

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Adilson Costa Santos

**CARACTERIZAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE MATÉRIA
ORGÂNICA NATURAL E ÍONS METÁLICOS POR
ULTRAFILTRAÇÃO EM FLUXO TANGENCIAL COM
MÚLTIPLOS ESTÁGIOS**

São Cristóvão - SE

2009

**CARACTERIZAÇÃO DE INTERAÇÕES ENTRE MATÉRIA
ORGÂNICA NATURAL E ÍONS METÁLICOS POR
ULTRAFILTRAÇÃO EM FLUXO TANGENCIAL COM MÚLTIPLOS
ESTÁGIOS**

Adilson Costa Santos

**Dissertação apresentada ao Núcleo de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Sergipe como
requisito parcial para obtenção do título
de Mestre em Química.**

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão

São Cristóvão / SE

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S237c Santos, Adilson Costa
Caracterização de interações entre matéria orgânica natural e íons metálicos por ultrafiltração em fluxo tangencial com múltiplos estágios. / Adilson Costa Santos. – São Cristóvão, 2009.
60 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, 2009.

Orientador: Prof^a Dr^a Luciane Pimenta Cruz Romão

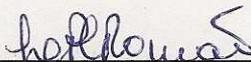
1. Química. 2. Matéria orgânica. 3. Metais – íons. 4. Águas . I. Título.

CDU 547 (813.7)

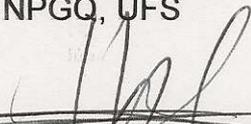
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

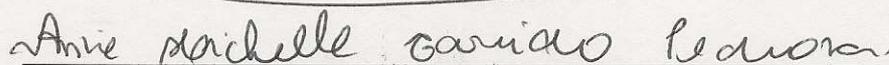
Membros da Comissão Julgadora de Dissertação de Mestrado de Adilson Costa Santos apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, em 22/06/2009.



Prof. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão
NPGQ, UFS



Prof. Dr. Luiz Fabrício Zara
Departamento Gestão Ambiental, UNB



Prof. Dra. Anne Michelle Garrido
NPGQ, UFS

Dedico este trabalho ao Deus Eterno,
aos meus pais e
a Nice, amada minha.

AGRADECIMENTOS

A minha grande amiga orientadora Prof^a. Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão, por ter aceito meu nome como orientando em 2007, mesmo não tendo sido aluno de IC. Seu dinamismo e responsabilidade me marcam desde o tempo de graduação. Agradeço pela paciência durante todo o mestrado e pelo espírito de inovação em tudo que faz.

A minha noiva Valdenice, pelas orações e compreensão durante todas as etapas do mestrado.

Às minhas colegas de graduação Ana Paula Cavalcante e Maria Geovânia Dantas, pelo incentivo ao meu retorno aos estudos, após 10 anos da graduação.

A Dona Bernadete do DEQ, pelo carinho e acolhimento em todos os momentos que precisei.

A colega e irmã na fé Ana Paula dos Santos Batista, que me recebeu amavelmente e me ensinou a navegar na Internet em busca de artigos científicos.

A querida Elisângela de Andrade Passos, que me auxiliou na vida de estudos do LQA, transmitindo muitas dicas no laboratório.

Aos colegas mestrados de minha turma, em especial a Elaine, Clóvis, Pedro Henrique, Débora e Luiz, pela convivência harmônica e amizade frutífera.

Aos professores do NPGQ, especialmente aos doutores Sandro, Carlos Alexandre e Patrocínio, bem como às doutoras Lara, Anne e Eliane, pelas sábias contribuições a este trabalho.

A professora Dr^a. Iramaia, pelo auxílio na montagem e utilização do sistema de UF Vivaflow 200, pela determinação da capacidade de complexação da MON e pelas dicas sobre o OriginLab.

A professora Dr^a. Raquel Nogueira, da UNESP/Araraquara, que fez as primeiras determinações de TOC em amostras a ela encaminhadas.

Ao professor Dr. Luiz Fabrício Zara, pelas primeiras determinações de metais por ICP realizadas na Universidade Católica de Brasília .

Ao Igor Pescara, pelas análises seguintes de metais por ICP, nos quatro tempos de complexação.

Aos alunos de IC do LEMON, Valéria, Mônica, Lourdes, Bruno e Elber, pelo carinho e atenção sempre prestados.

Aos mestrandos do LEMON, Amanda, Grazi, Juliana e André, companheiros do mesmo grupo de pesquisa.

A técnica do Departamento de Química, Edinalva, pela leitura das absorvâncias em 254 e 436 nm. Como sempre, muito prestativa.

A amiga do LQA, Adnivia Santos Costa, pela prontidão nas análises de TOC e de fluorescência, essenciais nesse trabalho.

Ao Governo de Sergipe, em especial a SEED, que me concedeu Afastamento para Curso.

Ao pessoal do Parque Nacional Serra de Itabaiana, por facilitar as coletas de água. Em especial, aos ex-alunos Clenilton e Carlos Wagner.

A grande amiga pedagoga Isabel Santana, que auxiliou no andamento e agilidade do meu processo no Setor de Pessoal da SEED.

A Edivane, diretora do colégio estadual onde leciono, por não ter se oposto ao meu pedido de afastamento.

A Tidinha, César, Bel e Fabiana, pelo apoio na DRE'03, encaminhando ao DRH da Secretaria Estadual de Educação a minha documentação, que possibilitou o meu afastamento remunerado.

A Prefeitura Municipal de Areia Branca, pelo passe no ônibus estudantil.

Aos irmãos da Igreja Batista Peniel de Areia Branca, pelo apoio e intercessão tão necessários ao meu desempenho.

A Leda e Dona Francisca, pelo apoio nas horas mais difíceis.

A todos os alunos e ex-alunos que me incentivaram nessa nova caminhada.

A todos os amigos que direta ou indiretamente me impulsionaram nesse novo desafio.

A minha querida mãe, Dona Suze, que nos deixou em 15 de junho de 2007. A ela agradeço por tudo o que sou atualmente.

Muito obrigado por tudo!



Adilson Costa Santos

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
1.INTRODUÇÃO.....	01
1.1.Matéria orgânica natural (MON) e fracionamento por tamanho molecular.....	01
1.2.O manancial do Parque Nacional Serra de Itabaiana.....	06
1.3.Complexação de espécies metálicas.....	08
1.4.Influência do tempo na complexação de íons metálicos.....	11
1.5. Constantes de estabilidade de complexos metal-MON.....	13
1.6. Identificação da fração com maior teor de substâncias húmicas.....	15
2.OBJETIVOS.....	16
2.1.Objetivo Geral.....	16
2.2.Objetivos Específicos.....	16
3.METODOLOGIA.....	17
3.1.Amostragem.....	17
3.2.Caracterização da amostra in natura.....	17
3.3. Fracionamento da MON utilizando-se ultrafiltração tangencial em múltiplos estágios.....	18

