Elementos (isótopos quantificados)	²⁷ Al, ⁵⁶ Fe, ⁶³ Cu, ⁵⁵ Mn, ¹¹⁸ Sn, ²⁰⁹ Bi, ⁷ Li, ⁹⁸ Mo, ⁵⁸ Ni, ⁵¹ V e ⁶⁴ Zn

7.7.2 Cronopotenciometria de redissolução anódica

Os teores de chumbo, cádmio e zinco foram determinados utilizando a técnica de cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio Nernstiano na ausência de gradientes

(AGNES). As medidas voltamétricas foram controladas por um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III, acoplado com uma interface (IME 663 Metrohm), possuindo três eletrodos: 1. eletrodo de trabalho, filme fino de mercúrio depositado no eletrodo de carbono vítreo; 2. eletrodo auxiliar de carbono vítreo; 3. eletrodo de referência (Ag/AgCl) (JANOT et al., 2016).

As quantificações dos elementos foram obtidas em diferentes condições de potencial de meia onda (E_d), tempo de deposição (t_d), corrente do sistema (I): Pb(II) - $t_d = 240$ s e $E_d = -46$ V; Cd(II) - $t_d = 300$ s e $E_d = -0,655$ V; e Zn(II) - $t_d = 540$ s, $E_d = -1,1$ V, $I = 2 \mu\text{A}$. A rotação do eletrodo foi de 1000 rpm para todos os três elementos. As medidas foram realizadas adicionando-se 10,00 mL de cada solução em um copo de poliestireno, o qual, foi colocado na cela eletroquímica e acidificada com HNO_3 0,1 mol L^{-1} até $\text{pH} = 1,0$.

As concentrações totais de Pb, Cd e Zn foram determinadas por cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio Nernstiano na ausência de gradientes (AGNES) empregando um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III (IME 663 Metrohm). A concentração dos metais foi calculada a partir da relação entre o tempo de redissolução da AGNES e uma constante de proporcionalidade (h) a partir da regressão linear de cada curva analítica (JANOT et al., 2016).

7.7.3 Liofilizador

Foi utilizado o procedimento de liofilização das amostras de molusco bivalves, fazendo uso de um liofilizador (Terroni LS300, São Carlos, Brasil). Para tanto, 6,0 g de molusco bivalve de cada ponto de amostragem, foi colocado sobre uma estante porta-bandejas com campânula de acrílico transparente, submetido a baixas temperaturas. Posteriormente, as amostras ficam em alto-vácuo e aumenta a temperatura de forma moderada para ocorrer o processo de sublimação mais rápido. Todo procedimento foi realizado no período de 72 h.

7.8 Análise de sururu da Lagoa Mundaú (Maceió – AL) por CV/HG AFS

Aproximadamente 6,0 g das amostras foram liofilizadas por 72 h, utilizando liofilizador. Em seguida, as amostras foram homogeneizadas utilizando triturador de facas e armazenado em dessecador até o momento da digestão em sistema fechado assistido por micro-ondas, para posterior análise por HG/CV AFS. Para cada amostra foram transferidos 250 mg de massa seca de sururu, previamente pesada em balança analítica, para o frasco de digestão. Na sequência, se adicionou 3,5 mL de HNO_3 14,34 mol L^{-1} , 1,0 mL de H_2O_2 30% (v/v) (oxidante auxiliar) e 3,5 mL de água ultrapura. Os frascos de digestão foram então devidamente fechados, inseridos na cavidade do micro-ondas e o programa de digestão que foi aplicado (Tabela 4).

Após a realização das etapas mencionadas na Tabela 4, os frascos de digestão foram mantidos sob ventilação por 20 min para resfriamento, em seguida, os mesmos foram abertos e o volume dos digeridos foi ajustado para 20,0 mL com adição de água ultrapura.

7.9 Análise de sangue e urina

A uma alíquota de 1,0 mL de cada amostra de sangue foram adicionados 6,0 mL de HNO₃ 14,34 mol L⁻¹, 2,0 mL de H₂O₂ e 1,0 mL de água ultrapura em um frasco de digestão, o qual foi submetido ao protocolo descrito na Tabela 8 (AFRIDI, 2015). As amostras de urina (2,0 mL) foram transferidas para o frasco de digestão, sendo adicionado 4,0 mL de HNO₃ 14,34 mol L⁻¹, 2,0 mL de H₂O₂ e 1,0 mL de água ultrapura (AFRIDI, 2015). Posteriormente, para determinação de Hg, foi diluído um volume 5,0 mL da amostra (digerido), adicionado 0,50 mL de KBr - KBrO₃, 0,025 mL de ácido ascórbico, condicionado o meio para uma concentração de HNO₃ a 7,94 mol L⁻¹ e avolumado para 25,0 mL com água ultrapura no balão volumétrico. Para determinação de Se, também foi diluído 5,0 mL do digerido no balão volumétrico (25,0 mL), em uma solução com concentração final de HNO₃ a 7,94 mol L⁻¹.

Tabela 8. Protocolo de digestão com aquecimento assistido por radiação micro-ondas para as amostras de sangue e urina dos pescadores e grupo controle.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
I	10	900	180
II	5	900	180
III	15	900	180

7.10 Análise estatística dos dados

Todos os resultados foram expressos em termos de média ± sd (desvio padrão) para medidas em triplicata ($n = 3$). O teste t de *Student* simples a nível de 95% de confiança foi aplicado para validação dos métodos. Análise de correlação (Statistica 7) de Spearman para o intervalo de confiança a 95% ($p < 0.05$) foi empregada para avaliar a relação entre as variáveis após aplicação do teste de Shapiro-Wilk (avaliação da normalidade). Análise de componentes principais (PCA) foi realizada, afim de estabelecer as principais similaridades e diferenças entre as variáveis (concentração dos metais e ametais) com os pontos de amostragem na lagoa Mundaú, inserindo as variáveis nas linhas ($n_{linhas} = 10$) e as respostas como colunas ($n_{colunas} = 126$). Para tanto, os valores foram auto escalonados utilizando a diferença entre valor medido

para cada ponto e o valor médio geral, normalizado pelo desvio padrão global. Esta estratégia foi aplicada devido a diferença de magnitude das concentrações dos elementos.

7.11 Indicadores de contaminação ambiental

O Índice de Poluição da Água (WPI) (Popović et al., 2016), indicado para avaliar a qualidade da água foi calculado da seguinte forma:

$$WPI = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{T} \times \frac{1}{p} \quad (1)$$

Onde, A_i é a concentração obtida de cada elemento, T concentração máxima permitida pela legislação brasileira (resolução nº357 do CONAMA) e n o número de parâmetros medidos. Para $WPI \leq 0.3$ a água é considerada muito pura, $WPI = 0.3 - 1.0$ é pura, $WPI = 1.0 - 2.0$ é moderadamente poluída, $WPI = 2.0 - 4.0$ é poluída, $WPI = 4.0 - 6.0$ é impura e $WPI > 6.0$ a qualidade da água é fortemente impura (Armid et al., 2020)

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Validação do método

Adicionando os padrões analíticos contendo íons de arsênio, selênio, antimônio e mercúrio foi analisada individualmente na ausência e na presença de alguns possíveis interferentes ($\mu\text{g L}^{-1}$): Cd(II) (200), Pb(II) (2000), Zn(II) (2000), Mn(II) (200), Cu(II) (1000), Ni(II) (200), Al(III) (10000), Mo(VI) (1000), Fe(III) (2000) e Mg(II) (90000). As concentrações selecionadas foram fixadas em valores superiores de concentrações encontradas em análise a literatura. Cada sistema, foi analisado quanto ao protocolo otimizado ($n = 3$). Os resultados obtidos (Tabela 9) mostraram que os metais avaliados não afetam significativamente a determinação dos elementos de interesse pelo método proposto para determinação de As, Se, Sb e Hg por CV/HG AFS, indicando uma boa seletividade do procedimento. A sensibilidade não foi afetada na presença de diversos elementos, pois como pode ser visto na Tabela 9 não ocorreu modificações na linha do intervalo linear das curvas analíticas empregadas para o As, Se, Sb e Hg, quando adicionadas concentrações diferentes dos possíveis interferentes. Permanecendo com as mesmas linearidades, ou seja, os resultados obtidos estão diretamente proporcionais com as concentrações do analito adicionada na amostra sintética.

Tabela 9. Equação das curvas de calibrações envolvendo presença de possíveis interferes.

Elementos	Sem Interferentes	Com Interferentes
Mercúrio	$y = 1737,5x + 45,048$	$y = 1729,2x + 45,535$
Selênio	$y = 281,96x + 15,419$	$y = 282,1x + 15,484$
Arsênio	$y = 278,31x + 9,7006$	$y = 289,16x + 5,2844$
Antimônio	$y = 107,57x + 14,672$	$y = 110,05x + 11,558$

8.2 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) é a concentração do analito, que origina de um sinal diferente estatisticamente do sinal do branco, sendo possível confirmar a presença do analito na amostra, mas não possível quantificá-lo. Quanto menor as concentrações que podem ser detectadas, maior será a sensibilidade desse elemento frente ao equipamento utilizado (CV/HG AFS) (ANVISA, 2003). O LD é calculado conforme a equação (1) a partir da medida do sinal da solução do branco e do coeficiente angular da curva analítica.

$$LD = C_{branco} + \frac{3 \times sd_{branco}}{b} \quad \text{equação (1)}$$

$$LQ = C_{branco} + \frac{10 \times sd_{branco}}{b} \quad \text{equação (2)}$$

onde C_{branco} corresponde a concentração relativa ao média do branco, sd_{branco} corresponde ao desvio padrão do branco analítico ($n = 10$) e b a sensibilidade (inclinação da curva analítica).

O limite de quantificação (LQ) é a concentração de um analito que pode ser considerado o limite inferior do intervalo linear de uma reta de calibração (ANVISA, 2003), sendo calculado de acordo com a equação (2). Os valores de LQ e o LD calculados para os elementos analisados pelas diferentes técnicas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores dos limites de quantificação e limites de detecções dos elementos determinados pelas diferentes técnicas.

Elementos / isótopo	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Técnica
²⁷ Al	0,60	2,00	ICP-MS
As	0,008	0,030	HG AFS ¹
²⁰⁹ Bi	4,35	14,3	ICP-MS
Cd	0,050	2,0	Cronopotenciometria
⁵² Cr	0,15	0,50	ICP-MS
⁶³ Cu	0,16	0,53	ICP-MS
⁵⁶ Fe	2,30	7,66	ICP-MS
Hg	0,007	0,025	CV AFS
⁷ Li	0,30	1,00	ICP-MS
⁵⁵ Mn	0,18	0,60	ICP-MS
⁹⁸ Mo	0,03	0,10	ICP-MS
⁵⁸ Ni	0,28	0,93	ICP-MS
Pb	0,05	2,0	Cronopotenciometria
Sb	0,017	0,050	HG AFS
Se	0,013	0,050	HG AFS
¹¹⁸ Sn	0,20	0,67	ICP-MS
⁵¹ V	0,34	0,13	ICP-MS
Zn	1,00	3,00	Cronopotenciometria

Com os resultados obtidos, pode-se constatar que o nível de sensibilidade para detecções e quantificações é alto, visto que podem ser quantificados os analitos em concentrações baixas. No presente trabalho, por se tratar de amostras ambientais e biológicas, a zona de detecção e quantificação está em uma faixa aceitável, visto que nessas amostras as concentrações desses analitos possivelmente são baixas, tendo em vista que as concentrações máximas permitidas pelas legislações são superiores aos LQ obtidos.

8.3 Precisão

A concordância entre os valores obtidos por meio de diversas repetibilidade na quantificação de um dado analito e mesmo método analítico aplicado a amostra, é definido como precisão. Desta forma, faz-se necessário que todos os experimentos sejam realizados de forma padrão, caso ocorra diferenciações nas condições experimentais, acarretará em uma maior dispersão dos resultados e por consequência menor será à precisão.

A precisão, expressa em termos de desvio padrão relativo (RSD), é calculado pela razão entre o desvio padrão (sd) de uma série de medidas ($n \geq 10$) de soluções do analito em níveis de concentração diferentes, e a média destas medidas (X_c), expressa em percentagem, conforme a equação (3) (AOAC, 2012).

$$\text{RSD}\% = \frac{\text{sd}}{X_c} \times 100 \quad \text{equação (3)}$$

Nos métodos, a precisão foi expressa como a repetibilidade dos resultados obtidos (RSD%, $n = 10$), realizadas com concentrações estabelecida na Tabela 11. Segundo a Associação de Químicos Analíticos Oficiais - AOAC (2002), os valores de desvio padrão relativo ajuda na comparação de variabilidade dos resultados em concentrações diferentes e quando aumenta o RSD% com a diminuição da concentração do analito, aumenta-se os traços gerais do limite de utilidade do método (limite de medição confiável), o que está de acordo conforme os resultados apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Precisão em termos de desvio padrão relativos (%) dos analitos quantificados nas amostras de água da Lagoa Mundaú, expressos por meio da repetibilidade.

Elementos / isótopo	¹ RSD (%)	Técnica
²⁷ Al	1,15 - 8,47	ICP-MS
As	0,84 - 7,05	HG AFS ¹
²⁰⁹ Bi	4,11 - 14,7	ICP-MS
Cd	< 5	Cronopotenciometria
⁵² Cr	1,16 - 10,6	ICP-MS
⁶³ Cu	3,93-11,5	ICP-MS
⁵⁶ Fe	0,95 - 2,89	ICP-MS
Hg	1,26 - 6,07	CV AFS
⁷ Li	6,32 - 10,9	ICP-MS
⁵⁵ Mn	1,07 - 6,30	ICP-MS
⁹⁸ Mo	3,42 - 6,07	ICP-MS
⁵⁸ Ni	2,22 - 4,47	ICP-MS
Pb	< 5	Cronopotenciometria
Sb	1,47 - 5,45	HG AFS
Se	1,09 - 3,78	HG AFS
¹¹⁸ Sn	8,97 - 13,2	ICP-MS
⁵¹ V	3,46 - 5,50	ICP-MS
Zn	< 5	Cronopotenciometria

¹RSD ($n = 10$): usando 0,25 e 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (As, Hg, Sb e Se), 3,0 e 6,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cd, Pb e Zn), 2,0 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Sn e V); 10 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Bi e Mn), 20 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Al e Fe).

8.4 Exatidão do método

A exatidão é o grau de concordância entre o resultado obtido e o valor considerado como referência para um determinado analito mensurado em uma dada amostra (AOAC, 2002). Para avaliar a exatidão, existe algumas metodologias, como por exemplo, o uso de material de referência certificado, análise por dois ou mais métodos independentes, análise por diferentes laboratórios tecnicamente competentes, e por meio da adição de padrão. A adição e recuperação de analito, foi selecionada para este trabalho, aplicando em amostra de água estuarina da Lagoa Mundaú (CELMM), tendo em vista que é uma metodologia eficiente e de baixo custo.

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que o procedimento não foi afetado pela composição da matriz e pode ser aplicado satisfatoriamente para as determinações dos elementos mencionados em amostras de água de estuário, pois os resultados obtidos estão próximos dos valores considerados verdadeiros, certificando que a metodologia empregada não é afetada por efeito de matriz. É de suma importância a investigação do efeito de matriz na validação do método, visto que substâncias inerentes à matriz podem afetar a detecção dos analitos comprometendo a eficiência do método.

Tabela 12. Parâmetro analítico associados a diferentes técnicas e elementos / isótopos determinados em amostras de água (recuperação).

Elementos / isótopo	¹Recuperação (%)	Técnica
²⁷ Al	99 – 113	ICP-MS
As	93 – 100	HG AFS
²⁰⁹ Bi	92 – 115	ICP-MS
Cd	90 – 110	Cronopotenciometria
⁵² Cr	83 – 99	ICP-MS
⁶³ Cu	84 – 98	ICP-MS
⁵⁶ Fe	91 – 103	ICP-MS
Hg	85 – 97	CV AFS
⁷ Li	82 – 88	ICP-MS
⁵⁵ Mn	99 – 103	ICP-MS
⁹⁸ Mo	88 – 97	ICP-MS
⁵⁸ Ni	86 – 102	ICP-MS
Pb	90 – 110	Cronopotenciometria
Sb	93 – 97	HG AFS
Se	93 – 107	HG AFS
¹¹⁸ Sn	74 – 93	ICP-MS
⁵¹ V	86 – 98	ICP-MS
Zn	90 – 110	Cronopotenciometria

¹: usando 0,25 e 1,0 µg L⁻¹ (As, Hg, Sb e Se), 3,0 e 6,0 µg L⁻¹ (Cd, Pb e Zn), 2,0 e 10 µg L⁻¹ (Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Sn e V); 10 e 50 µg L⁻¹ (Bi e Mn), 20 e 100 µg L⁻¹ (Al e Fe).

8.5 Avaliação de elementos químicos em amostras de água da Lagoa Mundaú

Nas cinco campanhas diferentes de amostragens, a precipitação referente as chuvas médias acumuladas variaram entre 25 mm a 462 mm, conforme o Instituto Nacional de Meteorologia, estes dados podem ser vistos na Tabela 4. No mês de junho de 2017, destaca-se como um mês anômalo devido ao alto índice pluviométrico obtido, chegando a cerca de 462 mm, acarretando em grandes perdas econômicas aos pescadores locais.

As amostragens foram realizadas em dez pontos (Tabela 3) conforme os critérios estabelecidos: proximidade ao polo Cloroquímica, elevada/baixa ocupação populacional, locais de pesca do sururu e emissários de liberação de esgoto. Estes critérios foram selecionados para se ter uma real ideia de quais os impactos reais e o acompanhamento das alterações ambiental esse ambiente pode estar vindo sofrendo. Estes critérios foram selecionados buscando entender e acompanhar possíveis alterações químicas que podem estar acontecendo nesse ambiente.

Com o intuito de avaliar a qualidade ambiental, que pode estar se alterando devido às atividades antrópicas associadas na região, foram quantificadas nas amostras de água nos 10

pontos de amostragem localizadas no entorno do estuário, os seguintes elementos: Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Se, V e Zn. Um dos fatores naturais na variabilidade de concentrações dos elementos químicos obtidos nos ambientes aquáticos que possuem contato com o oceano, corresponde às tábuas de maré, pois, com o aumento de volume de água pode levar à diluição dos analitos presentes na água, além também do acúmulo de água doce proveniente de intensas chuvas, proximidade com pontos de descarte de esgotos e diferença na densidade populacional (MIRANDA, CASTRO e KJERFVE, 2012).

8.5.1 Avaliação do pH concentração de cloreto

O Potencial hidrogeniônico (pH) é uma das características que deve ser estudada dentro das variáveis ambientais, porque além de ser um padrão de potabilidade, pode possuir efeitos sobre o metabolismo e processos fisiológicos de peixes. Segundo a Resolução do CONAMA Nº 357/2005 a variação de pH para água salobra classe 1, pode ser entre 6,5 a 8,5. Ele é determinado pela concentração de íons H^+ em solução. A relação entre as concentrações de H^+ e OH^- direciona o quão o meio pode estar ácido ou básico. Em águas puras esses íons estão em equilíbrios deixando o meio neutro (SCHAFER, 1985).

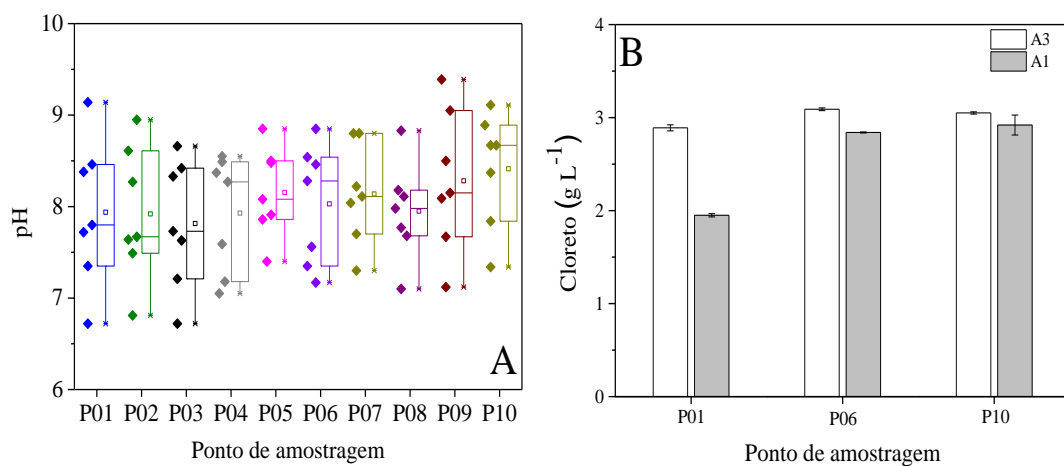
Nas amostras analisadas pode-se verificar variações de pH (Figura 10A) entre 6,72 (P01 - S7) e 9,39 (P09 - S6), sendo que cerca de 84% dos pontos de amostragens avaliados, o meio era básico; possivelmente devido à presença de íons como HCO_3^- / CO_3^{2-} , fosfatos e outros que atuam como bases fracas em meio aquoso (SCHAFER, 1985). Suas variações podem ser relacionadas à influência da comunicação oceano - água da chuva, fontes de poluição, como esgoto doméstico, que podem modificar a concentração de hidrogênio iônico do meio.

A concentração total de cloreto das amostras de água foi avaliada para compatibilizar as condições experimentais com as diferentes técnicas. Seis amostras foram avaliadas (P01, P06 e P10) em duas diferentes campanhas de amostragem (S1 e S3), considerando o índice pluviométrico e a proximidade do oceano. A concentração total de íons cloreto variou de 1,95 a 3,09 g L^{-1} (Figura 10B). Nos períodos de menor índice pluviométricos, ocorreu um menor fluxo de água doce, pois nesse período ocorre um acúmulo maior de água salgada, devido influências das marés. Por outro lado, em períodos mais chuvosos, o acúmulo de água doce é maior e as águas superficiais se tornam menos salinas (MONTES, et al. 2011).

Silva (2006), realizou estudo da qualidade físico-química de águas de estuário (Rio Grande do Norte), durante diferentes tábuas de maré e estações seca e chuvosa, verificando diferenças nos pH obtidos e seus valores mais significativos quando relacionados à variação da

sazonalidade. Um fator relevante segundo Solomons (1995), é que pequenas mudanças de pH nas águas podem acarretar aumento ou diminuição da concentração de metal em soluções. Garlipp (2006), em água estuarina obteve pH entre 7,99 e 8,16. Na Baía de Todos os Santos, foi quantificados alguns metais por Milazzo e colaboradores (2011) e neste ambiente, o pH médio em água salina de classe 1 foi 7,53.

Figura 10 (A) Variações do potencial hidrogeniônico (pH) e (B) concentração de cloretos totais nos diferentes pontos de amostragem.



Fonte: Autora, 2021.

8.6 Determinação de elementos potencialmente tóxico nas amostras de água

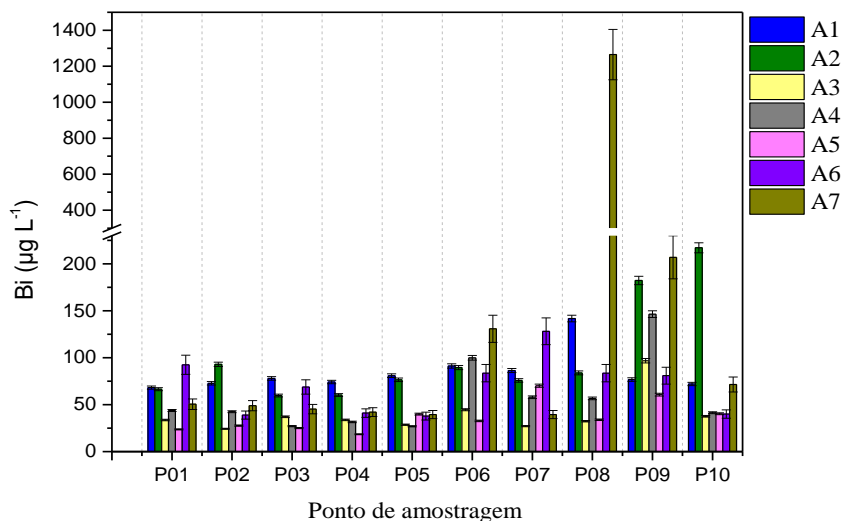
8.6.1 Elementos sem concentração máxima estabelecida pela legislação (CONAMA)

Para alguns elementos as concentrações máximas permitidas ainda não foram estabelecidas pela legislação nacional atual para o tipo de água analisada neste trabalho, como, por exemplo, para Bi, Mo, Sn e Sb. Desta forma, não sendo possível medir os impactos na saúde humana conforme as concentrações totais encontradas e as estabelecidas pelas legislações.

8.6.1.1 Bismuto

Nas amostras de água da lagoa Mundaú os valores de bismuto encontrado (Figura 11) variaram entre 18,41 e 1265,02 $\mu\text{g L}^{-1}$, tendo as maiores concentrações nas campanhas A1, A2, A4 e A7. Como o bismuto é um elemento que não é encontrado naturalmente em águas naturais, essas maiores concentrações encontradas em período de alto índice pluviométrico (106 – 462 mm) comparada com as demais campanhas podem ter sido provocados pelo carreamento de materiais contendo Bi presentes nas proximidades da lagoa, tendo em vista o acúmulo de lixos domésticos na região. Outro fator, é um possível aumento no volume de despejos de esgotos domésticos, pois segundo o IBGE na cidade de Maceió apenas 47,1% dos esgotos sanitários são adequados, sendo os demais descartes inadequados.

Figura 11. Concentrações de bismuto em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



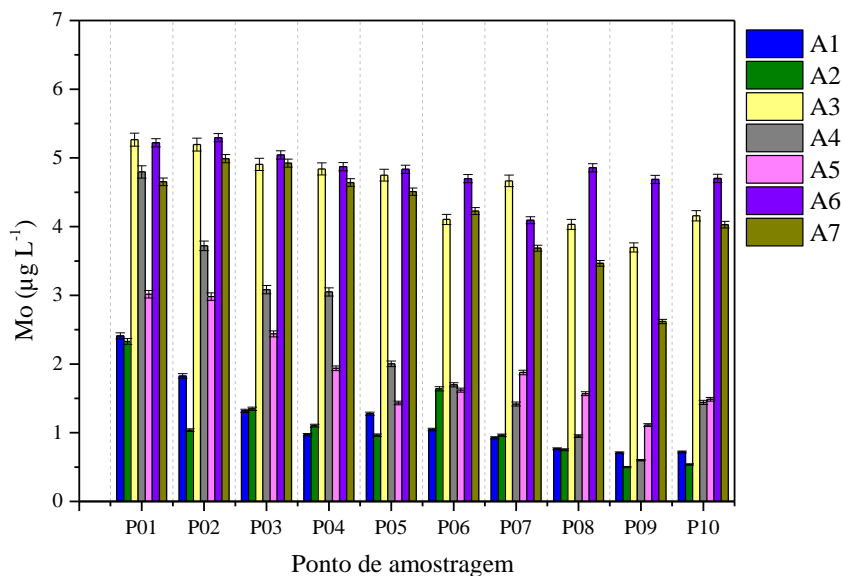
Fonte: Autora, 2021.

Com as concentrações de bismuto encontradas, não se pode inferir a respeito da toxicidade que pode provocar em seres humanos em contato com a lagoa Mundaú, tendo em vista que não há referência de concentrações permitidas nas legislações atuais. Comparando os dados obtidos com trabalhos já publicados na literatura, é possível perceber que estes valores podem ser considerados altos, além de ser de grande utilidade para verificar a contaminação ambiental. Yu et al. (2020) determinaram Bi em amostras de água de rios e lagos, que variaram entre 1,0 e 1,9 ng L⁻¹, Madrakian et al. (2003) e SNIGUR et al. (2018) não realizaram a determinação de Bi porque as concentrações se encontravam abaixo do limite de detecção, que foi de 0,3 ng L⁻¹.

8.6.1.2 Molibdênio

O Molibdênio foi encontrado nas amostras de água em concentrações (Figura 12) que variaram entre 0,50 e 5,29 µg L⁻¹, tendo as maiores concentrações nas campanhas A3, A6 e A7. Como o Mo é um elemento que é encontrado em suplementos alimentares, na tinta de brinquedos e produtos de limpeza, mas seu uso principal é no aumento da resistência e durabilidade de ligas a corrosão, naturalmente seu escoamento para a lagoa acaba se torna fácil (SNIGUR et al., 2018; HAYS et al., 2016). É um elemento essencial, mas quando ingerido em altas concentrações pode gerar insuficiência cardíaca e distúrbios gastroenterológicos. Comparando os dados adquiridos neste trabalho com o da literatura, onde segundo Santos et al. (2001) determinou Mo em águas salinas, obtendo valores de 7,0 a 8,4 µg L⁻¹, seus valores encontrados estão próximos das amostras de água deste trabalho.

Figura 12. Concentrações de molibdênio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).

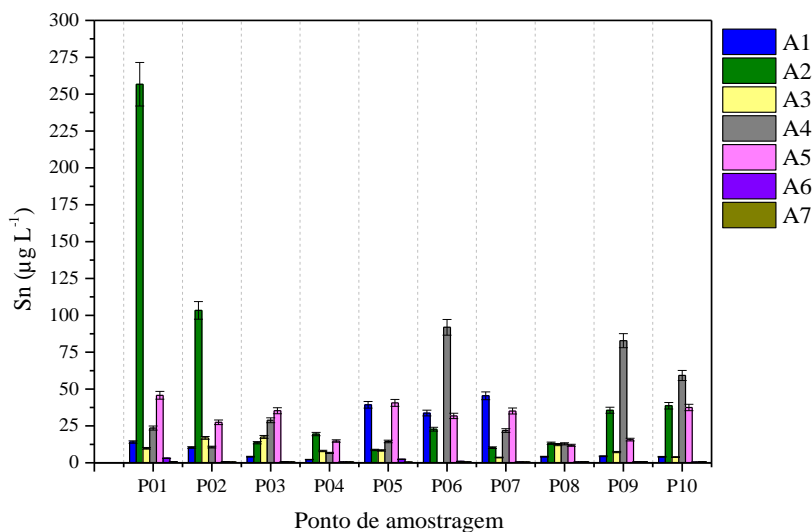


Fonte: Autora, 2021.

8.6.1.3 Estanho

Devido à vulnerabilidade da lagoa Mundaú no tocante à poluição, foi quantificado estanho total nessas águas obtendo concentrações (Figura 13) que variaram entre 0,44 e 256 $\mu\text{g L}^{-1}$. O Sb está presente em grande variedade de materiais utilizados pelo ser humano, porém, não está presente na Resolução N° 357/2005 do CONAMA, no entanto encontra-se na lista o composto orgânico tributilestanho possuindo concentração máxima permitida de 0,010 $\mu\text{g L}^{-1}$ em águas salobras. As águas apresentaram valores de pH no intervalo de 6,72 - 9,39. Segundo Sena (2017), em ambientes marinhos com pH próximo a 8 e salinidade a espécie predominante é hidróxido de tributilestanho e se torna mais biodisponível quando meio tem pH superior que 8.

Figura 13. Concentrações de estanho em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

Mantendo o tributestanho como valor referência, é observado que em todas as análises realizadas na lagoa Mundaú os valores de Sn encontrados estão acima do máximo permitido. Além de todos os materiais contendo estanho que são descartados inadequadamente, contribuindo diariamente para a elevação da concentração do Sn na água, existem as tubulações de cloreto de polivinila (PVC) que contêm Sn em sua composição e portanto podem ser fontes ambientais deste elemento já que são utilizadas nos sistemas de abastecimento de água, e as tintas anti-incrustantes dos barcos, que também contêm Sn (LAGERSTRÖM et al., 2017; HOCH, 2001). Biata et al. (2019) e Mortazavi & Farmany (2018) quantificaram Sn total de água de rio e engarrafada encontrando concentrações de 1,51 e 5,23 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, estas por sua vez, inferiores às relatadas no atual trabalho.