3.4. Influência do tempo de complexação metal-MON.....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1. Fracionamento e caracterização das frações de MON.....	23
4.2. Distribuição de carbono orgânico dissolvido e metais originalmente complexados.....	25
4.3. Influência da adição de metais e do tempo de complexação.....	27
4.3.1. Um (1) dia de contato após adição de íons metálicos.....	27
4.3.2. Sete (7) dias de contato após adição de íons metálicos.....	29
4.3.3. Quinze (15) dias de contato após adição de íons metálicos.....	30
4.3.4. Trinta (30) dias de contato após adição de íons metálicos.....	31
4.4. Estudo da degradação espontânea da MON em função do tempo de agitação da amostra <i>in natura</i>	33
4.5. Espectroscopia de fluorescência das diversas frações.....	34
4.6. Constantes de estabilidade dos complexos Metal-MON.....	36
5. CONCLUSÕES	40
6. PROPOSTAS FUTURAS.....	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cachoeira do Cipó, Gruta da serra de Itabaiana.....	07
Figura 2 - Estrutura de ácido húmico proposta por Schulten e Schnitzer (1993), citado por Barriquello (2005).....	09
Figura 3. Estrutura molecular do PES.....	18
Figura 4 - Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial Vivaflow 200 com membranas de polyethersulfone (PES) com porosidades de 100, 50, 30, 10 e 5 kDa.....	18
Figura 5 - Diagrama representativo de um estágio da ultrafiltração em fluxo tangencial.....	19
Figura 6 - Distribuição das frações de MON em função das respectivas porcentagens de COD e de íons metálicos originalmente complexados.....	25
Figura 7 - Distribuição de carbono e de metais (originalmente presentes + adicionados) nas frações após 1 dia de contato.....	27
Figura 8 - Distribuição de COD e espécies metálicas (originalmente presentes + adicionadas) nas frações após 7 dias de contato.....	29
Figura 9 - Distribuição de COD e de íons metálicos (originalmente presentes + adicionados) nas frações após 15 dias de contato.....	30
Figura 10 - Distribuição de COD e íons metálicos (originalmente presentes + adicionados) nas frações após 30 dias de contato.....	31
Figura 11 - Espectro de fluorescência sincronizado da amostra <i>in natura</i> e das frações.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações gerais sobre a amostra de água <i>in natura</i> da Gruta da Serra do Parque Nacional Serra de Itabaiana.....	21
Tabela 2. Concentrações dos demais 24 elementos.....	22
Tabela 3. Resultados referentes a determinações de carbono orgânico dissolvido e às absorvâncias em 254 e 436 nm.....	23
Tabela 4. Percentuais de carbono orgânico dissolvido nas frações em função do tempo (0, 1, 7, 15 e 30 dias).....	33
Tabela 5. Determinação da constante de estabilidade do complexo Al-MON na amostra original.....	37
Tabela 6. Determinação da constante de estabilidade do complexo Al-MON após 30 dias da adição de íons metálicos.....	37
Tabela 7. Determinação da constante de estabilidade do complexo Cu-MON na amostra original.....	38
Tabela 8. Determinação da constante de estabilidade do complexo Cu-MON após 30 dias.....	38
Tabela 9. Determinação da constante de estabilidade do complexo Fe-MON na amostra original.....	38
Tabela 10. Determinação da constante de estabilidade do complexo Fe-MON após 30 dias.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS

MON – Matéria Orgânica Natural.

MOR – Matéria Orgânica Refratária

MOD – Matéria Orgânica Dissolvida

MOP – Matéria Orgânica Particulada

SH – Substâncias Húmicas

SHA – Substâncias Húmicas Aquáticas

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COHIDRO – Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação de Sergipe

UF – Ultrafiltração

FT – Fluxo Tangencial

CC – Capacidade de Complexação

ICP – OES – Do inglês *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*

PES – Do inglês *Polyethersulfone*

RESUMO

Neste trabalho foram caracterizadas as interações entre a matéria orgânica natural e íons metálicos por meio da técnica da ultrafiltração em fluxo tangencial com múltiplos estágios. Para tal, amostras de água da Gruta da Serra do Parque Nacional Serra de Itabaiana (SE) foram coletadas. Dentre os principais parâmetros determinados, destacam-se o pH, o COD, as absorvâncias em 254 e em 436 nm, a capacidade de complexação em relação ao íon Cu(II) e as concentrações de trinta e três elementos. A amostra foi submetida a ultrafiltração em fluxo tangencial, com cinco estágios, obtendo-se seis frações com tamanhos moleculares em kDa assim descritos: F1 → > 100; F2 → 100-50; F3 → 50-30; F4 → 30-10; F5 → 10-5 e F6 → < 5. As concentrações de nove metais (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Sr), o COD, as absorvâncias no UV-Vis e a fluorescência molecular foram determinadas nas seis frações. Os resultados mostraram que as frações F2 e F5 foram as mais ricas em substâncias húmicas. Adicionaram-se alíquotas de soluções de nove íons metálicos (Al^{3+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Sr^{2+}) a 1 L de amostra, que foi mantida sob agitação magnética durante 30 dias. Nos tempos de 1, 7, 15 e 30 dias foram efetuados novos fracionamentos para investigação do COD e dos teores de íons metálicos nas frações. A distribuição de COD e dos íons metálicos adicionados variou através dos diversos tempos de complexação. As constantes de estabilidade dos complexos formados entre a matéria orgânica natural e os metais alumínio, cobre e ferro também foram determinadas pelo método da ultrafiltração, obtendo-se $\log K (\text{Al}) = 7,1$, $\log K (\text{Cu}) = 6,6$ e $\log K (\text{Fe}) = 7,6$. A caracterização da matéria orgânica natural permitiu avaliar o elevado poder tamponante da mesma em relação aos íons metálicos, bem como comprovar a preservação do manancial em estudo.

ABSTRACT

In this work the interactions between metallic the natural organic matter and ions by means of the technique of the ultrafiltration in tangential flow with multiple stagess of training had been characterized. For such, water samples of the Grotto of the Mountain range of the National Park Mountain range of Itabaiana (SE) had been collected. Amongst the main determined parameters, they are distinguished pH, the DOC, the absorbances in 254 and 436 nm, the complexation capacity in relation to the Cu (II) ion and the concentrations of thirty and three elements. The sample was submitted the ultrafiltration in tangential flow, with five stages of training, getting itself six fractions with thus described molecular sizes in kDa: F1 : > 100; F2 : 100-50; F3 : 50-30; F4 : 30-10; F5 : 10-5 and F6 : < 5. The concentrations of nine metals (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Sr.), the DOC, the absorbances in UV-Vis and the molecular fluorescence had been determined in the six fractions. The results had shown that the fractions F2 and F5 had been richest in humics substances. They had added aliquot of metallic solutions of nine ions (Al^{3+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} and Sr^{2+}) the 1 L of sample, that was kept under magnetic agitation during 30 days. In the times of 1, 7, 15 and 30 days had been effected new fractionaments for inquiry of the DOC and metallic texts of ions in the fractions. The distribution of added metallic DOC and ions varied through the diverse times of complexation. The stability constants of the complexes formed between the natural organic matter and metals aluminum, cooper and iron also had been determined by the method of the ultrafiltration, getting itself $\log K (\text{Al}) = 7,1$, $\log K (\text{Cu}) = 6,6$ and $\log K (\text{Fe}) = 7,6$. The characterization of the natural organic matter allowed to evaluate the high one to be able buffering of the same one in relation to metallic ions, as well as proving the preservation of the source in study

1 – INTRODUÇÃO

1.1. Matéria orgânica natural (MON) e fracionamento por tamanho molecular

A expressão 'matéria orgânica natural' (MON) é um termo usado para designar toda a matéria orgânica em um reservatório ou ecossistema natural, sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica (Buffle, 1990).

Essa matéria orgânica encontrada em águas naturais possui uma grande variedade de propriedades e é constituída de uma mistura extremamente complexa de compostos, a maior parte dos quais (~80%) ainda não identificados (Buffle, 1990). Trata-se de compostos com estrutura química indefinida, com tempo de permanência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação, denominados, genericamente, matéria orgânica refratária (MOR). Os outros 20 % restantes consiste de compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos (Romão, 2003).

A matéria orgânica natural é um componente responsável por vários processos químicos e biológicos em águas. Quanto a sua distribuição no ambiente aquático, pode ser descrita como matéria orgânica dissolvida (MOD) ou como matéria orgânica particulada (MOP). A MOD é definida operacionalmente como a fração que atravessa uma membrana de porosidade 0,45 µm e usualmente constitui a maior parte da matéria orgânica presente em água de rios. Por sua vez, a MOP é aquela que fica retida na membrana de 0,45 µm (Thurman, 1985).

A maior parte dessa MON presente em ambientes aquáticos está na forma de substâncias húmicas (SH), as quais são encontradas em solos, turfas, sedimentos e águas naturais. Podem ser classificadas como substâncias de coloração escura, de natureza heterogênea, elevada massa molar, estrutura complexa e indefinida. Estas substâncias são transportadas para as águas naturais por processos de lixiviação e/ou erosão, podendo ainda ser formadas diretamente no meio aquático por decomposição de plantas e organismos

(Romão *et al.*, 2003(a)). A gênese desses compostos é explicada pela decomposição de resíduos animais e vegetais, bem como pela atividade de síntese de microrganismos. Possuem alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, carbonilas e hidroxilas fenólicas (Rosa *et al.*, 2007).