8.6.1.4 Antimônio

Em ambientes naturais o Sb é encontrado nas formas de Sb(III) e Sb(V), sua toxicidade é similar com os compostos de As, sendo o antimônio trivalente 10 vezes mais tóxico que o pentavalente. Quando presente no organismo humano, se acumula principalmente no fígado, rins e sangue. Uma maior quantidade no sangue está presente na forma de Sb(III) nos eritrócitos devido à sua afinidade e o Sb(V) estará livre no plasma sendo facilmente excretado (JOST, 2010).

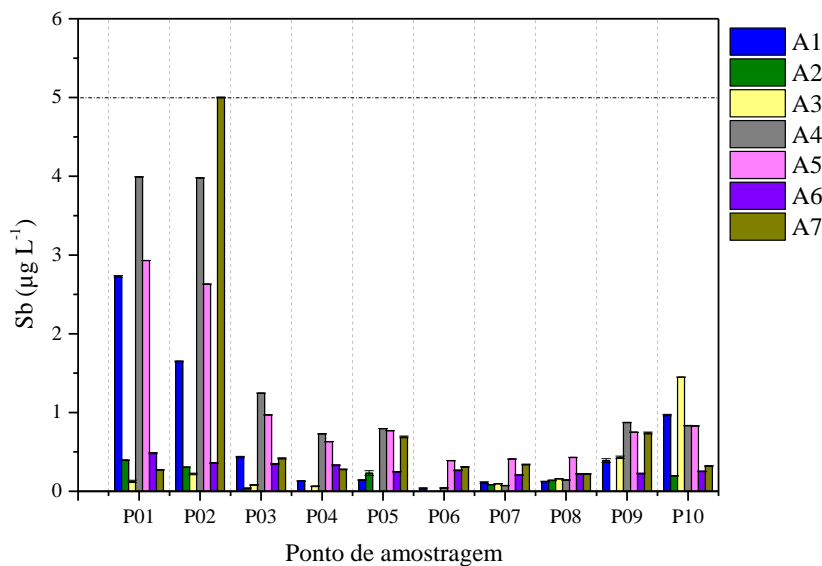
As interações do Sb com o meio em estudo e suas formas químicas, dependem fortemente do pH, por exemplo. Em sistemas ambientais é mais encontrado como pentavalente e trivalente. No ambiente em estudo, o pH está aproximadamente 8, fazendo com que eles sofram hidrólise ocorrendo então as formas Sb(OH)_3 e Sb(OH)_6^- (JOST, 2010).

Para quantificação do teor total de Sb, se fez necessário também, conforme apresentado para os resultados de As, a adição de iodeto de potássio, ácido ascórbico e ácido clorídrico com intuito de reduzir Sb^{5+} a Sb^{3+} , tendo em vista que sua redução (Sb^{5+}) com borohidreto de sódio é muito lenta, ao contrário do Sb^{3+} . Esse procedimento favorece a transformação de todas as espécies presentes em Sb^{3+} e posteriormente determinação total. As concentrações encontradas em quase toda totalidade das amostragens (cerca de 99%), deste trabalho, foram menores que o máximo estabelecido pelo CONAMA para água doce (classe 1), não tendo valor designado para água salobra, como pode ser visto na Figura 14.

Desta forma, com as análises obtidas constatou-se que as concentrações de Sb em águas superficiais não apresentam riscos à população no presente momento. Porém, o contínuo estudo desse ambiente se faz necessário devido de que no decorrer do tempo podem aumentar os processos de contaminação e essa concentração de Sb atual pode ultrapassar os valores máximos permitidos com facilidade. Além disto, deve-se criar um alerta de monitoramento desses elementos em moluscos bivalves consumidos pela população, visto que eles são bioacumuladores.

El-Sharjawy e Amin (2016) realizaram um estudo em diferentes tipos de água e encontraram concentrações de $2,66 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,88 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ em água do mar, rio e lagoa, respectivamente. Determinando em amostra de água do mar, Quentel e Filella (2002) pode encontrar concentrações de Sb variando entre $0,187 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,205 \mu\text{g L}^{-1}$. Por outro lado, Biata et al. (2019) e El-Sharjawy & Amin (2016) quantificaram Sb total em amostra de água naturais, onde obtiveram concentrações máximas de 4,70 a $22,1 \mu\text{g L}^{-1}$, reforçando a preocupação associada a este elemento.

Figura 14. Concentrações de antimônio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

8.6.2 Elementos com concentração acima do permitido pela legislação

Para os elementos Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn é possível verificar seus valores de referência por meio da Resolução N° 357/2005 do CONAMA. Suas concentrações foram encontradas acima do limite permitido pela legislação, indicando a possível ocorrência de contaminação. Suas concentrações variaram devido a variação do índice pluviométrico, tábua de maré, densidade populacional e lixiviação de contaminantes através do escoamento do sistema lagunar. Alguns elementos suas concentrações foram superiores a partir do ponto P07 sendo localizados no estuário superior que possui como característica possuir menor influência das tábua de maré, gerando menores diluições dos elementos (Miranda et al., 2002).

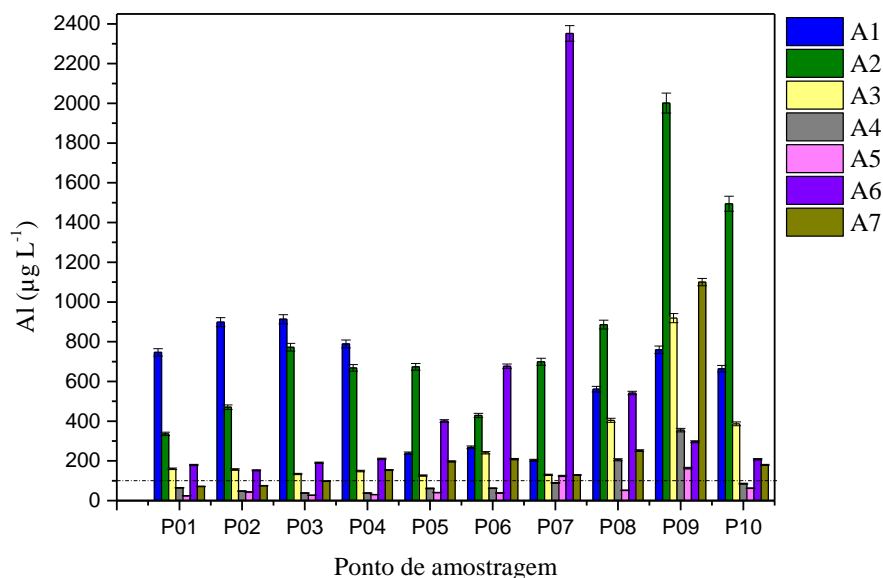
8.6.2.1 Alumínio

Geralmente são encontrados com hidróxidos, silicatos, fosfatos e sulfatos. A maioria dos sais sua solubilidade está relacionada com as variações de pH, em meio ácidos com $\text{pH} < 6,0$ e em meio alcalino com $\text{pH} > 8,0$ são solúveis (ROSALINO, 2011). Em água contendo pH entre 5,2 e 8,8 a espécie predominante é $\text{Al}(\text{OH})_3$ e acima de pH igual a 9 o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ predomina (HEALTH CANADA, 1998). Nas águas naturais ele é encontrado na forma complexada, pois

as substâncias húmicas presentes nas águas contêm grupos carboxilas e fenólicos com os quais o íon de alumínio interage (SILVA, 2000).

O alumínio foi encontrado nas amostras de água em concentrações (Figura 15) que variaram entre 24,4 e 2008 $\mu\text{g L}^{-1}$, tendo as maiores concentrações nas campanhas A1, A2, A6 e A7. Como o Al é um elemento que é encontrado em embalagens na indústria alimentícia, água, utensílios de cozinha e produtos farmacêuticos, além dos seus sais serem empregados no tratamento de água e como aditivo alimentar, desta forma, é de fácil acesso possuir algum conteúdo com presença de Al. Quando comparado estes dados com artigos da literatura, observa-se o quanto essas concentrações são superiores. Segundo Abdolmohammad-Zadeh e Rahimpour (2015) quantificaram Al em água de rio obtendo valor máximo de 33,18 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Panhwar et al. (2018) encontrou 10,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água subterrânea.

Figura 15. Concentrações de alumínio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



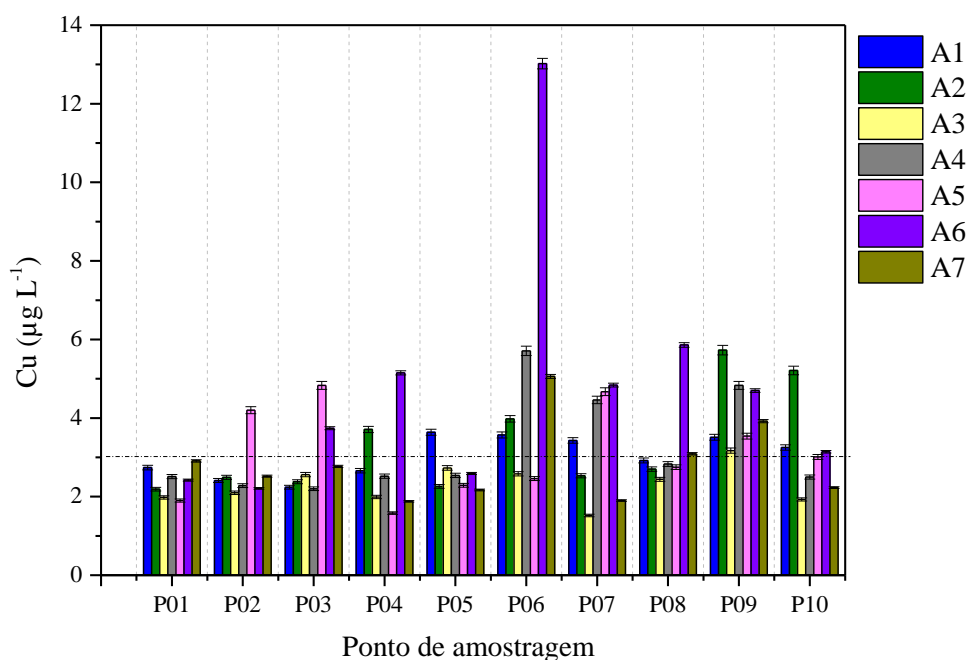
Fonte: Autora, 2021.

Essas elevadas concentrações de alumínio influenciam no ciclo de fósforo na água, o aumento da concentração de Al favorece a perda de diversas espécies de peixes e invertebrado (ROSALINO, 2011). Em humanos, concentrações excessivas desse elemento podem provocar desde alterações de memória, Alzheimer a riscos de câncer no pulmão e pâncreas (SILVA, 2000).

8.6.2.2 Cobre

As concentrações de Cu (Figura 16) variaram entre 1,88 e 13,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, estas variações podem estar relacionadas com a hidrodinâmica do estuário da lagoa Mundaú. Entre concentrações encontradas, cerca de 38,6% das amostras estão superiores a legislação do CONAMA, o maior valor obtido é de 2,5 vezes a mais que a Resolução N° 357/2005 do CONAMA permite.

Figura 16. Concentrações de cobre em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

O cobre é utilizado em diversas aplicações, como em eletrodos, ligas, manufaturas de fios e condutores, galvanoplastia, utensílios de cozinha, tubulações residenciais e para linhas de serviços, inseticidas, fungicidas, algicida e desinfetante, dentre outros (VAITSMAM, AFONSO e DUTRA, 2001). Com isto, devido as diversas formas de encontrar Cu, ocorre assim a facilidade de um aumento das suas concentrações no ambiente em estudo. Em ambientes naturais ele pode ser encontrado em água doce ou salgadas como Cu^{+2} , $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e em ambientes estuarinos. Em águas naturais a maior fração do cobre é encontrada na forma complexada e em menor como íon livre. Segundo Mohammad et al. (2014) e Bernalte et al.

(2020) determinaram Cu em águas de rios e obtiveram concentrações entre 7,90 e 12,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, os quais são próximo ao presente trabalho desenvolvido.

8.6.2.3 Ferro

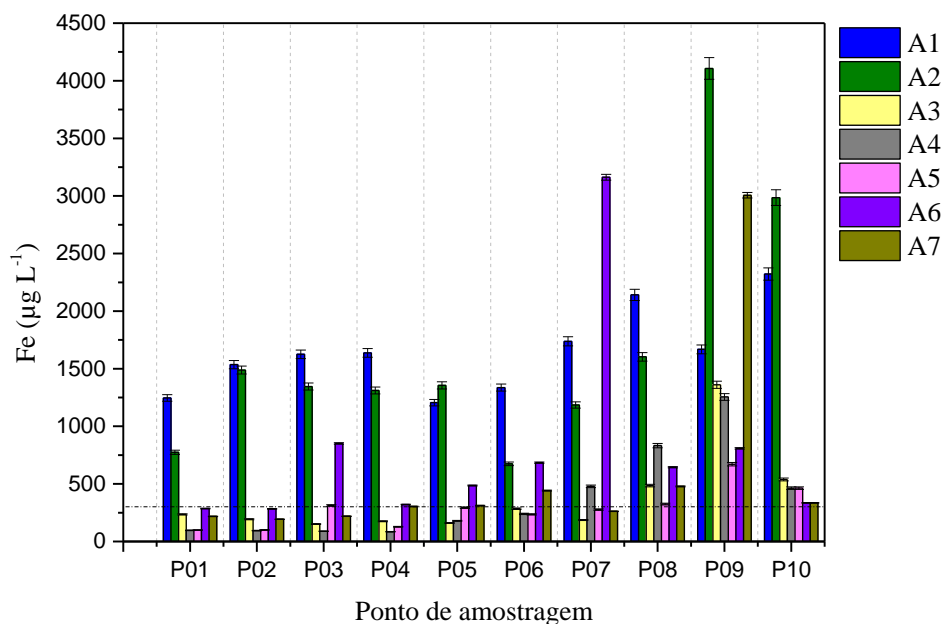
Em águas naturais predominantemente o ferro é encontrado como íons ferroso (Fe^{2+}) e íon férrico (Fe^{3+}), a maior solubilidade entre os dois íons é do íon ferroso, desta forma encontrados em maiores proporções nas águas com baixa oxigenação. Suas concentrações em água aumentam com a elevação de índice pluviométrico, devido à chuva provocar carreamento dos solos e erosão das margens (RIGUETO, 2014).

O ferro em águas salobras com pH entre 7 e 8 aproximadamente, conforme foi apresentado neste trabalho, pode estar na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou possivelmente complexado com substâncias húmicas (DI BERNARDO e DANTAS, 2005). No entanto, quando aplicado a metodologia, as amostras foram acidificadas e possivelmente frações de ferro foram liberadas.

Segundo os resultados obtidos para o Fe, cerca de 62% das amostras apresentaram concentrações acima do máximo permitido pelo CONAMA, que é de 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, tendo concentrações que chegaram a 13,7 vezes a mais que o recomendado pela legislação, podendo ser constatado na Figura 17. As duas primeiras campanhas de amostragens (A1 e A2) foram as que se mantiveram em todos os pontos de coletadas com concentrações superiores ao máximo permitido pela legislação, podendo ter sido provocada pelas intensas chuvas na primeira amostragem (462 mm), carreando além de solos, materiais de possíveis contaminações para o ambiente.

Wang et al. (2011) e Wang et al. (2017) nos trabalhos publicadas encontraram concentrações de 441 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 1660 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, de água de rio. Cerca de 1,47 e 9,22 vezes a mais do valor máximo estabelecido pelas legislações. O mesmo sendo observado em amostra de água de poço e de rio são reportados valores de 301 e 730 $\mu\text{g L}^{-1}$ conforme reportado por Rohanifar et al. (2018) e Mohamed e Shalaby (2019), respectivamente.

Figura 17. Concentrações de ferro em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

8.6.2.4 Mercúrio

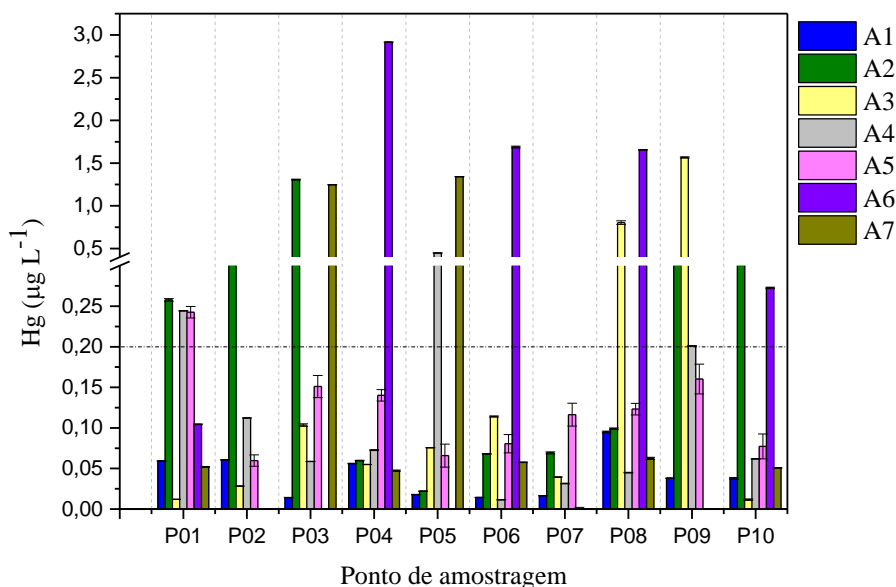
Entre os elementos descartados no meio ambiente, o mercúrio é o mais preocupante, por ter um maior potencial tóxico, sofrer biomagnificação ao longo da cadeia trófica e organificação, atingindo a forma mais tóxica (metilmercúrio) em ambientes aquáticos. É um elemento que ocorre naturalmente na crosta terrestre nas formas orgânicas e inorgânicas. Na forma inorgânica pode ser encontrado como mercúrio elementar (Hg^0) em forma de gás, íon mercuroso (Hg_2^{2+}) sendo pouco estável e íon mercúrico (Hg^{2+}). Como forma orgânica o íon mercúrico liga-se covalentemente a um radical orgânico formando o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(CH_3)_2Hg$) (CLARKSON, et al. 2003; PATTERSON, et al. 2004).

Os alvos para a contaminação de Hg em seres humanos são os rins, sistema cardiovascular, nervoso, imunológico e reprodutivo, por exemplo. Sua principal via de contaminação é por meio da ingestão de peixes, a presença desse elemento no corpo garante grande problemas a saúde (TINÔCO, et al. 2010). Outro fator de risco é o contato com ambientes aquáticos contaminado.

As amostras foram avaliadas quantificando seus teores totais de Hg, porém em ambiente aquático existem diferentes formas desse elemento. Portanto, foi utilizado ácido ascórbico, iodeto e iodato na metodologia, inicialmente oxidando o Hg para evitar a formação de Hg⁰ (elementar) e assim evitando perdas por evaporação, e posteriormente reduzir todas as espécies para Hg²⁺, pelo uso de solução de SnCl₂ no CV AFS (CAMERA, 2015).

A partir da quantificação de mercúrio total pôde-se constatar que, para as amostras de água da lagoa Mundaú, alguns pontos de amostragem do estuário no período avaliado, apresentaram concentração (Figura 18) deste elemento superior à máxima concentração permitida pelo Resolução N° 357/2005 do CONAMA, a qual estabelece 0,20 µg L⁻¹. As concentrações de Hg variaram entre < 0,0069 e 2,92 µg L⁻¹, chegando cerca de 14,6 vezes maior do que o valor máximo permitido.

Figura 18. Concentrações de mercúrio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) (*n* = 3).



Fonte: Autora, 2021.

Pensando nos altos valores encontrados no estuário, existe descarte de efluentes domésticos em diversos pontos, esse efeito leva à degradação da água, diminuindo o teor de oxigênio e penetração da luz no ambiente e consequente eutroficação (aumento excessivo de algas). Quando comparados aos valores obtidos nos períodos de maré cheia, os períodos de maré

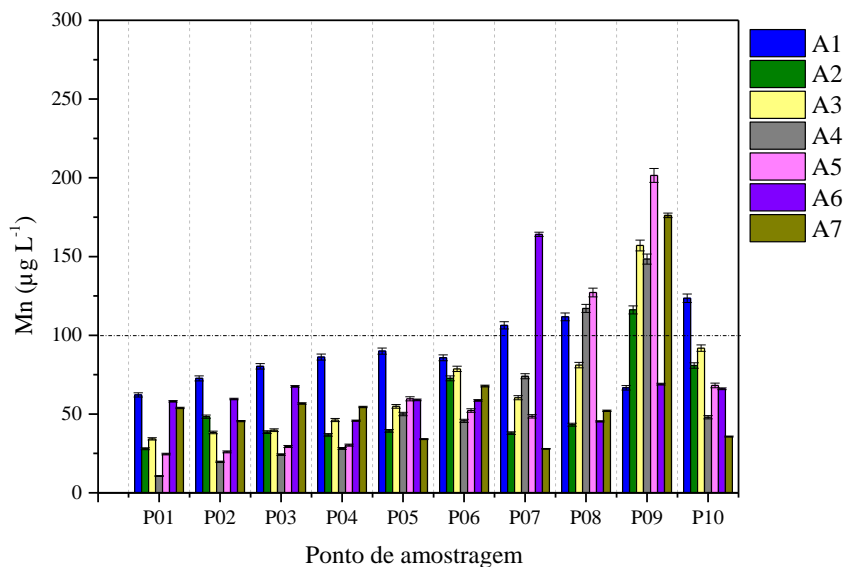
vazante possivelmente foram encontrados concentrações superiores desse elemento, devido à baixa diluição dos mesmos, favorecida pelo baixo índice pluviométrico (GARLIPP, 2006).

Soares (2011) quantificou Hg em água estuarina obtendo concentrações na faixa entre 0,0084 e 0,012 $\mu\text{g L}^{-1}$, Costa (2009) em amostras de água salobra obtendo concentração 0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$, Bernalte et al. (2020) que determinou Hg total em amostras da água do rio Amazonas encontrou concentração máxima de 6,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Lacerda (2011) quantificou em água estuarina obtendo concentrações entre 0,0084 e 0,012 $\mu\text{g L}^{-1}$. Com os dados obtidos em trabalhos publicados na literatura realizado em ambiente aquático semelhante, verifica a proximidade dos resultados com as concentrações obtidas neste trabalho.

8.6.2.5 Manganês

Quando quantificado o elemento Mn na lagoa Mundaú, foram encontradas em 15,7% das amostras valores superiores ao máximo permitido pela legislação, com concentrações que variaram entre 10,7 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, conforme a Figura 19. Esses valores chegaram a apresentar duas vezes a mais o permitido segundo a legislação do CONAMA. Os maiores resultados observados foram nos últimos pontos (P07, P08 e P09), tendo em vista que nessa área existe uma influência das marés. Ao comparar estes resultados com os da literatura, é observado concentrações semelhantes, como pode ser observado segundo Mohammadi et al. (2019) que quantificou Mn em amostras de água de poço e rio, obtendo concentrações entre 19,3 e 16,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, enquanto que Gomes et al. (2018) reportou concentrações de 128 a 264 $\mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes águas de rio da cidade de Mariana (MG, Brasil).

Figura 19. Concentrações de manganês em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).

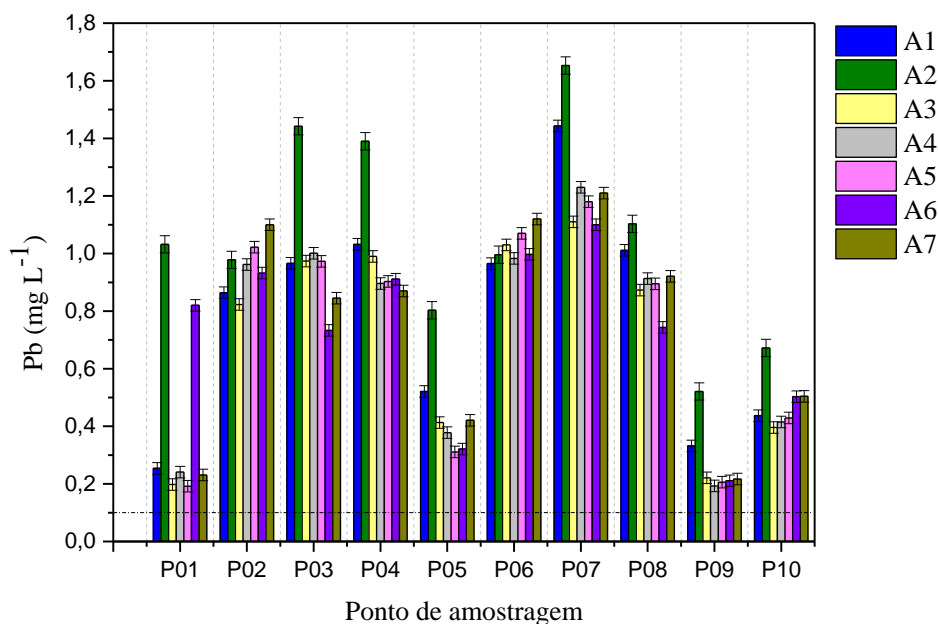


Fonte: Autora, 2021.

8.6.2.6 Chumbo

Ao quantificar Pb nas amostras de água da lagoa, é observado (Figura 20) que em todas as amostras e pontos de coleta a concentração obtida é superior a estabelecida como máxima pela Resolução N° 357/2005 do CONAMA que é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações de Pb variaram de 192 a $1443 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo de 19,2 a 144,3 vezes a mais do que o permitido pela legislação. Este fato pode ser em decorrência devido a presença desse elemento em diversos materiais comumente utilizados e descartados nas proximidades do ambiente em estudo diariamente, como por exemplo, tintas, baterias, eletrônicos, pesticidas, plásticos e cerâmicas. Ao compararmos estes resultados com trabalhos já publicados na literatura é possível perceber que este ambiente possui concentrações de Pb superiores aos demais, como pode ser observado segundo Kamel et al. (2019) determinou Pb em amostras de água de rio encontrando $26 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Zhao et al. (2019) em água de um lago e rio encontrou concentração de 526 e 718ng L^{-1} .

Figura 20. Concentrações de chumbo em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

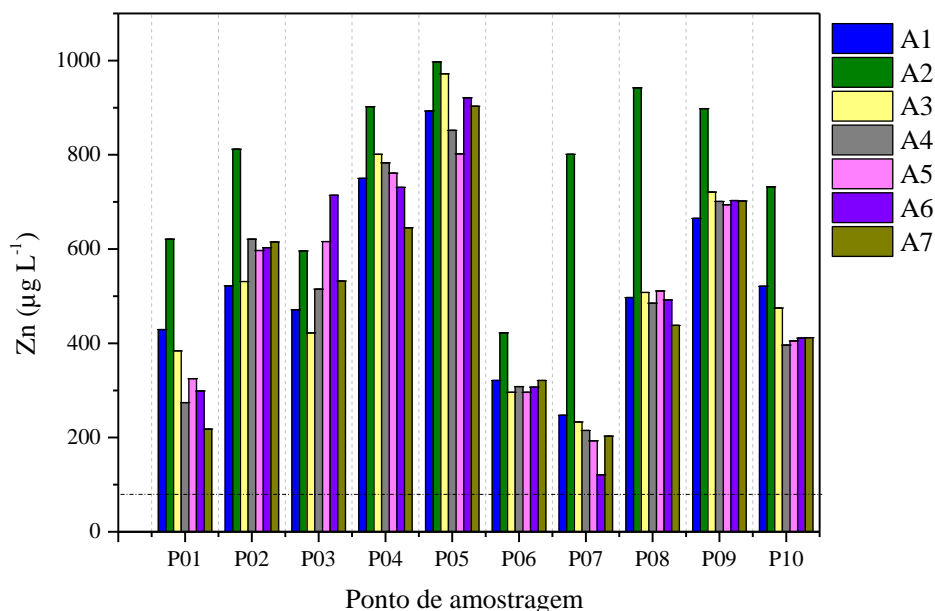
8.6.2.7 Zinco

A ingestão de Zn é essencial, porém deve ser em doses aceitáveis, pois ele faz parte da estrutura e de processos catalíticos de algumas enzimas do metabolismo energético, além de ter uma boa participação no funcionamento do sistema digestivo e nervoso. Nas águas ele (Zn^{2+}) se hidrolisa produzindo hidróxidos insolúvel, diminuindo o pH da água, a concentração máxima para a amostra desse tipo de água em estudo é de $90 \mu g L^{-1}$ segundo o CONAMA. Vale destacar também que as principais fontes de contaminação podem ocorrer por meio de alimentos e água (FURTADO et al. 2018).

Como pode ser observado na Figura 21, foi obtido concentrações de Zn na água da lagoa na faixa entre 121 e $997 \mu g L^{-1}$, valores estes com concentrações superiores cerca de 1,3 a 11 vezes a mais que o permitido pela Resolução N° 357/2005 do CONAMA. Pode ser verificado que em todas as amostragens suas concentrações foram superiores ao máximo estabelecido pela legislação em todos os pontos de amostragens. Como o zinco é de fácil acesso em diversos materiais de uso cotidiano, isto pode influenciar nos resultados obtidos. Tendo em vista, que existe alguns pontos de descartes de esgotos na lagoa e diversos locais ao redor com pontos de descartes de rejeitos sólidos sem nenhum cuidado a exposição ao meio estudado. É comum

encontrarmos trabalhos na literatura com altas concentrações de Zn em ambiente aquático, como pode ser visto no trabalho de Pandey et al. (2019) quantificou Zn em água de rio encontrando concentrações na faixa de 100 a 550 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto Schnack et al. (2018) em água de estuário observou concentrações da ordem de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 21. Concentrações de zinco em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).

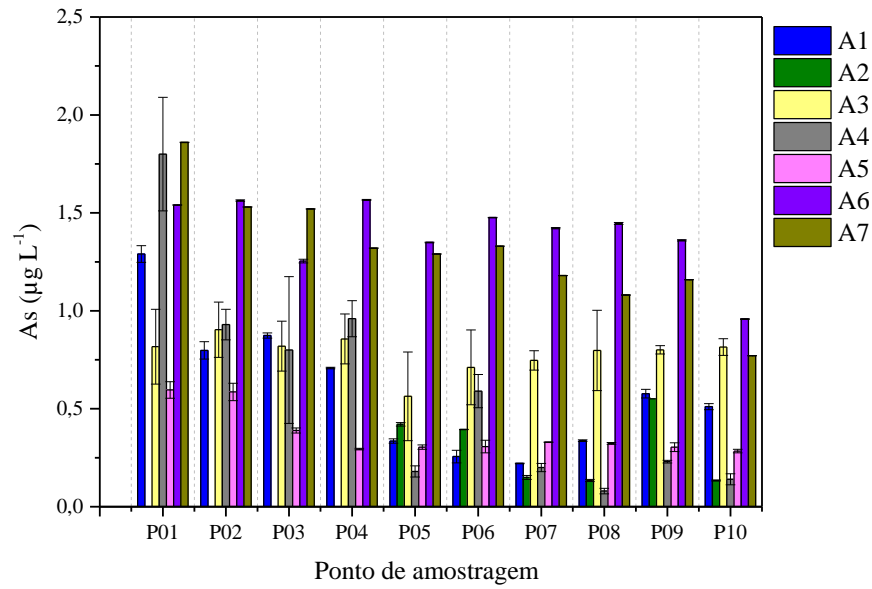


Fonte: Autora, 2021.