Para Rocha (2000), as SH desempenham um importante papel no destino e transporte de contaminantes, bem como no ciclo de nutrientes do ambiente. As SH, por serem uma classe complexa de polieletrólitos biogênicos, exibem uma grande variedade de tamanhos moleculares, estruturas e funcionalidades. Esse comportamento possibilita a ocorrência de inúmeras reações no ambiente.

Buffle *et al.*, (1990) afirmaram que os complexantes naturais como as SH, por sua heterogeneidade físico-química, desempenham um importante papel no controle das concentrações de íons metálicos livres em sistemas naturais, agindo como um tampão desses íons. Isso revela um importante papel desses compostos na manutenção da vida, visto que possibilita aos organismos adaptação frente a grandes perturbações no ambiente.

Segundo Saar e Weber (1982), os ácidos fúlvicos apresentam a capacidade de formar complexos com íons metálicos. Esses ácidos, assim como os húmicos, podem alterar a mobilidade geoquímica daqueles íons. Segundo esses autores o ácido fúlvico em sistemas aquáticos naturais é um tampão de íon metálico. Como todo tampão, sua capacidade é limitada. Este limite define o que é chamado de capacidade de complexação de uma amostra de água.

A presença das SH em águas naturais é a principal responsável pela sua coloração. Elas apresentam caráter hidrofóbico e servem de substrato para o crescimento de microrganismos e de transporte de contaminantes orgânicos hidrofóbicos e inorgânicos (Tan, 2003).

A MON exibe propriedades singulares como complexação, redução química, transporte e biodisponibilidade de metais, dentre outras; sendo assim, tem sido objeto intenso de investigação científica. No entanto, segundo Buffle (1990), para trabalhar com essa mistura complexa, procedimentos adequados

para extração e fracionamento são de fundamental importância. O fracionamento baseado no tamanho molecular ajuda a diminuir a heterogeneidade e a complexidade do material a ser investigado.

Sistemas de ultrafiltração (UF) em fluxo tangencial (FT) permitem filtração relativamente rápida devido ao reduzido processo de obstrução dos poros, pois os compostos acumulados na superfície da membrana são deslocados pelo forte fluxo cruzado (Rocha *et al.*, 2000). O fracionamento de substâncias húmicas por UF em filtros adequados é o método mais simples para estudar essa complexa mistura de macromoléculas. Assim, a caracterização de importantes propriedades físicas e químicas da MOD, como solubilidade, acidez, teor de carbono orgânico, capacidade complexante por íons metálicos, distribuição de grupos funcionais reativos, dentre outras, pode ser feita em função dos diferentes tamanhos moleculares.

Esses sistemas de UF em FT com múltiplos estágios podem ser uma importante técnica para a especiação de metais e caracterização da MON com diferentes tamanhos moleculares em águas naturais. Burba *et al.* (1994) afirmaram que a UF é um dos poucos métodos de separação que não necessita de um meio de separação adicional (a amostra já é disponibilizada prontamente), nem de reagentes adicionais. Além disso, possibilita uma fácil operacionabilidade, dispensando aparatos complexos ou de manuseio intrincado. No caso do estudo das SH, constituintes mais relevantes da MON, o argumento mais válido para utilização da UF é o fato de que muitas de suas interações e processos no ambiente podem ser mais ou menos dependentes de seu tamanho molecular, como a capacidade de complexar poluentes diversos.

Rocha *et al.* (2000) construíram um sistema de fracionamento seqüencial por ultrafiltração, utilizando filtros comercialmente disponíveis, com membranas polietersulfônicas para fracionar as SH em diferentes tamanhos moleculares. Conseguiram separar e concentrar SH em seis frações nos seguintes tamanhos moleculares em kDa: >100 ; 50-100 ; 30-50 ; 10-30 ; 5-10 e <5. A quantidade de filtros, bem como a porosidade dos mesmos podem ser alteradas de acordo com as características da amostra e a necessidade do trabalho.

Esse mesmo sistema foi utilizado por Sangentini Jr *et al.*(2001) a fim de melhor investigar as interações entre metais e Substâncias Húmicas Aquáticas isoladas de amostras de água do Rio Negro, AM. Foram obtidas seis frações nos mesmos intervalos de tamanhos moleculares, possibilitando a determinação de cinco metais em cada fração: níquel, cobre, zinco, cádmio e chumbo. Após adição de volumes específicos de soluções dos referidos metais, a amostra de água com SH aquáticas foi submetida a agitação por um período de 10 dias. Nos tempos de 1 e 10 dias foram feitas novas ultrafiltrações, com o propósito de avaliar a influência do tempo na complexação dos metais. Concluiu-se que após 10 dias decorridos, o sistema apresentou características semelhantes às aquelas distribuições de metais originalmente complexados pelas SHA.

Nifant'eva *et al.* (2001) aplicaram a UF na determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados por zinco e cobre com SH. Eles provaram que o fracionamento por tamanho molecular é um procedimento eficiente para determinação simultânea daquelas constantes. O procedimento foi realizado em série, sendo que a solução inicial foi conseqüentemente filtrada por membranas do tipo polietersulfônica, com porosidade de 10^5 , 10^4 e 10^3 unidades de massa molecular (Da). Analisaram o teor de carbono orgânico dissolvido nas três frações, que foram delimitadas como $> 10^5$, $10^5 - 10^4$ e $10^4 - 10^3$, bem como as concentrações de SH. Concluíram que as diferentes habilidades de complexação demonstradas nos resultados podem ser atribuídas aos diferentes tamanhos moleculares das frações obtidas. Sendo assim, a UF em três estágios possibilitou caracterizar a estabilidade dos complexos formados entre os dois metais (Zn e Cu) e as frações de SH obtidas.

Araújo *et al.* (2002) também utilizaram o sistema de ultrafiltração tangencial em múltiplos estágios desenvolvido por Rocha *et al.* (2001), no intuito de estudar a distribuição de metais em frações húmicas de diferentes tamanhos moleculares. Concluíram que o fracionamento mostrou uma relação direta entre as porcentagens de COD e de metais originalmente complexados nas diferentes frações, bem como foi possível a determinação das constantes de troca entre íons Cu(II) adicionados e as espécies metálicas originalmente complexadas nas frações.

Hassan *et al.* (2006) combinaram as vantagens do fracionamento por tamanho molecular e a caracterização cinética para melhor investigar o comportamento de metais como alumínio, ferro e níquel em sistemas de águas naturais. O fracionamento foi desenvolvido por filtros de 0,45 µm e posterior UF seqüencial. As frações foram obtidas por meio de três filtros de porosidade 100, 10 e 1 kDa.

As águas de rios normalmente apresentam elevado teor de matéria orgânica natural, especialmente aquelas que compõem mananciais com intensa vegetação nativa. A coloração escura dessas águas é um indicativo de elevados teores de COD do tipo SH. Segundo Thurman (1985), o COD de rios varia como o tamanho do rio, com a vegetação, com o clima e com a estação do ano. O COD em rios e lagos em regiões de clima temperado, varia de 2 a 10 mg/L. A combinação da produção primária de matéria vegetal e da decomposição controla a quantidade de COD em águas.

A necessidade de estudos abrangendo a caracterização da MON está relacionada com o entendimento ambiental da interação que ocorre entre essa MON, muito presente em águas naturais, com metais contaminantes, cada dia mais comuns no meio aquático devido ao desenvolvimento industrial.

1.2. O manancial do Parque Nacional Serra de Itabaiana

O Parque Nacional Serra de Itabaiana é o primeiro parque nacional do estado de Sergipe. Situado na Mesorregião do agreste daquele estado (localizado a 10°40'52" S e 37°25'15" W) abrange os municípios de Areia Branca, Itaporanga d'Ajuda e Laranjeiras. O clima local é quente e úmido, com chuvas de outono-inverno (1.200 a 1300 mm/ano) e temperaturas médias mensais oscilando entre 17 e 23°C (Bezerra *et al.*,2008) Foi institucionalizado em junho de 2005 e compreende uma área de 7966 hectares, dos quais apenas 3,5% estão regularizados. A entrada do referido parque fica na cidade de Areia Branca, no km 37 da rodovia BR 235. Tem por objetivos preservar ecossistemas naturais existentes e permitir a realização de pesquisas científicas e o desenvolvimento de atividades de educação ambiental e turismo ecológico.