8.6.3 Elementos com concentração abaixo da legislação

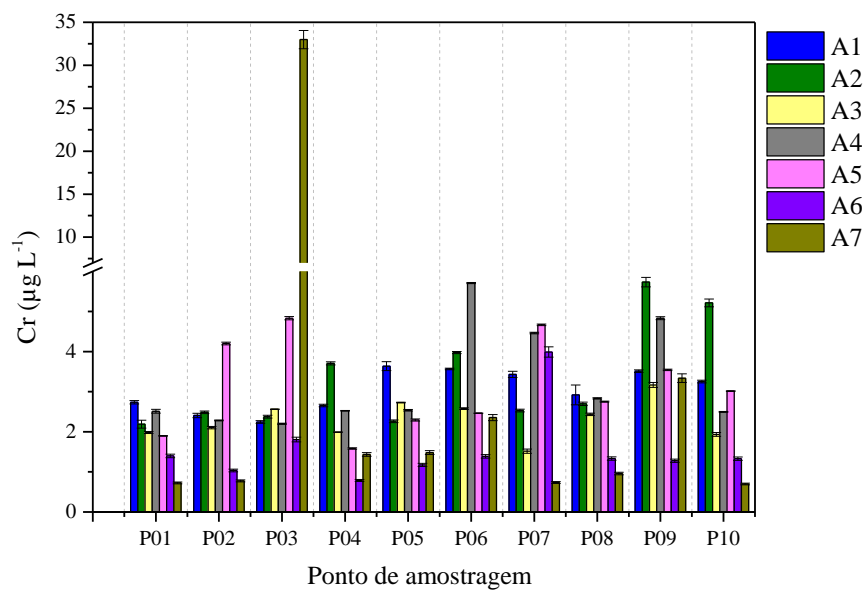
As concentrações obtidas dos elementos As, Cd, Cr, Li, Ni, Se e V foram abaixo das máximas estabelecidas pela Resolução N° 357/2005 do CONAMA em todos períodos de amostragens e conseqüentemente em todos os pontos de coleta, conforme pode ser verificado nas Figuras 22 até Figura 27. Estes resultados podem ser indicativos de que toda atividade antrópica realizada na lagoa e na sua proximidade não influenciam na dinâmica e elevação das concentrações destes elementos no ambiente.

Figura 22. Concentrações de arsênio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



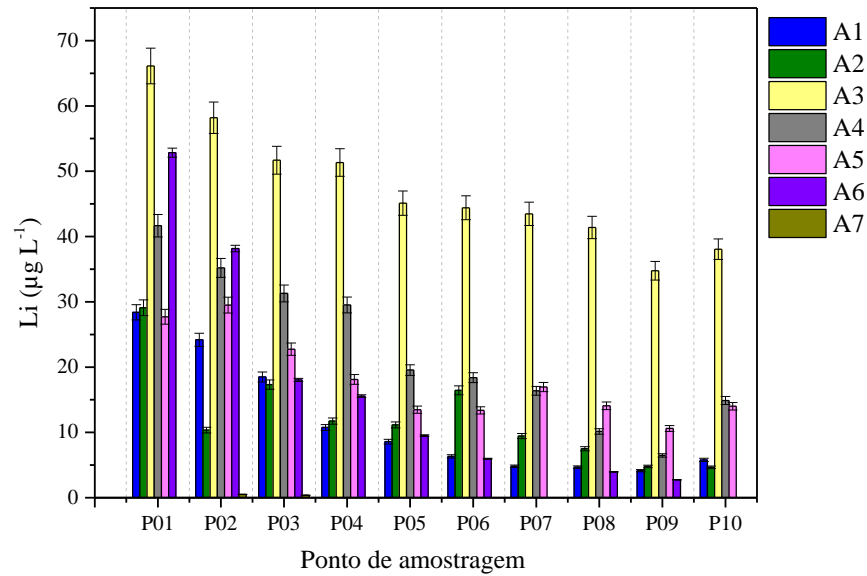
Fonte: Autora, 2021.

Figura 23. Concentrações de cromo em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



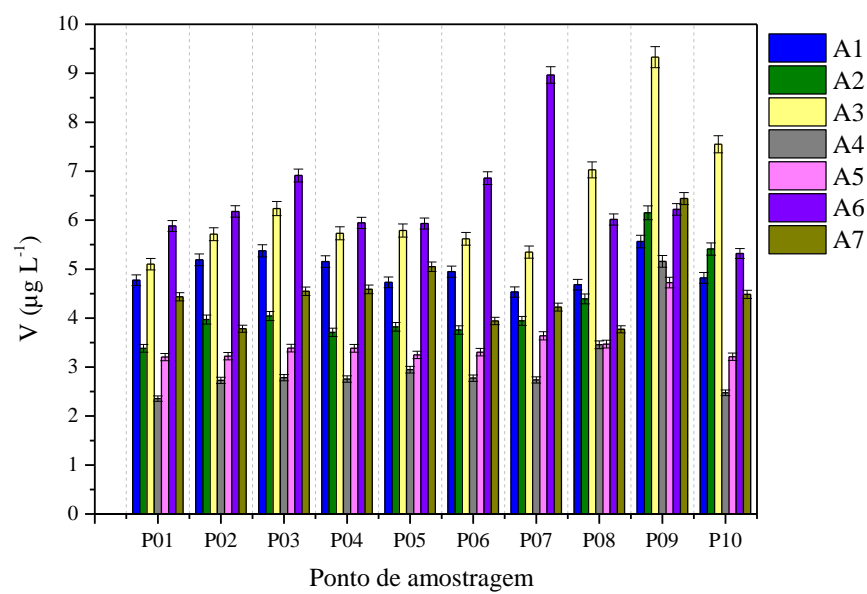
Fonte: Autora, 2021.

Figura 24. Concentrações de lítio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



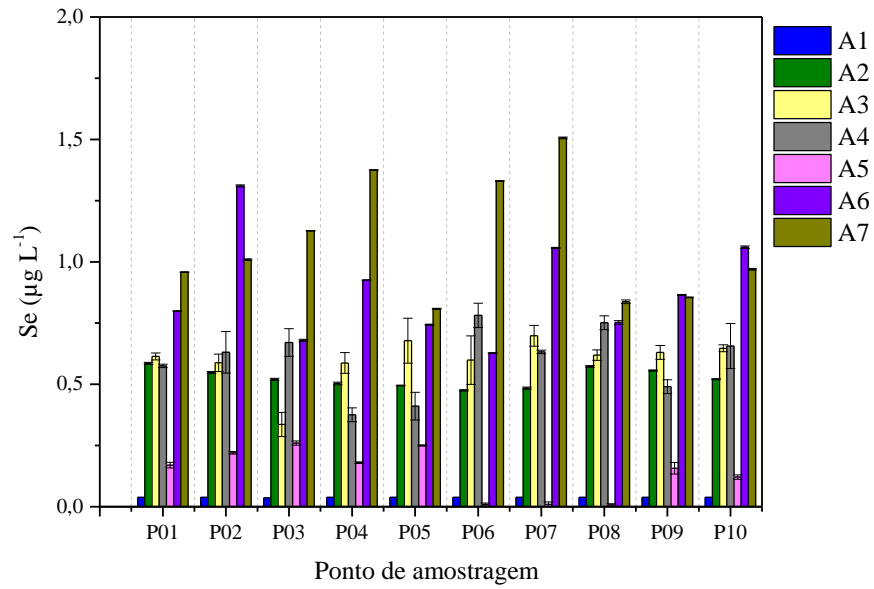
Fonte: Autora, 2021.

Figura 25. Concentrações de níquel em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



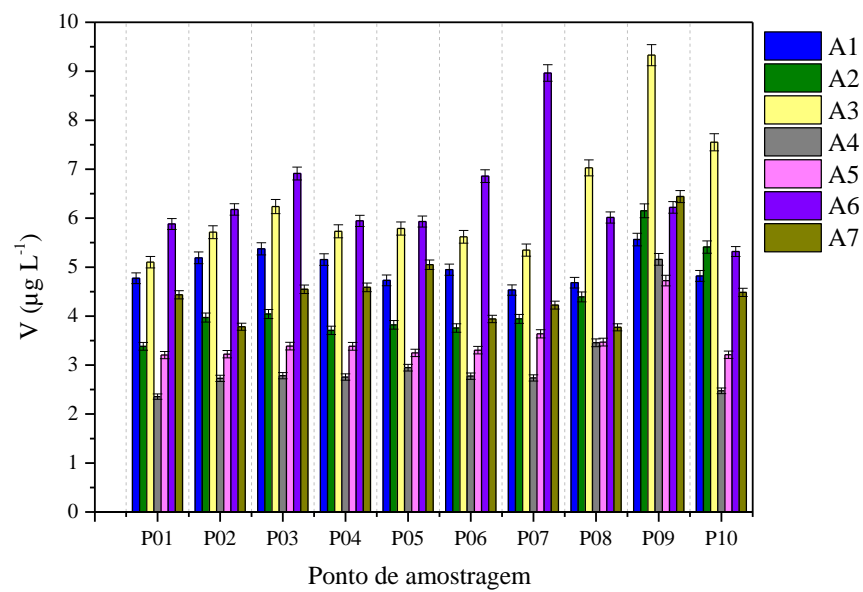
Fonte: Autora, 2021.

Figura 26. Concentrações de selênio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

Figura 27. Concentrações de vanádio em amostras de água estuarina da lagoa Mundaú (Maceió, AL) ($n = 3$).



Fonte: Autora, 2021.

Alguns elementos encontram-se com concentrações (Tabela 13) abaixo do permitido pela Resolução n° 357/2005 do CONAMA, outros acima e ainda outros que não apresentam concentrações de referência segundo o tipo de água estudada, o qual pode ser justificado que muitas vezes devido à necessidade de se empregar técnicas mais sensíveis e mais caras, para quantificar e acrescentar alguns elementos nas legislações, isso não ocorre.

Tabela 13. Concentração máxima permitida pela legislação vigente, intervalo de concentração das espécies quantificadas em água e sua média com desvio padrão.

Element	¹ CONAMA	² CONAMA	³ Mean \pm SD ⁴ ($\mu\text{g L}^{-1}$) (min - max)
Al	100	200	380 \pm 327 (24,4 - 2008)
As	10	33	0,74 \pm 0,51 (0,080 - 1,86)
Bi	-	-	81,9 \pm 51,3 (18,4 - 1265)
Cd	5	10	< 5,0
Cr	50	-	3,02 \pm 1,47 (0,28 - 9,12)
Cu	5	13	3,23 \pm 1,06 (1,88 - 13,0)
Fe	300	5000	820 \pm 646 (84,9 - 4107)
Hg	0,2	0,2	0,33 \pm 0,31 (< 0,0069 - 2,92)
Li	-	2500	18,1 \pm 13,4 (0,37 - 66,1)
Mn	100	500	66,1 \pm 28,4 (10,7 - 200)
Mo	-	-	2,87 \pm 1,52 (0,50 - 5,29)
Ni	25	-	0,84 \pm 0,67 (< 0,01 - 6,53)
Pb	10	33	779 \pm 319 (192 - 1443)
Sb	-	5	0,65 \pm 0,61 (< 0,056 - 5,0)
Se	10	50	0,55 \pm 0,37 (< 0,04 - 1,50)
Sn	-	-	20,6 \pm 20,1 (0,44 - 256)
V	-	100	4,72 \pm 1,16 (2,36 - 8,96)
Zn	90	5000	557 \pm 190 (121 - 997)

^{1,2}Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para água salobra (classe 1) e doce (classe 3), respectivamente; ³Resultados do presente trabalho; ⁴Desvio padrão.

8.7 Análise de correlação

Realizou-se análise de correlação com o intuito de relacionar o grau de dependência entre as variáveis estudada, que foram as concentrações de metais e ametais (Tabela 14). Para realização do teste de correlação, a princípio foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk para avaliar a distribuição de dados, o qual foi comprovado que alguns dos elementos sua distribuição não era considerada normal. Por consequência, foi aplicado a correlação de Spearman a partir das concentrações de Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Observou-se a presença de três grupos: o primeiro são os elementos que correlacionam positivamente, o qual sugere a possibilidade de serem de origem similar, destacando-se as correlações de Fe, Al, Mn, Bi e Ni, onde o coeficiente de correlação variou entre 0,606 e 0,840, as maiores correlações que forma entre Fe×Al, Fe×Bi e Fe×Mn, sugere estar relacionado a alguns fatores existentes na região como exploração de minérios, resíduos de cimento e esgoto doméstico, por exemplo; O segundo grupo são aqueles de correlação negativa, vale destacar o Mo que teve correlações negativas com todos os elementos, exceto para o Se e As, dentro das correlações negativas destaca-se com Fe e Cr, é sabido que são elementos de grande importância no metabolismo de vegetais, e este perfil pode estar relacionado também a processos de biorremediação por plantas aquáticas. Outras correlações que merecem destaque também são as de Se×As, Sn×Se e Sn×As; já o terceiro grupo, são aqueles que não foram significativas a um nível de 95% ($p < 0,05$).

Tabela 14. Coeficiente de correlação de Spearman a partir das concentrações de Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, V, Zn para um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

ELEMENTO	Hg	Mn	Al	Fe	Pb	Zn	Sb	Se	As	Li	Cu	Sn	Bi	Cr	Ni	Mo	V
Hg	1,000																
Mn	-0,068	1,000															
Al	0,078	0,440	1,000														
Fe	0,057	0,633	0,840	1,000													
Pb	-0,071	-0,179	0,049	0,016	1,000												
Zn	0,072	-0,069	0,227	0,183	-0,226	1,000											
Sb	0,147	-0,183	-0,437	-0,256	-0,394	0,004	1,000										
Se	-0,221	-0,151	0,020	-0,224	-0,036	-0,094	-0,090	1,000									
As	-0,264	-0,081	-0,093	-0,279	-0,230	-0,194	0,208	0,580	1,000								
Li	0,090	-0,254	-0,354	-0,447	0,000	-0,028	0,076	-0,261	-0,088	1,000							
Cu	0,203	0,425	0,335	0,421	0,019	-0,036	-0,210	-0,043	-0,026	-0,388	1,000						
Sn	0,297	-0,066	-0,153	0,017	0,027	0,029	0,012	-0,613	-0,730	0,372	0,057	1,000					
Bi	-0,010	0,491	0,672	0,738	0,071	-0,005	-0,251	-0,009	-0,058	-0,485	0,527	0,002	1,000				
Cr	0,264	0,388	0,157	0,346	0,096	0,052	-0,144	-0,483	-0,519	0,018	0,532	0,549	0,315	1,000			
Ni	-0,093	0,338	0,606	0,687	0,094	0,105	-0,143	-0,019	0,071	-0,529	0,407	-0,170	0,667	0,160	1,000		
Mo	-0,221	-0,323	-0,314	-0,601	-0,139	-0,195	0,102	0,625	0,767	0,266	-0,238	-0,548	-0,440	-0,603	-0,286	1,000	
V	-0,112	0,477	0,574	0,385	-0,216	0,107	-0,281	0,242	0,415	-0,042	0,153	-0,476	0,206	-0,162	0,288	0,330	1,000

Correlações significativas em negrito e com alta contribuição marcada em cinza.

8.8 Análise de componente principal – PCA

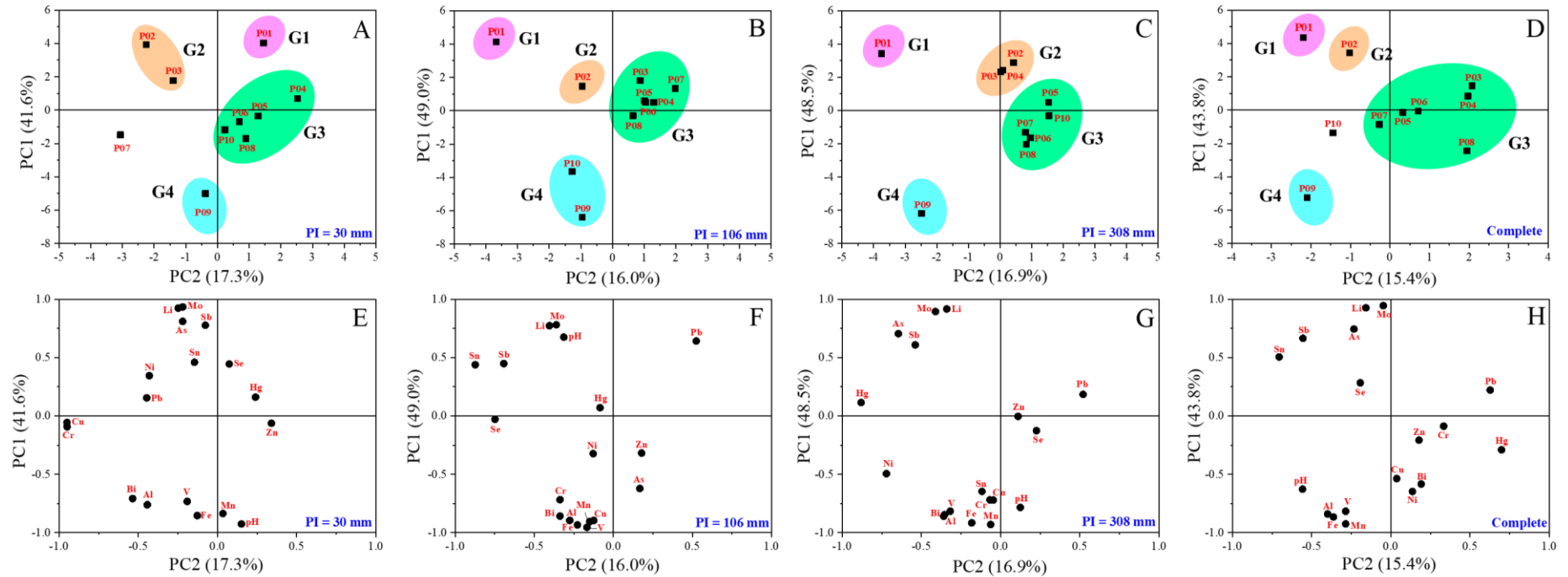
Os dados avaliados na PCA foram de diferentes amostragens, sendo selecionados diferentes índices pluviométricos, os quais variaram em cada período de amostragem. A média das concentrações dos 18 elementos e o pH foram estabelecidos como coluna e os 10 pontos de coleta como linhas. Os gráficos foram construídos com os dados escalonados, devido às diferentes concentrações dos elementos, garantido que todos os dados estejam na mesma escala. Para primeira PCA (Figura 28A) foi realizada a amostragem que apresentou um dos menores índices pluviométricos (30 mm) verificando uma variância total (PC1 + PC2) de 58,9%, a segunda PCA da segunda amostragem (Figura 28B) com índices pluviométricos de 106 mm sua variância total foi de 65%, a terceira PCA da quarta amostragem, (Figura 28C) com índices pluviométricos de 308 mm obteve variância total 65,4%, já a terceira PCA (Figura 28C) foi realizada utilizando todos os períodos de amostragem obtendo 59,2% da variância total. Desta forma, as duas componentes principais (PC1 + PC2) modelam os dados, pois descrevem uma significativa porcentagem da variância total em comparação com as demais componente.

É então possível notar, por meio das PCA, a discriminação de quatro grupos do G1 ao G4, vale destacar que o P01 do grupo G1 e o P09 do grupo G4 mantêm-se em sua grande totalidade em um grupo unitário. Esta separação deve-se ao fato que o P01 está próximo da zona industrial e do mar, enquanto P09 sofre menos influência das marés afastadas do oceano e menor densidade populacional. Já a separação dos grupos G2 e G3 pode ser devido serem pontos de coleta com maior entrada de esgoto doméstico e alta influência da ocupação populacional sem saneamento básico. A separação de grupos mostrada nos gráficos de score mostra que há uma identidade quimicamente definida em relação aos pontos de coleta, tendo em vista que para a PCA da Figura 29D com todos os resultados obtidos, foi semelhante a separação das demais PCA apresentada com diferentes índices pluviométricos.

Com relação aos gráficos de loadings, apresentados na Figura 28 E-H, a formação de grupo foi mais efetivas para o G1 e G2 por Li, Sn, Sb, As e Mo, a do G3 por Pb, Hg e Zn e os elementos Bi, Al, Fe, Mn, Cu e V foram mais influenciados para a formação do G4. Estes elementos estão presentes na água da lagoa Mundaú devido a diversos fatores, por exemplo, lançamentos de efluentes industriais e esgoto urbano, resíduos de tintas, lâmpadas e eletrônicos. Já os elementos associados ao grupo G4 podem também ser decorrentes da proximidade com indústrias metalúrgicas e de mineração localizadas nas proximidades da lagoa, que em períodos chuvosos devido ao carreamento do solo estes elementos podem chegar em maior abundância a lagoa. Além do mencionado anteriormente, nota-se uma relação dos elementos com base nas suas

solubilidades dos seus hidróxidos metálicos, os cátions derivados de Al, Bi, Fe e Mn, assim como Cu e Cr, possuem solubilidade molar similares o que justifica a formação do grupo com o ponto P09 que é o mais próximo a locais com atividades de mineração.

Figura 28. Gráfico de *scores* e loadings das primeiras duas componentes principais relacionado a concentração dos elementos potencialmente tóxicos e os pH dos pontos de coleta, considerando o o índice pluviométrico (IP), para os oito conjuntos: A) IP = 30 mm (S5), B) IP = 106 mm (S2), C) IP = 308 mm (S4) e D) Completo (todos os resultados). Gráfico de loading: E) IP = 30 mm (S5), F) IP = 106 mm (S2), G) IP = 308 mm (S4) e H) Completo (todos os resultados).



8.9 Índice de poluição da água

A natureza da água estuarina foi avaliada segundo o índice de poluição da água (WPI), conforme os resultados são apresentados na Tabela 15. É possível verificar por meio dos cálculos realizados que para os pontos de amostragem P01 a P10 as amostras coletadas de água da lagoa são classificadas como impuras ou fortemente impuras. Vale destacar que foram utilizadas apenas as concentrações dos elementos Hg, Mn, Al, Fe, Pb, Zn, Se, As, Cu, Cr e Ni durante todas as campanhas de amostragem, uma vez, que para estes elementos possuem concentrações de referência segundo a resolução nº 357/2005 do CONAMA.

Os dados obtidos por meio do WPI em corrobora com os resultados obtidos quando comparados as concentrações de cada elemento com os seus valores de referência da legislação brasileira, é então constatado que para os elementos de Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn suas concentrações estão acima do máximo estabelecido. Os resultados do WPI podem ser devido a diversos fatores antrópicos que ocorrem na lagoa já discutidos anteriormente, como por exemplo, depósito de lixo nas margens da lagoa, esgoto doméstico sendo lançada sem tratamento, ao escoamento de fertilizantes e agroquímicos utilizados nas lavouras em torno da lagoa.

Tabela 15. Índice de poluição da água (WPI) Hg, Mn, Al, Fe, Pb, Zn, Se, As, Cu, Cr e Ni quantificados na lagoa Mundaú (Maceió, AL).

Ponto de amostragem	WPI	Classificação
P01	4,69	Impura
P02	9,75	Fortemente impura
P03	10,27	Fortemente impura
P04	10,55	Fortemente impura
P05	5,65	Impura
P06	10,37	Fortemente impura
P07	12,86	Fortemente impura
P08	9,93	Fortemente impura
P09	5,15	Impura
P10	5,72	Impura

Fonte: Autora, 2021.

Ao comparar os dados obtidos neste trabalho com alguns da literatura, é possível perceber que este ambiente aquático (lagoa Mundaú) por possuir diversas fontes de atividades antrópicas, está contribuindo para uma contaminação ambiental. Segundo Armid et al. (2021) avaliou a contaminação por meio das concentrações de Pb, Cu, As, Fe e Ni em água do mar (Staring Bay, Indonesia) constando que a água é praticamente pura, o contrário observado para os elementos no atual trabalho.

Quando comparado com águas localizadas no território brasileiro é possível verificar que não é comum aplicar este teste nos trabalhos visto na literatura, porém fazendo uso das concentrações encontradas no corpo do texto alguns trabalhos são possíveis calcular e fazer uma comparação com os dados deste trabalho. De acordo com Ferreira, et al. (2020) que avaliou água do rio de Manaus e quantificou Cr, Cu, Mn, Ni e Zn em estação chuvosa e seca, ao aplicarmos o WPI pode ser observado água de qualidade pura (WPI igual a 0,64) e fortemente impura (WPI igual a 60), respectivamente. Por outro lado, o Alves, et al. (2014) que quantificou As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni and Zn em água do rio Pardo de Ribeirão Preto, São Paulo, tanto na estação seca como na chuvosa ao calcularmos o WPI a água é então classificada como muito pura (1,17 e 1,16, respectivamente), o mesmo observado por Silva, et al. (2012) que quantificou Cd, Co, Pb e Ni em água de rio e lagoa de Jequié, Bahia, que obtivemos WPI inferior a 0,3.

8.10 Determinação de mercúrio em *Mytella charruana* (sururu)

Inicialmente foi realizada a liofilização das amostras de sururu (bivalve) para evitar que o teor de água (cerca de 76%) influenciasse nos resultados das análises, assim, os resultados foram expressos em teor do analito por massa de matéria seca e úmida (mg kg^{-1}). Após este procedimento, as amostras de sururu foram homogeneizadas em moinho de facas, para eliminar a influência da heterogeneidade da mesma, uma vez que o tamanho do bivalve, está relacionado diretamente com uma maior concentração dos contaminantes, devido ao fato deste molusco possuir capacidade de filtrar 5 litros de água por hora e conseguir reter 75% das espécies bacterianas presentes na água (BARROS et al. 2005). Neste estudo, se considerou os moluscos em tamanhos variados, deste que atendessem um comprimento mínimo (3-5 cm), adequando para o consumo. Desta forma, cada lote, representa um determinado ponto de amostragem, relativo a um conjunto de bivalves que foram homogeneizados, e posteriormente analisados. Os resultados referentes a determinação de mercúrio nas as amostras de sururu são apresentados na Tabela 16.

Este molusco foi obtido em amostragem realizada apenas no intervalo de 04/2018 a 04/2019, totalizando 19 amostras analisadas, destacando o P09 o qual foi o único ponto de amostragem que não conseguiu realizar a coleta do Sururu e que apenas o P06 foi o que teve coleta em todos períodos de amostragem realizado, isto pode ser em decorrência variabilidade ambiental e intenso atividade pesqueira. Foi apenas o Hg para ser quantificado, devido este elemento ocasionar intoxicação em humanos preferencialmente por meio da ingestão de frutos do mar (ANGYUS, et al. 2020).

A ANVISA (2003) possui como limite máximo de Hg em bivalve de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ em massa seca. Nas amostras obtidas na lagoa, as concentrações variaram entre $0,036 \pm 0,005$ e $0,632 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ em massa seca. Com base nos resultados obtidos, cerca de 95% das amostras apresentaram concentração inferior ao valor máximo estabelecido pela ANVISA. Vale destacar que as maiores concentração de Hg foram encontradas no P02, na segunda e quarta amostragem. Podendo estar relacionada com as concentrações deste elemento encontradas nas amostras de água nos mesmos períodos de amostragens. Os moluscos possuem diferentes estratégias de bioacumulação, devido a seus hábitos alimentares, atividades antrópicas desenvolvida no local de coleta, mudança de clima, diferença no seu tamanho, peso e fisiologia e reações metabólicas, com todas estas diferenças é possível ser justificado as variações das concentrações de Hg que foram encontradas (SHARIF, et al. 2016).

Tabela 16. Concentrações totais de Hg em sururu da lagoa Mundaú (Maceió, AL).

Ponto	Condição ¹	Concentração de Hg (mg kg^{-1})			
		SS1	SS2	SS3	SS4
P01	S	-	$0,34 \pm 0,05$	-	-
	U		$0,072 \pm 0,006$		
P02	S	-	$0,40 \pm 0,06$	-	$0,63 \pm 0,10$
	U		$0,086 \pm 0,005$		$0,14 \pm 0,08$
P03	S	$0,43 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,01$	-	$0,39 \pm 0,08$
	U	$0,091 \pm 0,010$	$0,063 \pm 0,005$		$0,085 \pm 0,009$
P04	S	-	-	-	$0,050 \pm 0,004$
	U				< LD
P05	S	-	$0,28 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,01$	$0,040 \pm 0,002$
	U		$0,066 \pm 0,007$	$0,038 \pm 0,004$	< LD

P06	S	0,26 ± 0,03	0,30 ± 0,02	0,082 ± 0,011	0,170 ± 0,006
	U	0,057 ± 0,005	0,062 ± 0,004	0,023 ± 0,003	0,041 ± 0,005
P07	S	-	-	0,090 ± 0,010	0,050 ± 0,005
	U			0,025 ± 0,003	< LD
P08	S	-	-	-	0,036 ± 0,005
	U				< LD
P09	S	-	-	-	-
	U	-	-	-	-
P10	S	-	-	0,18 ± 0,10	0,21 ± 0,04
	U			0,041 ± 0,004	0,047 ± 0,005

¹Peso seco (S) e úmido (U); P: Ponto de amostragem; SS: Amostragem de Sururu.

Os resultados obtidos demonstram a necessidade de se realizar monitoramento do local onde ocorre a pesca do sururu de forma periódica, pois apresentaram valores de concentrações próximas ao máximo permitido pela ANVISA (2013). Adicionalmente, notou-se que as maiores concentrações de mercúrio encontradas, estes valores são superiores cerca de 48,5 vezes a mais do que encontrado por Santos et al. (2009) que quantificou Hg em Sururu também no CELMM e obteve concentração menores que 0,013 mg Kg⁻¹. Resultados semelhantes pode ser observado Higino et al. (2012) e Costa et al. (2016), que obtiveram concentrações acima das recomendações brasileiras em diferentes espécies de moluscos bivalves. Machado et al. (2002) e Pereira et al. (2002) obtiveram concentrações abaixo do máximo permitido pela legislação.

8.11 Mercúrio e selênio em sangue de pescadores da Lagoa Mundaú-AL

Para avaliar as concentrações de Hg total nas amostras de sangue fez-se a determinação de mercúrio nas amostras de sangue de pescadores da lagoa Mundaú, comparando com sangue de um grupo controle de indivíduos que não possuem contato com o ambiente em estudo. Inicialmente foi aplicado um ensaio de exatidão da metodologia aplicada, empregando o método de adição e recuperação na amostra (Tabela 17). A comparação estatística dos resultados foi realizada aplicando o teste *t* de Student para médias independentes e comparação das variâncias (teste *F*). Nestas comparações foi verificado que as variâncias são significativamente diferentes dentro dos dois grupos a um nível de confiança de 95%, uma vez que $F_{\text{calculado}} (5,41) > F_{\text{tabelado}} (2,35)$. Além disto, o teste *t* indicou que os dois grupos apresentam diferenças significativas a nível de 95% de confiança, visto que o $t_{\text{calculado}} (3,13) > t_{\text{tabelado}} (1,70)$.

Tabela 17. Ensaio de adição e recuperação de Hg em amostra de sangue.

Valor adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
0,00	0,22	-
2,50	2,59	95,1
5,00	4,72	89,9
10,0	9,55	93,3

Fonte: Autora, 2021.

Uma vez comprovada a exatidão dos procedimentos aplicados e ausência de efeito de matriz, foram analisadas as amostras do grupo exposto ($n = 63$) ao ambiente (pescadores) e do grupo controle ($n = 26$), conforme é apresentada na Figura 30. No grupo exposto a concentração máxima de mercúrio quantificada foi $48,38 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto no grupo controle foi de $17,40 \pm 0,013 \mu\text{g L}^{-1}$, a média de mercúrio total variou de $4,49 \pm 4,24$ (controle) vs. $9,59 \pm 9,78 \mu\text{g L}^{-1}$ (exposto). Segundo os dados colhidos no momento da coleta (Tabela 18), os maiores valores encontrados no grupo exposto foram para as pessoas possuidoras de maior idade e dentro destes em sua grande maioria são homens. Isto é justificável, pois, os homens são pescadores em tempo integral, que entram em contato direto com a lagoa Mundaú por maiores períodos e se alimentam em maior proporção de sururu.