Além da importância da biodiversidade local, o Parque, formado pelas serras residuais, domina o relevo da região do agreste sergipano, dotando a área de importância paisagística. Em sua paisagem sobressaem as Serras de Itabaiana, Comprida e do Cajueiro.

A unidade de conservação protege ainda as nascentes de dois rios importantes, o Cotinguiba e o Poxim, que responde pelo abastecimento de água de grande parte da capital, Aracaju, uma das poucas ações concretas de proteção à água doce de Sergipe, além de preservar importantes remanescentes de Mata Atlântica. Os riachos Coqueiro, Água Fria e dos Negros, bem como a cachoeira do Cipó (Gruta da Serra) integram a paisagem hidrológica que acabam por formar o Ribeirão do Coqueiro, que segundo a COHIDRO, Companhia de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Irrigação de Sergipe, é o manancial de captação para o sistema de abastecimento de água para consumo humano e projetos de irrigação, da região agreste, envolvendo principalmente os municípios de Itabaiana e Areia Branca.

O Ribeirão do Coqueiro recebe as águas que advém do manancial da Serra e do rio Jacarecica, afluente do Rio Sergipe. Nesse rio, foi construída a barragem que serve ao sistema de irrigação Jacarecica II, bem como ao consumo humano, abrangendo os municípios de Areia Branca (sede), povoado

Rio das Pedras, Itabaiana (sede) e povoados circunvizinhos. A população estimada que é atendida por esse manancial é de 63.840 habitantes, existindo uma previsão futura de aumento de consumo para uma população aproximada de 105.600 habitantes (COHIDRO,2009).

Na Gruta da Serra (Figura 1), local de difícil acesso e de intensa vegetação nativa, deságua a Cachoeira do Cipó, cuja nascente fica situada a poucos metros da queda d'água. A coloração escura da água evidencia a presença significativa de matéria orgânica natural, o que propicia as investigações pretendidas neste trabalho.

O primeiro trabalho envolvendo as águas desse manancial foi o de Cunha *et al.* (2008), que mostrou o efeito da competição de Cu(II) e Ni(II) na estabilidade cinética do Cr(III) complexado com matéria orgânica natural em amostras de água da Gruta da Serra.

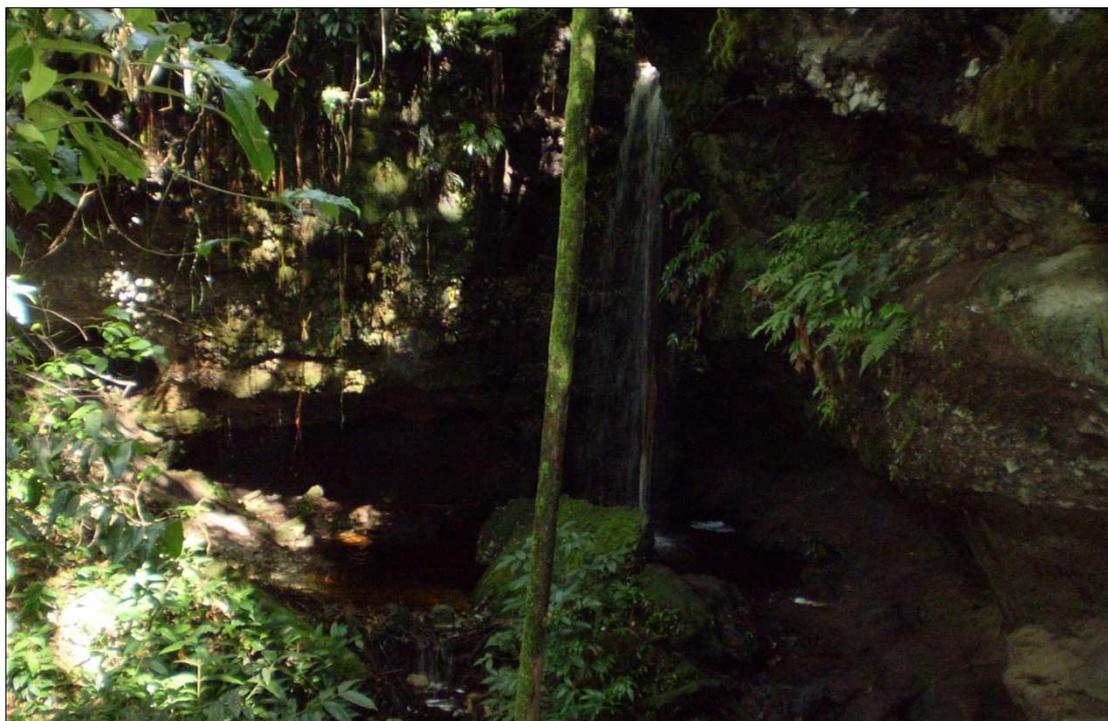


Figura 01. *Cachoeira do Cipó, Gruta da Serra de Itabaiana*

1.3. Complexação de espécies metálicas

Para Buffle (1990), a composição química das águas naturais é altamente complexa; é possível encontrar nelas a maioria dos elementos da tabela periódica, mais um vasto número de compostos orgânicos. Sendo assim, inumeráveis interações podem ocorrer envolvendo seus componentes.

Segundo o referido autor, o estágio atual do nosso conhecimento nos permite separar os compostos inorgânicos e orgânicos, presentes em águas naturais, em dois grupos: os que são de pequeno tamanho molecular (cátions inorgânicos hidratados, ânions inorgânicos e componentes orgânicos simples) e aqueles de elevado tamanho molecular (compostos fúlvicos, peptídeos, polissacarídeos, proteínas, substâncias húmicas, complexos polinucleares e compostos coloidais).

Os compostos em água que podem reagir com um cátion inorgânico são chamados agentes complexantes (ou simplesmente complexantes) e o resultado desta combinação é conhecido como complexo. Para Jones (2002), os complexos ou compostos de coordenação são formados entre um ácido e uma base de Lewis, sendo o ácido de Lewis um receptor de pares eletrônicos, e a base de Lewis, um doador de pares eletrônicos. Cada agente complexante pode apresentar um ou vários sítios de coordenação. Um sítio de coordenação é definido como um provável ponto de coordenação do íon metálico ao ligante. O íon metálico pode interagir com um ou mais sítios de coordenação doadores de elétrons, constituindo os ligantes mono ou multidentados, respectivamente. No último caso, o complexo que é formado é conhecido como quelato.

Buffle (1990) ainda informa que os principais átomos doadores de elétrons são o F, Cl, Br e o I; o O, S, Se e Te; o N, P e As, bem como o C. Afirma que a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos encontrados em sistemas aquáticos podem agir como complexantes. Dentre os orgânicos estão as substâncias húmicas, como os ácidos húmicos e fúlvicos. A estrutura dos ácidos húmicos evidencia diversos sítios de coordenação disponíveis, conforme Figura 2. Os ácidos fúlvicos apresentam estrutura semelhante, embora com massa molecular menor.

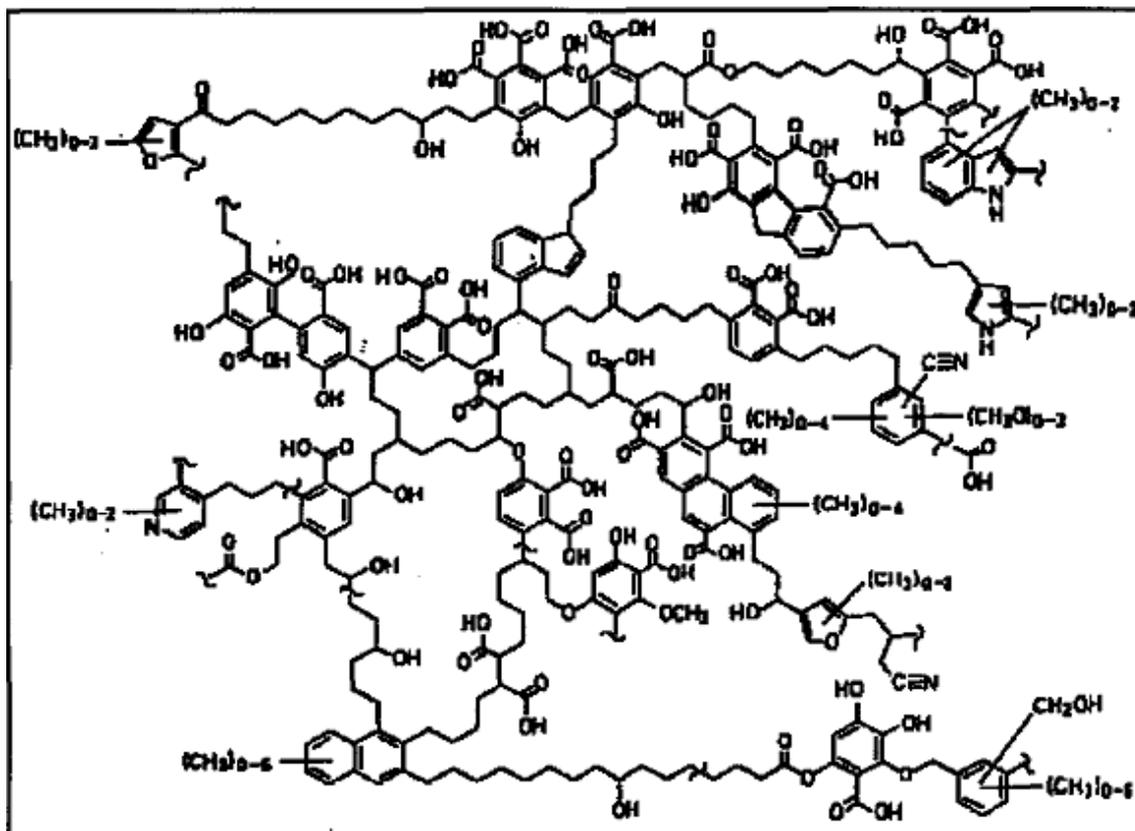


Figura 2. Estrutura de ácido húmico proposta por Schulten e Schnitzer (1993), citado por Barriquello (2005)

Segundo Tipping (2002), as interações de metais com os ligantes são de grande importância na indústria, bioquímica e medicina, bem como nas ciências ambientais. Quando um cátion combina-se a um ligante é possível que se forme um complexo. Em muitas moléculas orgânicas presentes no ambiente, inclusive nas substâncias húmicas, há uma distribuição de sítios de coordenação.

Devido a grande heterogeneidade nos sítios de coordenação das SH e à grande variedade de íons metálicos no meio, existe uma forte competição entre as espécies metálicas pelos sítios de ligação na matéria orgânica natural, o que dificulta o entendimento dos processos químicos que se desenvolvem no meio aquático.

Graças às suas propriedades de complexação, as substâncias húmicas atuam como importantes tampões naturais no ambiente, ligando-se fortemente a contaminantes orgânicos e inorgânicos. A estabilidade termodinâmica e cinética da espécie (complexo) SH-contaminante influencia diretamente seu

transporte, acumulação e disponibilidade biológica na biosfera (Rosa *et al.*,2007).

Informações analíticas sobre labilidade de complexos SH-metal e suas possíveis transformações em espécies de estabilidade mais ou menos elevada são de relevância crescente. Uma variedade de métodos tem sido proposta, como as técnicas eletroquímicas e cromatográficas, a fim de estudar a capacidade complexante de SH, o equilíbrio SH-Metal e a dinâmica dos complexos. Métodos eletroquímicos, espectroscópicos e cromatográficos são preferencialmente utilizados na investigação de metais ligados a substâncias húmicas (Castro *et al.*,2005).

O transporte, complexação, biodisponibilidade e a ação de metais no ambiente dependem da estabilidade do complexo SH-Metal. Para Rosa *et al.* (2007), essa estabilidade é determinada por uma série de fatores como o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração/característica da SH, pH, tempo de complexação, dentre outros.

Pédrot *et al.* (2008) sugerem que uma grande fração de metais traço estão fortemente associados com o carbono orgânico dissolvido(COD) incluindo matéria orgânica coloidal em águas naturais. Sendo assim, a matéria orgânica pode (i) fixar elementos traço e imobiliza-los no solo como complexos organo minerais ou (ii) migrar com a solução do solo e induzir transferência do elemento traço dentro do ecossistema para águas subterrâneas ou águas de superfície.

O transporte de metais em sistemas aquáticos naturais depende da forma de ligação dos ligantes com o metal. Além da interação com partículas coloidais e material do solo, a formação de complexo é uma das mais importantes reações dos íons metálicos nesses sistemas, o que impulsiona o desenvolvimento de novas pesquisas para melhor elucidá-las.

Como para muitas moléculas orgânicas em águas naturais, incluindo as substâncias húmicas, há uma diversidade de sítios ligantes, as interações de complexação não podem ser consideradas de forma isolada. Inúmeras reações ocorrem paralelamente, evidenciando a competição dos diversos cátions pelos referidos sítios na matéria orgânica natural.

Sargentini Jr *et al.*(2001) desenvolveram uma pesquisa no sentido de caracterizar a distribuição de cinco metais traço de interesse ambiental (Cu, Cd, Ni, Pb e Zn) em frações de diferentes tamanhos moleculares de SH extraídas de amostras de água do Rio Negro, AM . Por meio de tempos de complexação diferenciados, obtiveram importantes informações que ratificaram a ocorrência de rearranjos inter e/ou intramoleculares na matéria húmica.

1.4. A influência do tempo na complexação de íons metálicos

A influência do tempo na transformação de compostos do tipo Metal-SH formados em intervalos diversos, segundo Burba (1994), é uma questão a ser melhor esclarecida. A influência do tempo é um importante parâmetro que influencia a reatividade dos metais em substâncias húmicas.

Burba (1994) sugere que os íons metálicos recentemente complexados pela matéria húmica estão preferencialmente ligados a grupos funcionais facilmente acessíveis nas macromoléculas orgânicas. Dessa forma, avaliou a influência de cada processo de transformação na separação por troca iônica de Cu (II), que foi complexado por SH aquática, em tempos que variaram de 30 min a 18 dias. Os intervalos de complexação foram 0,5 h, 2 h, 6 h, 24 h, 6 dias e 18 dias.

Com essa metodologia foi possível concluir que pequenas quantidades de Cu (II) complexadas rapidamente (no tempo de 0,5 h), puderam ser separadas após um período relativamente curto (6 h), com uma razão de recuperação maior que 90%. O acréscimo sistemático no tempo de complexação até 18 dias, entretanto, retardou a troca com o complexante sintético. Outros metais como Mn, Zn, Ni, Fe, Cr e Al foram avaliados também quanto aos referidos tempos de complexação, comprovando que houve competição dos vários metais adicionados pelos sítios de coordenação disponíveis.

Martinez *et al* (2003) estudaram os efeitos da temperatura e do tempo na liberação de COD e de elementos em amostra de solo. O estudo se concentrou na quantidade e característica do COD liberado e nas concentrações de metais traço. Os tempos de 2 dias, 2 semanas e 2 meses foram utilizados. A temperatura dos experimentos variou de 10 a 90°C. Essa escala foi mantida

para avaliação da liberação de COD de amostra de solo contaminado por metais como Cd, Ni, Cu e Pb. Ficou evidente que à temperatura de 90°C e no tempo de 2 meses a liberação de COD foi a mais elevada. O cobre teve máxima liberação ao término de 2 meses, na temperatura de 70°C.

Lippold *et al.*(2007) desenvolveram uma pesquisa sobre os efeitos da competição do Fe (III) na complexação de metais por substâncias húmicas, fazendo uso da caracterização via tempos de reação. Complexação com diferentes materiais húmicos foram examinados em experimentos com troca de cátion, usando Fe-59 e Eu-152 como traçadores radioativos para medidas em sistemas diluídos como encontrados na natureza. Os tempos de complexação utilizados neste trabalho foram de uma semana a 4 meses. Como conclusão, observou-se que o tempo de reação determinou mudanças nas estruturas das moléculas húmicas.