A concentração máxima permitida de mercúrio varia entre $5,8 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA a $12 \mu\text{g L}^{-1}$ segundo o Canadá e da organização mundial de saúde (FORDE et al. 2014). Assim, verifica-se que cerca de 41,3% dos indivíduos expostos estão com concentrações acima do que se estabelece como nocivo ao sistema biológico humano, segundo as legislações. Nota-se também que alguns indivíduos (23,1%) do grupo controle apresenta concentrações acima do máximo permitido, o que pode estar relacionado a hábitos alimentares, ou também ambientes insalubres de trabalho, tendo em visto que alguns indivíduos trabalham com atividades de pesquisa no Instituto de Química e Biotecnologia (UFAL). Neste contexto, sintomas não específicos só são relatados a partir de $35 \mu\text{g L}^{-1}$ e os específicos, como tremores, entre 70 e $140 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 1991), contudo concentrações acima do nível são passíveis de levar a alterações de parâmetros bioquímicos. Adicionalmente, estudos bioquímicos indicaram diferenças ($p = 0,05$) entre o grupo controle e os pescadores para os seguintes parâmetros: geração de espécies reativas de oxigênio, tióis totais, proteínas carboniladas, peroxidação lipídica, superóxido dismutase e na capacidade de consumo de oxigênio pelos eritrócitos, indicando que a contaminação pode levar a alteração dos parâmetros biológicos devido a exposição ambiental.

Tabela 18. Dados demográficos dos indivíduos doadores das amostras biológicas.

Parâmetros	(Média ± SD)	
	Controle	Exposto
Idade	39,4 ± 11,8	49.2 ± 12.9
Sexo		
Masculino	9	25
Feminino	16	30
Antropometria		
Estatura (m)	1,65 ± 0,09	1.65 ± 0.08
Massa (kg)	73,3 ± 15,0	78.3 ± 18.0
Índice de massa corporal (IMC)	26,9 ± 4,7	28.5 ± 5.9
Hábitos e história de doenças		
Tabagismo	0	11
Consumo de álcool	14	21
Hipertensão	6	19
Diabete tipo 2	0	6
Câncer ^a	0	1
Exposição ao meio ambiente		
Contato com lago da lagoa Mundaú	0	50
Consumo de comida		
Peixe	2	44
Sururu	13	44

^a Atualmente curado

Similarmente aos estudos com mercúrio para exatidão da metodologia aplicada (Tabela 19), a comparação estatística dos resultados foi realizada aplicando o teste *t* de Student para médias independentes e comparação das variâncias (teste *F*). Inicialmente foi verificado que as variâncias diferem significativamente, pois $F_{\text{calculado}} (95,26) > F_{\text{tabelado}} (2,56)$. Em seguida, com base nos resultados do teste *t*, obteve-se que $t_{\text{calculado}} (5,77) > t_{\text{tabelado}} (1,73)$, constatando-se que existe diferença significativa entre o grupo exposto e o controle a nível de 95% de confiança.

Uma vez comprovada a exatidão dos procedimentos aplicados e ausência de efeito de matriz, foram analisadas as amostras do grupo exposto ($n = 63$) ao ambiente (pescadores) e do grupo controle ($n = 26$), conforme é apresentada na Figura 29. No grupo exposto a concentração máxima de Se quantificada foi $137,59 \pm 0,29 \mu\text{g L}^{-1}$, enquanto no grupo controle foi de $12,31 \pm 0,15 \mu\text{g L}^{-1}$. Há diversos intervalos de referência de Se ditos como aceitáveis na literatura, e tais variações ocorrem pois a concentração de Se pode ser influenciada pela idade, estado fisiológico do indivíduo e forma de Se ingerido (SANTOS, 2013).

Tabela 19. Ensaio de adição e recuperação de Se em três amostra diferentes de sangue.

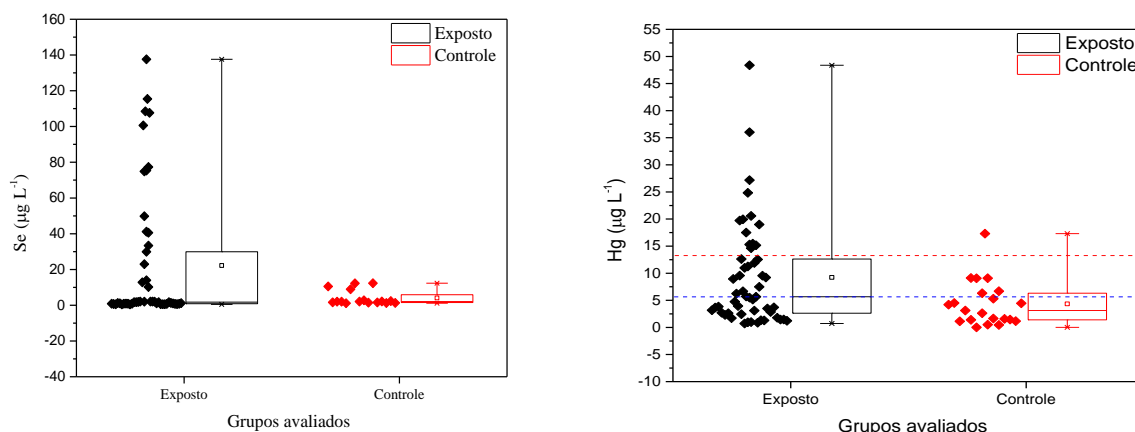
Amostra	Valor adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
1	0,00	1,38	-
	2,50	3,59	88,89
2	0,00	1,67	-
	5,0	6,29	92,57
3	0,00	1,35	-
	10,0	10,70	93,52

Fonte: Autora, 2021.

Guo e colaboradores (2018), avaliaram Se_{total} no sangue de gestantes chinesas observando variações entre 92,27 a 197,25 $\mu\text{g L}^{-1}$. Santos (2013), avaliou Se de indivíduos nos eritrócitos e plasma, variando entre 51,8 a 202,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 31,9 a 97,9 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, colocando como valor de referência 60 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Se plasmático e 90 a 190 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Se eritrocitário. Já Ruiz (2014), quantificou Se em sangue de população ribeirinha da região Amazônica, obtendo concentração no intervalo de 29 a 163 $\mu\text{g L}^{-1}$. Limiere (2006; 2009 e 2010), com sangue de pessoas da comunidade Tapajós/ Amazônia determinou o Se encontrando variações entre 141,1 – 209,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, 284 -292 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 124 - 1500 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Finotti (2013), avaliou o Se total em indivíduos saudáveis doadores de sangue de Campo Grande/MS-Brasil, obtendo concentrações no intervalo de 18,90 - 164,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que 76% dos resultados foram abaixo de 80 $\mu\text{g L}^{-1}$, inferindo que as baixas concentrações se devem a deficiência de Se no solo da região. Como pode ser observado nos resultados de Finotti (2013) concentrações baixas foram encontradas para indivíduos saudáveis, indicando a possibilidade de outra população brasileira com vidas mais vulneráveis na alimentação e condição de contato com ambientes contaminados, como as do presente trabalho, podem apresentar baixas teores de Se no sangue.

Figura 29. *Boxplot* relativo as concentrações de selênio e mercúrio total nas amostras de sangue humano do grupo residente na lagoa Mundaú (exposto) e grupo controle.



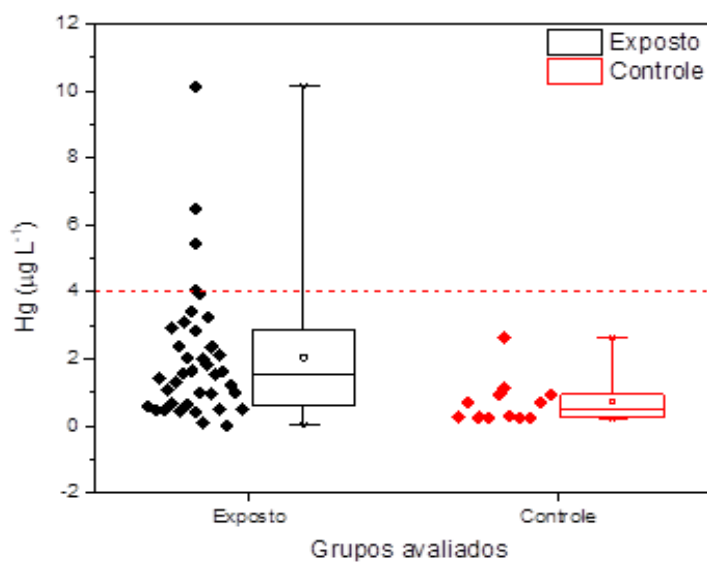
Fonte: Autora, 2021.

8.12 Mercúrio em urina de pescadores da Lagoa Mundaú-AL

No presente trabalho foi quantificado Hg em amostras de urina nos dois grupos de estudos, conforme os resultados estão apresentados na Figura 30. Em comparação, os grupos apresentaram diferença significativa a nível de 95% de confiança. Obteve-se concentração máxima de $10,15 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ encontrada para o grupo exposto ($n = 43$) e $2,65 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ para o controle ($n = 17$), a média de mercúrio total variou de $0,81 \pm 0,73$ (controle) vs. $2,15 \pm 1,99 \mu\text{g L}^{-1}$ (exposto). A OMS estabelece a concentração de $4 \mu\text{g L}^{-1}$ como normalidade em urina (GUILHEN et al. 2009). Desta forma, pode ser pontuado que apenas 9,30% das amostras do grupo exposto apresentaram valores superiores ao permitido pela legislação.

Comparando alguns resultados de trabalhos já publicados na literatura, como por exemplo, Molina-Villalba e colaboradores (2015) quantificou Hg em crianças moradoras das proximidades de áreas industriais e de mineração da Espanha, obtendo média de $1,13 \mu\text{g L}^{-1}$ e concentração máxima de $9,85 \mu\text{g L}^{-1}$. Rosa et al. (2000), utilizou trabalhadores de loja de ouro no Pará, Brasil, para quantificar Hg em urina, obtendo de 2,9 a $255,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Com base nos dados publicado, verifica-se a existência de concentração abaixo do valor máximo permitido, porém com alguns indivíduos também apresentando concentrações bem superiores, notando a contaminação de diversos grupos devido a sua exposição a ambiente contendo concentrações altas de mercúrio.

Figura 30. *Boxplot* relativo as concentrações de mercúrio total nas amostras de urina humano do grupo residente na lagoa Mundaú (exposto) e grupo controle. Linha tracejada em em vermelho limite máximo da Organização Mundial de Saúde (OMS) ($4 \mu\text{g L}^{-1}$).



Fonte: Autora 2021.

8. CONCLUSÕES

Ao avaliar a concentração total de 18 elementos potencialmente tóxicos (Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Se, V e Zn) em amostras de água da lagoa Mundaú (Maceió - AL), é possível constatar concentrações acima do permitido pela legislação nacional vigente (CONAMA) para os elementos Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb e Zn. Podendo estar relacionado essas altas concentrações com a ocupação populacional não planejada, presença de indústrias, e lançamento de esgotos por exemplo. A análise quimiométrica indicou a formação de alguns grupos, segundo características semelhantes de cada ponto de amostragem, além de ser observado uma identidade química definida em relação aos pontos de coleta. Ao verificar o WPI nota-se que seus resultados corroboram com os obtidos ao quantificar os elementos químico. Diante das concentrações obtidas de Hg em Sururu, constata a necessidade de avaliações periódicas deste bivalve, devido apresentar concentrações próximas ao da legislação e concentrações superiores comparada a trabalhos realizado anteriormente neste ambiente. Ao quantificar Hg em sangue e urina verifica que uma porcentagem significativa apresenta concentração superior ao recomendado pela legislação, podendo estar relacionado a hábitos alimentares ou ambientes insalubres.

9. PERSPECTIVAS

Abaixo são informadas algumas perspectivas futuras para este trabalho:

1. Continuar quantificando Hg em amostras de sururu por maior período;
2. Especificação de alguns elementos potencialmente tóxicos nas águas da Lagoa Mundaú;
3. Quantificação de elementos potencialmente tóxicos em sedimento, afim de avaliar à troca de espécies químicas dissolvidas entre o sedimento e a água. Tendo assim maiores informações sobre a qualidade da água e do estuário como todo.

10. REFERÊNCIAS

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; RAHIMPOUR, E.; *Anal. Chim. Acta.* v.881, p.54, 2015.

AFRIDI, H. I. et al. Assessment of selenium and mercury in biological samples of normal and night blindness children of age groups (3–7) and (8–12) years. *Environ Monit Assess*, v. 187, p. 82-92, 2015.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); Resolução nº 42, de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos; disponível em file:///A:/anvisa-resolucao-rdc-no-42-de-29-de-agosto-de-2013.pdf, acessado em 5 de setembro de 2020.

ALVES, R. I. S.; SAMPAIO, C. F.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; SEGURA-MUÑOZ, S. I.; *Environ. Res.*, v.133, p.149, 2014.

Angyus, S. B. et al. Interference-free, green microanalytical method for total mercury and methylmercury determination in biological and environmental samples using small-sized electrothermal vaporization capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry. *Talanta*, v.217, p.121067, 2020.

ARAL, H; VECCHIO-SADUS, A. Toxicity of lithium to humans and the environment - A literature review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. v. 70, p. 349-356, 2008.

ARAÚJO, G. C. L. et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave assisted digestion of plant materials. *Spectrochimica Acta Part B*. v.57. p. 2121-2132. 2002.

ARINE, D. R. (2000) análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Ciências. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo.

ARMID, A.; SHINJO, R.; TAKWIR, A.; RUSLAND, R.; WIJAYA, A. R. J.; *J. Braz. Chem. Soc.*, v.32, p.299, 2021.

AZEVEDO, F.A. Toxicologia do mercúrio. 1. Ed. São Carlos: RiMa, 2003.

AZEVEDO, F. D.; CHASIN, A. A.; DA, M. Metais: gerenciamento da toxicidade. Atheneu, São Paulo-Brazil, 2003.

BAIRD, C.; *Química Ambiental*, tradução: Recio, M. A. L.; Carrera, L. C. M.; 2º ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.

BIATA, N. R.; MASHILE, G. P.; RAMONTJA, J.; MKETO, N.; NOMNGONGO, P. N.; *Journal of Food Composition and Analysis*. v.76, p.14. 2019.

BERNALTE, E.; ARÉVALO, S.; PÉREZ-TABORDA, J.; WENK, J.; ESTRELA, P.; AVILA, A.; LORENZO, M. D.; *Sensors and Actuators B: Chemical*. v.307, 2020.

BJØRKLUND, G. et al. Effects of arsenic toxicity beyond epigenetic modifications. *Environ. Geochem. Health*. v. 40, p. 955-965, 2018.

BRANCA, J. J. V.; MORUCCI, G.; PACINI, A. Cadmium-induced neurotoxicity: still much ado. *Neural regeneration research*. v. 13, p. 1879-1882, 2018.

BRIDGES, C. C.; ZALUPUS, R. K. Molecular and ionic mimicry and the transport of toxic metals. *Toxicology and Applied Pharmacology*. v.204, p.274-308, 2005

BRITO, G. Q. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado aliada à quimiometria na determinação de íons metálicos no molusco *Mytella Falcata* para discriminação de estuários potiguarenses. 164f Tese (doutorado em química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

BROWN, E. E. et al. Psychiatric benefits of lithium in water supplies may be due to protection from the neurotoxicity of lead exposure. *Medical Hypotheses*, v.115, p.94-102, 2018.

CAMPOS, M. S. Estudo da correlação mercúrio-selênio em amostras de cabelos de índios Wari. 2001. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CHEN, J.; GAO, W.; SONG, J. Flow-injection determination of iron(III) in soil by biamperometry using two independent redox couples. *Sensors and Actuators B*. v. 113 p. 194-200, 2006.

CLARKSON, T. W.; MAGOS, L.; MYERS, G. J.; The Toxicology of Mercury – Current Exposures and Clinical Manifestations. *New England Journal of Medicine*; v. 349, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA); A Resolução nº 357, dispõe sobre a Classificação dos Corpos Hídricos e Diretrizes Ambientais para o seu Contexto, bem como Estabelece as Condições e Padrões para o Lançamento de Efluentes, e dá outras providências; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, nº 53, de 18/03/2005, p. 58, disponível em <https://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em 5 de setembro de 2020.

COSTA, F. N.; KORN, M. G. A.; BRITO, G. B.; FERLIN, S.; FOSTIER, A. H.; *Food Chem.*, v.192, p.837, 2016.

CUNHA, P. D. R.; DUARTE, A. A. L. S. Remoção de arsênio em águas para consumo humano. Em *Processos de 13th ENaSB— Conferência de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Lisbon, Portugal, p.14–17, 2019.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2 ed. São Carlos: RIMA, 2005.

EBENSPERGER, A., MAXWELL, P., MOSCOSO, C. The Lithium industry: Its recent evolution and future prospects: *Resources Policy*, v.30, p. 218-231, 2005.

EL-SHAHAWI, M. S. et al. Ion pairing based polyurethane foam sorbent packed column combined with inductively coupled plasma–optical emission spectrometry for sensitive

determination and chemical speciation of bismuth(III & V) in water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 28, p. 377-383, 2015.

EL-SHARJAWY, A. M.; AMIN, A. S. Use of cloud-point preconcentration for spectrophotometric determination of trace amounts of antimony in biological and environmental samples. *Analytical Biochemistry*, v. 492, p. 1-7, 2016.

EVANGELISTA-BARRET, N. S. et al. Moluscos bivalves: Organismos Bioindicadores da Qualidade Microbiológica das Águas: *Uma Revisão*. *Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal*. v.2, p.18-30, 2008.

FINOTTI, T. H. Concentração plasmática de selênio em indivíduos saudáveis em Campo Grande/Mato Grosso do Sul. 2013. 104f. Dissertação (Mestrado em Saúde e Desenvolvimento) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.

FIORI, C. da S, et al. An alternative approach to bioaccumulation assessment of methyl-Hg, total-Hg, Cd, Pb, Zn in bivalve *Anomalocardia brasiliana* from Rio de Janeiro bays. *Marine Pollution Bulletin*, v.135, p. 418-426, 2018.

FURTADO, L. A.; LUCENA, Í. O.; FERNANDES, J. O.; LEPRI, F. G.; MARTINS, D. L.; SEMAAN, F. S.; *Measurement*. v.125, p.651, 2018.

FERREIRA, M. S.; FONTES, M. P. F.; PACHECO, A. A.; LIMA, H. N.; SANTOS, J. Z.L.; *Sci. Total Environ*. v.709, p.134471, 2020.

FORDE, M. S. et al. Mercury and lead blood concentrations in pregnant women from 10 caribbean countries. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, v. 16, p. 2184 -2190, 2014.

GANRANOOA, L.; CHOKCHASIRIA, R.; GRUDPAN, K. Simple simultaneous determination of iron and manganese by sequential injection spectrophotometry using astilbin extracted from *Smilax china* L. *Talanta*. v.191, p.307-312, 2019.

GARLIPP, A. B. 2006. Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto. Tese de doutorado. Programa de Pesquisa e Pós-graduação em Geodinâmica e Geofísica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GUERRA, W.; ALVES, F. G.; SILVA, K. C. C. Bismuto. *Química nova na escola*. v. 33, 2010.

GOMES, L. C.; CHIPARI-GOMES, A. R.; MIRANDA, T. O.; PEREIRA, T. M.; MERÇON, J.; DAVEL, V. C.; BARBOSA, B. V.; PEREIRA, A. C. H.; FROSSARD, A. RAMOS, J. P. L.; *Brazilian Journal of Biology*. v.79, p.659, 2018.

GONTIJO, B.; BITTENCOURT, F. Arsênio: uma revisão histórica. *Na. Bras. Dermatol*. v. 80, p. 81-85, 2005.

GUILHEN, S. N.; Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). Tese de mestrado, IPEN, São Paulo, 2009.

GUO, J. et al. Associations of blood metal exposure with thyroid hormones in Chinese pregnant women: A cross-sectional stud. *Environment International*, v.121, p.1185-1192, 2018.

GUPTA, A., RAI, D.K., PANDEY, R.S., SHARMA, B. Analysis of some metals in the riverine water, sediments and fish from river Ganges at Allahabad. *Environ. Monit. Assess.* v. 157, p. 449-458, 2009.

HAYS, S. M.; MACEY, K.; PODDALGODA, D.; LU, M.; NONG, A.; AYLWARD, L. L.; *Regulatory Toxicology And Pharmacology.* v.77, p.223, 2016.

Health Canada. (1998). Aluminum. Consultado em 4 de marco, 2019, de Health Canada:http://www.hcsc.gc.ca/ewhsemt/alt_formats/hecssesc/pdf/pubs/watereau/aluminum/aluminum-eng.pdf.

HIGINO, P. A. S.; JESUS, T. B.; CARVALHO, C. E. V.; TONIAL, L. S. S.; CALADO, T. C. S.; *Revista Virtual de Química.* v.4, p.393, 2012.

HOCH, M. Organotin compounds in the environment – an overview. *Applied Geochemistry*, v.16, p.719-743, 2001.

JANOT, N.; PINHEIRO, J. P.; BOTERO, W. G.; MEEUSSEN, J. C. L.; GROENENBERG, E.; *Environ. Chem.*, v.14, p.31, 2016.

JARUP, L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, vol. 68, 167-182, 2003.

JOST, C. L. Aplicação de métodos voltamétricos de análise na especiação de cromo, selênio e antimônio em matrizes salinas. 2010. Tese (Química analítica) - Universidade Federal de Santa Maria, RS.

JUNG, M. Y. et al. Analytical features of microwave plasma-atomic emission spectrometry (MP-AES) for the quantitation of manganese (Mn) in wild grape (*Vitis coignetiae*) red wines: Comparison with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). *Food Chemistry.* v.274, p.20-25, 2019.

KAMEL, A. H.; AMR, A. E. E.; AL-OMAR, M. A.; ELSAYED, E.; *Applied Sciences.* v.9, 2019.

KIRCHENBAUR, M. at al. Determination of In and Sn Mass Fractions in Sixteen Geological Reference Materials by Isotope Dilution MC-ICP-MS. *Geostandards and geoanalytical resarch.* v.42, p.361-367, 2018.

KUMARATHILAKA, P.; SENEWEERA, S.; MEHARG, A.; BUNDSCHUH, J. Arsenic speciation dynamics in paddy rice soil-water environment: sources, physico-chemical, and biological factors - A review. *Water Research.* v. 140, p. 402-414, 2018.

LACERDA, L. D.; SOARES, T. C. M.; COSTA, B. G.; GODOY, M. D. P.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, v.87, p.657, 2011.

LAGERSTRÖM, M. et al. Total tin and organotin speciation in historic layers of antifouling paint on leisure boat hulls. *Environmental Pollution*, v.220, p.1333 - 1341, 2017.

LANNACCONE, P. M. Toxicogenomics: “the call of the wild chip”. *Environmental Health Perspectives*. v.109, p.8-11,2001.

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. 2012. 83f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

LIU, H. et al. Comparison of heavy metal accumulation and cádmium phytonextraction rates among tem leading tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) cultivars in China. *International Journal of Phytoremediation*, v.21, p.699-706, 2019.

MA, Z. et al. Total and inorganic arsenic contents in seaweeds: Absorption, accumulation, transformation and toxicity. *Aquaculture*, v. 497, p. 49-55, 2018.

MACHADO, I. C.; MAIO, F. D.; KIRA, C. S.; CARVALHO, M. F. H.; *Revista do Instituto Adolfo Lutz*. v.61, p.13, 2002.

MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; ESMAEILI, A.; *Talanta*. v.60, p.831, 2003.

MARQUES, R. C.; SILVA, J. R. F.; VIEGAS, O.; NORMANDE, E. S. *Manejo y aprovechamiento y aprovechamiento acuicola de lagunas costeiras in America Latina y El Caribe*. Trabajos presentados por Brasil, Colambia, Cuba, México y Venezuela em II Taller Regional sobre Lagunas Costeiras, México, D. F., 9-12 de fevereiro de 1993.

MILAZZO, A. D. D. et al. Concentração de metais em águas superficiais do estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos. *Cadernos de Geociências*, v. 8, p.42-46, 2011.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B.; *Principles of physical oceanography of estuaries*, 2th ed.; Edusp: São Paulo, 2012.

MEDEIROS, M. A. Ferro. *Química Nova na Escola*, v. 32, p.208-209, 2010.

MOHN, W. W.; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T.; *Water Sci, Technol*. 1999, 40, 273.

MONTES, M. J. F.; PAULO, J. G.; FILHO, G. A. N.; GASPAR, F. L.; FEITOSA, F. A.; JUNIOR, A. C. S.; BATISTA, T. N. F.; TRAVASSOS, R. K.; PITANGA, M. E. J.; *Journal Of Coastal Research*, v.64, p.1798, 2011.

MORTAZAVI, S. S.; FARMANY, A.; *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. v.42, p.539, 2018.

MOHAMMAD, S. Z.; SHAMSPUR, T.; BAGHELANI, Y. M.; *Arabian Journal of Chemistry*. v.12, p.1751, 2014.

MOHAMED, A. A.; SHALABY, A. A.; *Food Chem.*, v.274, p.360, 2019.

MOHAMMADI, S. Z.; SHAMSPUR, T.; BAGHELANI, Y. M.; *Arabian Journal of Chemistry*. v.12, p.1751, 2019.

PANDEY, L. K. et al. Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. *Science of The Total Environment*, v. 651, p. 323-333, 2019.

PANHWARA, A. H.; TUZENA, M.; KAZIB, T. G.; *Talanta*. v.178, p.588, 2018.

PATTERSON, B.; RYAN, J.; DICKLEY, J.; *The Toxicology of Mercury*; New England Journal of Medicine; v. 350, 2004.

PEREIRA, O.M.; HENRIQUES, M. B.; ZENEON, O.; SAKUMA, A.; KIRA, C. S. PEREIRA, O. M.; *Revista do Instituto Adolfo Lutz*. v.61, p.19, 2002.

POPOVIĆ, N. Z.; ĐUKNIĆ, J. A.; ATLAGIĆ, J. Ž. Č.; RAKOVIĆ, M. J.; MARINKOVIĆ, N. S.; TUBIĆ, B. P.; PAUNOVIĆ, M. M.; *Acta Zoologica Bulgarica*, v.68, p.97, 2016.

QUENTEL, F.; FILELLA, M. Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: stability of the trivalent state. *Analytica Chimica Acta*, v. 452, p. 237-244, 2002.

RIGUETO, Y. R. (2014) determinação de ferro em água fluvial na bacia do córrego sujo – Teresópolis por espectrofotometria de absorção molecular no uv-vis. Trabalho de conclusão de curso. Graduação em Química Industrial, Universidade Federal Fluminense, Niterói.

ROHANIFAR, A.; RODRIGUEZ, L. B. DEVASURENDRA, A. M.; ALIPOURASIABI, N.; ANDERSON, J. L.; ANDERSON, J. R.; *Talanta*. v.188, p.570, 2018.

ROSALINO, M. R. R. Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano. 2011. Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

RUIZ, C. M. V. (2014) Interações mercúrio-selênio: uma abordagem integrada de Avaliação de Exposição ao Mercúrio em populações ribeirinhas no município de Porto Velho, Rondônia. Tese de doutorado. Pós-graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

SCHAFER, A. Fundamentos da ecologia e biogeografia das águas continentais. Porto Alegre, UFRGS. p. 533. 1985.

SCHNACK, C. E. et al. Qualidade da água no estuário do rio Urussanga (SC, Brasil): um ambiente afetado pela drenagem ácida de mina. *Revista Brasileira de Biociência*, v. 16, p. 98-106, 2018.

SANTOS, T. M. M. Análise química e microbiológica do sururu (*Mytella Falcata*) com e sem leite de coco. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Nutrição) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SANTOS, H. C. DOS M.; KORN, M. G. A.; FERREIRA, S. L. C.; *Anal. Chim. Acta.* v.426, p.78, 2001.

SILVA, E. S.; CORREIA, L. O.; SANTOS, L. O.; VIERIA, E. V. S.; LEMOS, V. A.; *Microchim. Acta*, v.178, p.269, 2012.

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.

SILVA, G. O. 2006. Zoneamento econômico-ecológico na zona de mistura dos estuários de Curimataú e Cunhaú/ RN -Brasil. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SILVA, E. L. Determinação fotométrica de traços do alumínio, usando um passo de pré-concentração em fluxo com resina catiônica amberlite ir-120. 2000. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Química Analítica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVESTRE, A. L. P.; MILANI, M. I.; ROSSINI, E. L.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. A paper platform for colorimetric determination of aluminum hydrochloride in antiperspirant samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* v. 204, p. 432-435, 2018.

SIMPSON, J. A. et al. Free-radical generation by copper ions and hydrogen peroxide stimulation by hepes buffer. *Biochemica Journal.* v.254, p.519-523, 1988.

SNIGUR, D.; CHEBOTAREV, A.; DUBOVYIY, V.; BARBALAT, D.; BEVZIUK, K.; *Microchem. J.* v.142, p.273, 2018.

SHARIF, R.; CHONG, E.; MENG, C. K.; *Malaysian Journal of Nutrition*, v.22, p.301, 2016.

SHEN, W. et al. Fluorometric determination of zinc(II) by using DNAzyme-modified magnetic microbeads. *Microchimica Acta.* v.185, p. 447, 2018.

SHIRANI, M.; HABIBOLLAHI, S.; AKBARI, A. Centrifuge-less deep eutectic solvent based magnetic nanofluid-linked airagitated liquid–liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and arsenic in food samples and non-alcoholic beverages. *Food Chemistry.* v.281, p.304-311, 2019.

SOARES, T. C. M. 2011. Variação sazonal, transporte e partição de Hg no gradiente fluviomarinho do rio Jaguaribe – CE. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza -CE.

SURIYAGODA, L. D. B; DITTERT, K.; LAMBERS, H. Arsenic in Rice Soils and Potential Agronomic Mitigation Strategies to Reduce Arsenic Bioavailability: A Review. *Pedosphere.* v.28, p. 363-362, 2018.

TAMANO, L. T. O.; LIMA, B. B. C.; SILVA, J.; ARAUJO, D. M. Fishing, processing, commercialization and a propose to fishery waste reuse of sururu mytella falcata in the mundaú lagoon, Maceió – al, Brazil *Geography Path Magazine.*, v.21, p.306, 2020

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

TINÔCO, A.A.P. et al. Avaliação de contaminação por mercúrio em Descoberto, MG. Eng Sanit Ambient, v.15, p.305-314, 2010.

TRIVELIN, L.A. Determinação de Sb(V) em Medicamentos Antileishmanióticos e extração Líquido-Líquido em Sistema Automatizado de Análise em fluxo, 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

VAITSMAM, D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. Para que serve os elementos químicos. Rio de Janeiro: *Interciência*, 2001.

VASQUEZ, M. J.; ALBUÍN, M.; CARRO, A. M.; LORENZO, R. A.; CELA, R.; *Chemosphere.* v. 39, p. 1211. 1999.

WANG, L. et al. Analysis and evaluation of the source of heavy metals in water of the River Changjiang. Environ. Monit. Assess. v. 173, p. 301-313, 2011.

WANG, J. et al. Multivariate statistical evaluation of dissolved trace elements and a water quality assessment in the middle reaches of Huaihe River, Anhui, China. Science of The Total Environment, v. 583, p. 421-431, 2017.

YU, Y.; ZHAO, Q.; BAO, H.; MOU, Q.; SHI, Z.; CHEN, Y.; GAO, Y.; *Geostandards And Geoanalytical Research.* v.44, p.617, 2020.

ZHAO, B.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B.; *Microchim. Acta.* 186, 2019.

ZUZIYAK, J. et al. Voltammetric determination of aluminum(III) as Al-Alizarin S complex in tea leaves and infusions. *Analytical Biochemistry.* v. 558, p. 69,79, 2018.