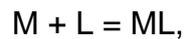
A pesquisa de Sargentini *et al.* (2001) discutiu os efeitos do tempo de complexação de cinco metais (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) por SH aquáticas do Rio Negro, AM. Avaliou a distribuição de carbono orgânico dissolvido e dos metais em amostras *in natura*, bem como nos tempos de 24 h e 10 dias de complexação. Concluiu que houve rearranjos nas moléculas das SH por meio das variações nos percentuais de COD e metais nas diversas frações com diferentes tamanhos moleculares.

Esse último trabalho desperta o interesse quanto ao comportamento da MON diante da adição de íons metálicos em águas com elevado teor de COD, como as que formam o manancial da Serra de Itabaiana. Mais espécies metálicas podem ser investigadas em intervalos de tempos maiores.

Como ainda não há pesquisas em Sergipe que tratem da caracterização físico-química da matéria orgânica natural em águas, além do texto de Cunha *et al.* (2008), o presente trabalho pretende trazer novos subsídios que esclareçam melhor a dinâmica desse sistema aquático natural.

1.5. Constantes de estabilidade de complexos metal-MON

A constante de equilíbrio para a reação entre o metal e um ou mais ligantes é referida como a constante de estabilidade. Essa constante é um importante parâmetro para se avaliar qual íon metálico tem maior poder de interação com a MON. Nas reações de complexação, o símbolo K é convencional (Tipping, 2002). As referidas reações podem ser representadas simplificadaamente como:



em que M representa o cátion metálico, L é o ligante e ML é o complexo formado. A constante K pode ser calculada conforme a equação 1:

$$K = \frac{[ML]}{[M].[L]} \text{ (equação 1)}$$

Nifant'eva *et al.*(2001) afirmam que diferentes métodos analíticos para determinação de constantes de estabilidade (K) de complexos são usualmente aplicados. No entanto, devido à ausência de um modelo que descreva a dependência de K a diferentes fatores, é possível calcular constantes de estabilidade condicional em águas naturais. Sendo assim, as concentrações dos metais, em mol.L⁻¹, podem ser determinadas, bem como o COD, em todas as frações com diversos tamanhos moleculares.

Para o termo [ML], assume-se a concentração de complexo retido no respectivo estágio da UF; [M] será a concentração de metal não ligado, que é assumido como sendo aproximadamente equivalente à concentração de metal no filtrado após o último estágio da UF em apreciação (membrana de 5 kDa) e [L] corresponde a concentração de ligante, tomado como sendo 50% do COD. As massas moleculares do complexo e do ligante devem ser calculadas levando-se em conta a porosidade da membrana do estágio específico da UF.

Métodos de troca iônica, métodos voltamétricos e algumas outras técnicas apresentam o inconveniente de perturbar o equilíbrio de complexação. A vantagem da UF é que sua sensibilidade é limitada pela sensibilidade da técnica usada para determinar a quantidade total do metal no filtrado (geralmente espectrometria atômica), que não perturba o equilíbrio durante a determinação.

Araújo *et al.*(2002) determinaram as constantes de troca entre íons Cu(II) adicionados e espécies metálicas complexadas nas frações, utilizando procedimento analítico baseado em ultrafiltração. A determinação das constantes de troca foi feita com base na lei de ação das massas e no procedimento analítico proposto por Burba *et al.* Concluíram que os complexos Al-SHA e Fe-SHA possuem mais estabilidade que os complexos Co-SHA. Além disso, perceberam para espécies trivalentes (Al e Fe) uma menor dependência da estabilidade do complexo M-SHA em função do tamanho molecular.

A utilização das constantes de estabilidade de complexos em amostras *in natura* é uma ferramenta auxiliar no entendimento das interações entre espécies metálicas e MON, o que possibilita um melhor entendimento dos processos que se desenvolvem no ambiente aquático.

1.6. Identificação da fração com maior teor de substâncias húmicas

Frimmel *et al.* (2002) afirmam que uma importante propriedade da MON é a absorbância no UV e na região do visível. A absorção no UV-Vis é notada por causa de cromóforos com dupla ligação C=C e C=O que podem ser conjugadas. O comprimento de onda de 254 nm (UV) e a cor amarela ou amarelo-amarronzada, representada pelo comprimento de 436 nm, são usadas para quantificação.

A absorção na região UV é causada pela excitação de par eletrônico isolado de oxigênio e das duplas ligações conjugadas C=C. A absorção na região visível, responsável pela cor amarelo-amarronzada das SH, é devido ao par eletrônico isolado e a sistemas de transferência de carga. Alguns cromóforos típicos possuem estrutura de quinonas e grupos C=C, C=O e N=O conjugados ou insaturados. A razão entre as absorbâncias em 254 e 436 nm (A_{254}/A_{436}) é um parâmetro muito aplicado na caracterização de soluções contendo SH. Geralmente essa razão é baixa para ácidos húmicos e fúlvicos.

A espectroscopia de emissão de fluorescência, segundo Azevedo e Nozaki (2008), tem sido aplicada para caracterizar, diferenciar e classificar a matéria orgânica natural, assim como a espectroscopia de absorção na região do Uv-Vis.

Alguns picos obtidos nos espectros de varredura sincronizada também são empregados nos estudos das SH. O pico de 310-370 nm está relacionado a dois anéis aromáticos; de 370-400 nm, ao ácido fúlvico; de 470 nm ou mais, ao ácido húmico.

Rosa *et al.* (2005) utilizaram a espectroscopia de fluorescência para avaliar o grau de humificação de SH de solos da região amazônica. Nesse trabalho, usaram o comprimento de onda azul e uma fonte de excitação a 465 nm.

Peuravuori, Koivikko e Pihlaja (2002) aplicaram a espectroscopia de fluorescência no modo sincronizado na caracterização, diferenciação e classificação de matéria húmica aquática. Diversas classes de cromóforos foram detectadas em amostras de MON por meio dessa técnica, em que o

comprimento de onda de excitação e o de emissão são varridos sincronizadamente em um intervalo constante de comprimento de onda.

2 – OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Caracterizar as interações entre matéria orgânica natural e íons metálicos, fazendo uso da ultrafiltração em fluxo tangencial em múltiplos estágios.

2.2. Objetivos Específicos

Separar os componentes da matéria orgânica natural por tamanho molecular;

Determinar a concentração de espécies metálicas na amostra *in natura* e nas frações de diferentes tamanhos moleculares;

Determinar o teor de carbono orgânico dissolvido na amostra *in natura* e nas diversas frações;

Estudar a complexação dos íons metálicos na MON;

Realizar novos fracionamentos em intervalos de tempo variados, permitindo avaliar a influência do tempo de contato na disponibilização dos metais e da MON;

Discutir a distribuição do COD e dos metais nas frações em função do tempo.

Determinar as constantes de estabilidade dos complexos formados com íons metálicos na amostra original e após 30 dias de agitação.

3- METODOLOGIA

3.1. Amostragem

Amostras de água foram coletadas diretamente na Cachoeira do Cipó, mais especificamente no interior da gruta da serra. Esta é uma região de intensa vegetação nativa do Parque Nacional Serra de Itabaiana. Para este trabalho foram realizadas duas coletas: a primeira ocorreu em dezembro de 2007; a segunda, em junho de 2008. Em cada coleta foram trazidos 6 L de água em vasos de polietileno previamente descontaminados. Apenas um ponto de coleta foi tomado: diretamente da queda d'água. O horário das coletas foi pela manhã, em torno das 9h.

As amostras foram trazidas imediatamente ao laboratório, sendo que a partir de alíquotas da mesma, foram feitas medidas de pH e condutividade. A seguir foi realizada filtração à vácuo da água, usando filtro com porosidade 0,45 µm. As amostras filtradas foram armazenadas em refrigerador por um período de 30 dias, à temperatura média de 15°C.

3.2. Caracterização da amostra *in natura*

A partir da amostra *in natura* foram medidos o pH e a condutividade. Após filtração à vácuo com filtro de 0,45 µm, determinou-se o COD, a concentração de 33 elementos (a maioria deles são metais) e a capacidade de complexação da MON. Os 33 elementos foram : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn e Zr.

O COD (carbono orgânico dissolvido) foi determinado pelo método de combustão catalítica, em que a amostra é carregada a um tubo de combustão contendo platina suportada em alumina, sob atmosfera de oxigênio em equipamento Shimadzu TOC-5000 Analyser.

A capacidade de complexação (CC) foi determinada pelo método da ultrafiltração segundo modelo proposto por Romão *et al*, (2003(a)) para o íon Cu(II). Esse cátion tem sido usado como referência em diversos estudos envolvendo a MON.

Os íons metálicos foram determinados por meio de espectroscopia de emissão atômica por plasma de argônio induzido (ICP-OES), utilizando as respectivas linhas de emissão mais sensíveis a cada elemento.

3.3. Fracionamento da MON utilizando-se ultrafiltração tangencial em múltiplos estágios

As amostras *in natura* foi fracionada em um equipamento de ultrafiltração seqüencial em múltiplos estágios, modelo Vivaflow 200 da Vivascience, constituído de bomba peristáltica e por cinco filtros de membrana *polyethersulfone* (PES) (Figura 3) com porosidade de 100, 50, 30, 10 e 5 kDa, respectivamente (Figura 4). Para tal, utilizou-se 500 mL da água filtrada. O procedimento foi realizado à temperatura ambiente.

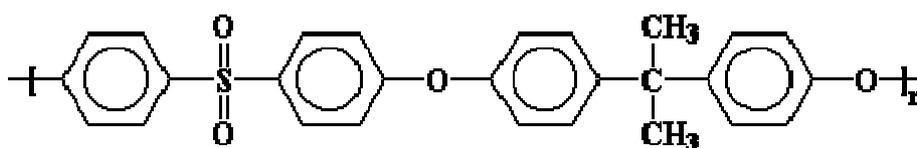


Figura 3. Estrutura molecular do PES



Figura 4. Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial Vivaflow 200 com membranas de polyethersulfone (PES) com porosidades de 100, 50, 30, 10 e 5 kDa.

O primeiro filtro utilizado foi o de 100 kDa. A amostra é bombeada, entra no filtro e sai por dois canais: o do filtrado (< 100 kDa) e o do rejeito (>100 kDa). O rejeito é coletado no recipiente de entrada, a fim de concentrar a alíquota que constituirá a primeira fração (F1 $\rightarrow > 100$ kDa). O filtrado obtido será passado pelo segundo filtro (50 kDa), obtendo-se novo rejeito e novo filtrado. O retorno é coletado no recipiente de entrada. Obtêm-se a segunda fração (F2 $\rightarrow 100-50$ kDa). A Figura 5 esquematiza o processo que ocorre em cada estágio da ultrafiltração.

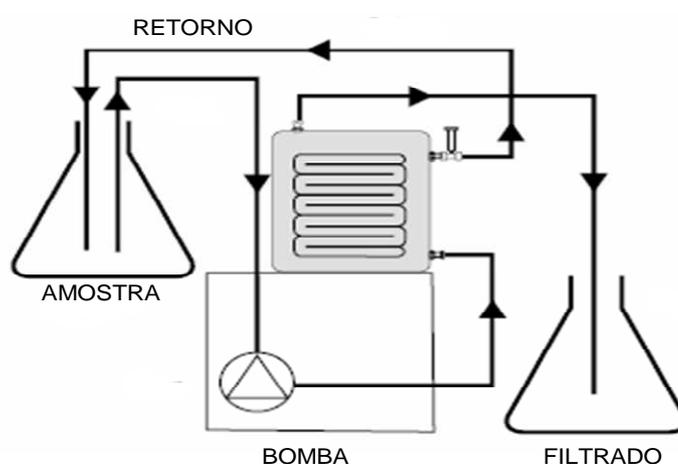


Figura 5. *Diagrama representativo de um estágio da ultrafiltração em fluxo tangencial*

Por esse diagrama nota-se que a amostra bombeada até o filtro forma o filtrado e o retorno, os quais são coletados em recipientes distintos.

Efetuuou-se todo o processo com os demais filtros, até que ao término do processo obtiveram-se seis frações, a saber: >100 (F1); 100-50(F2); 50-30(F3); 30-10(F4); 10-5(F5) e < 5 (F6) kDa. O fluxo do filtrado variou entre 10 e 20 mL.min⁻¹. O tempo total de passagem da amostra pelos cinco estágios foi de 4 horas. A limpeza de cada membrana foi feita com solução de NaOH a 0,5 mol.L⁻¹, usando-se 300 mL em cada estágio. A seguir, usou-se água desionizada para remover o excesso de hidróxido sobre as membranas.

As frações obtidas foram submetidas à análise de COD e de nove metais, por ICP-OES, originalmente complexados (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni,

Pb e Sr). As espectroscopias de absorção molecular na região do UV/Vis (em 254 e em 436 nm) e de fluorescência molecular foram empregadas na identificação da fração mais humificada. Foi necessário ajustar o teor de carbono na fração F1, por ser a mais concentrada em COD. O ajuste foi feito com uma diluição a 1:10

3.4. Influência do tempo de complexação metal-MON

Em 1000 mL de amostra *in natura* de água filtrada em 0,45 µm foram adicionadas soluções aquosas dos cátions Al^{3+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Sr^{2+} em volumes adequados para obter concentração final de 3, 20, 7, 9, 7, 7, 8, 32 e 13 mg.L⁻¹, respectivamente. Tais valores de concentração foram definidos dividindo-se a capacidade de complexação por nove. Os valores encontrados foram arredondados para menos, a fim de se trabalhar com volumes discretos.

Os nove metais foram escolhidos dentre os trinta que foram determinados anteriormente, levando-se em conta os maiores níveis de concentração (Al e Fe), os metais traço de interesse ambiental (Cu, Cr, Mn, Ni e Pb) e metais alcalino-terrosos (Ba e Sr).

Os valores das concentrações citadas anteriormente para 1000 mL de amostra de água foram calculados no sentido de não extrapolar a capacidade de complexação da MON, convertendo-se cada valor individual de mmol para mg. O pH da solução foi ajustado a 5,0 com uma solução aquosa de NaOH 0,5 mol.L⁻¹, semelhante ao valor adotado por Sargentini Jr. *et al.* (2001).

Deixou-se sob agitação mecânica por 30 dias. Nos tempos de 1, 7, 15 e 30 dias foram retiradas alíquotas de 250 mL para posterior fracionamento. As frações obtidas foram submetidas à determinação dos metais adicionados, bem como do carbono orgânico dissolvido.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 lista informações gerais sobre a amostra de água coletada na cachoeira do Cipó, Gruta da Serra de Itabaiana. São informados preliminarmente parâmetros físico-químicos, concentrações de metais, capacidade de complexação, teor de COD e absorvância em 254 nm.

Tabela 1. *Informações gerais sobre a amostra de água in natura da Gruta da Serra do Parque Nacional Serra de Itabaiana*

Parâmetros determinados	Resultados
pH	3,76
Condutividade elétrica	77,00 $\mu\text{S.cm}^{-1}$
COD	22,50 mg.L^{-1}
Capacidade de complexação	1,50 $\text{mmol Cu(II) g}^{-1}.\text{COD}$
A (254 nm)	0,954
A (436 nm)	0,063
A ₂₅₄ / COD	4,24 $\text{L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$
Al	115,4 *
Ba	9,3 *
Cr	0,5 *
Cu	23,1 *
Fe	94,8 *
Mn	1,5 *
Ni	0,7 *
Pb	1,9 *
Sr	8,4 *

(*) Concentração em $\mu\text{g.L}^{-1}$

O baixo valor de pH e o elevado teor de COD estão relacionados ao tipo de MON presente no meio aquático: macromoléculas de elevada massa molar, com grupos funcionais ácidos (carboxilas e hidroxilas fenólicas). A condutividade elétrica apresentou valor inferior àquele encontrado por Cunha

et al.(2008), que foi de 119 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Mesmo assim, pode-se afirmar o elevado caráter eletrolítico da água disponível na região.

As absorvâncias em 254 nm e em 436 nm apresentaram valores similares aos determinados por Cunha *et al.*(2008), assim como a absorvância específica em 254 nm (A_{254}/COD); tais resultados indicam a presença significativa de grupos aromáticos na MON.

Dos trinta e três elementos investigados, apenas nove metais foram escolhidos para os experimentos envolvendo o tempo de complexação: Al e Fe, por apresentarem concentração elevada; Cu, Cr, Mn, Ni e Pb, por sua toxicidade e reconhecida importância ambiental; Ba e Sr, por serem metais pouco citados nos estudos de complexação. A Tabela 2 informa as concentrações dos demais elementos. O Zn não foi detectado Os resultados das análises dos metais evidenciam que a área ainda não sofreu impacto ambiental por ação humana.

Para a determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados pela MON, foram escolhidos o alumínio, o cobre e o ferro, por apresentarem os maiores valores de concentração na amostra *in natura*.

Tabela 2. Concentrações dos demais 24 elementos

Elemento	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Elemento	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Ag	39,9	Sb	0,83
As	0,0018	Sc	0,22
B	12,1	Se	0,40
Be	0,040	Si	1448,1
Bi	0,12	Sn	0,06
Cd	0,11	Ti	1,44
Co	0,17	V	12,97
Hg	0,67	W	0,12
K	468,4	Zn	...
Li	0,46	Zr	0,56
Mo	0,09	Ca	704,1
Na	4909,3	Mg	1034,2

4.1. Fracionamento e caracterização das frações de MON

Com o auxílio do sistema de ultrafiltração tangencial em múltiplos estágios, foram obtidas seis frações de MOD, por intervalos de tamanho molecular, assim descritas: **F1** (> 100 kDa); **F2** (100-50 kDa); **F3** (50-30 kDa); **F4** (30-10 kDa); **F5** (10-5 kDa) e **F6** (< 5 kDa). Foram utilizados cinco filtros de membrana de *polyethersulfone* (PES) do Vivaflow 200.

Determinaram-se nessas frações os teores de carbono orgânico dissolvido (COD), as absorvâncias em 254 e 436 nm, bem como as razões dessas absorvâncias. Os resultados são mostrados na Tabela 3. O percentual de COD é relativo aos valores encontrados em cada fração, não sendo levado em conta o valor original da amostra *in natura*.

Tabela 3. Resultados referentes a determinações de carbono orgânico dissolvido e às absorvâncias em 254 e 436 nm

FRAÇÕES (kDa)	COD (mg L⁻¹)	% COD (m/m)	A₂₅₄	A₄₃₆	A₂₅₄/A₄₃₆	A₂₅₄/ COD (L.mg⁻¹.m⁻¹)
F1 (>100)	80,10	52,76	0,416	0,042	9,90	0,78
F2 (100-50)	12,81	10,97	0,588	0,243	2,42	4,59
F3 (50-30)	8,44	12,23	0,583	0,041	14,22	1,21
F4 (30-10)	9,69	10,84	0,364	0,020	18,20	0,58
F5 (10-5)	5,57	5,14	0,210	0,142	1,47	3,77
F6 (<5)	5,10	8,06	0,054	0,002	27,00	0,82

Segundo Araújo et al.(2002), a razão entre as absorvâncias em 254 e 436 nm (A_{254}/A_{436}) é um parâmetro interessante para a caracterização de substâncias húmicas em solução, permitindo uma estimativa do grau de condensação. O grau de condensação é um indicativo do grau de humificação dos ácidos húmicos em meio aquoso (Sanches *et al.*,2007).

Os valores elevados dessa razão indicam características menos condensadas ou menos humificadas da amostra em apreciação. Sendo assim, observou-se que a fração F5 foi a mais humificada por apresentar o menor valor da razão das absorvâncias. A fração F6, com maior valor de razão, mostra-se como a menos humificada. A seguinte ordem crescente de humificação é estabelecida: $F6 < F4 < F3 < F1 < F2 < F5$. Esses resultados foram corroborados pelas absorvâncias específicas em 254 nm. Valores tendendo a 4,00 indicam elevada humificação da MON. Segundo Frimmel *et al.*(2002), os valores elevados de $A(254 \text{ nm})/\text{COD}$ sugerem que a matéria orgânica é caracterizada pela alta densidade de duplas ligações.

Quanto ao teor de carbono orgânico dissolvido, podemos observar que a fração F1 é que apresenta maior percentual, sendo responsável por mais de 50% do carbono da MON examinada. As três frações seguintes apresentaram similaridades nos resultados.

4.2. Distribuição de carbono orgânico dissolvido e metais originalmente complexados

A Figura 6 mostra a distribuição das frações de MON em função das respectivas porcentagens de COD e de íons metálicos originalmente complexados. Para cálculo dessas porcentagens, multiplicou-se o volume de cada fração pela sua respectiva concentração, obtendo-se a massa (de carbono ou do metal) na fração. De posse da massa total na amostra filtrada, calculou-se os percentuais.

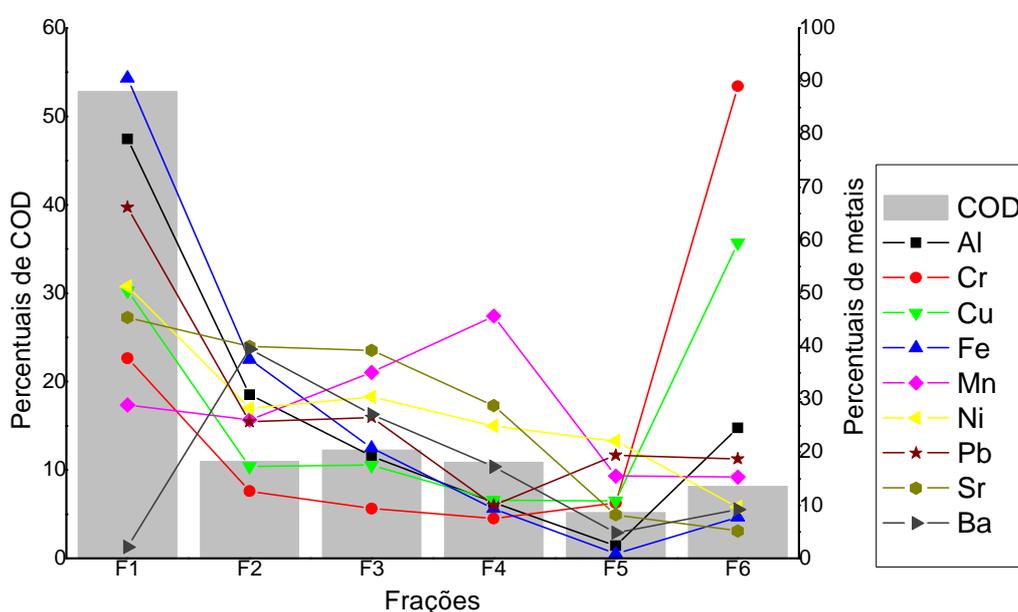


Figura 6. Distribuição das frações de MON em função das respectivas porcentagens de COD e de íons metálicos originalmente complexados.

Observa-se que a fração F1 apresentou maior teor de COD, enquanto que as demais frações tiveram quantidades similares. A partir desses resultados é possível propor a seguinte ordem decrescente de distribuição de carbono nas diferentes frações: F1 >>F3>F2=F4>F6>F5.

Quanto à distribuição de metais nas frações, percebe-se claramente que a fração F1 estava complexando o maior percentual da maioria dos metais. Sargentini Jr *et al.* (2001) mostraram que os metais avaliados estavam preferencialmente complexados na fração F2, a segunda em teor de COD. Já

em Araújo *et al.* (2002), os metais estavam prioritariamente complexados na fração F3, com maior teor de COD. Vale ressaltar que em ambos os trabalhos, as SH foram extraídas das amostras de água por meio de resina macroporosa XAD 8, não iônica, conforme procedimento padrão de separação. Daí a utilização do termo SHA (Substâncias Húmicas Aquáticas), inadequado neste estudo envolvendo a MON em amostras de água da gruta da Serra de Itabaiana/SE.

4.3. Influência da adição de metais e do tempo de complexação

Para se obter um melhor entendimento do comportamento da matéria orgânica natural em amostras de água, é importante discutir a influência da adição de metais e do tempo de complexação. Sendo assim, foram adotados quatro tempos de contato nesse estudo: 1, 7, 15 e 30 dias.

4.3.1. Um (1) dia de contato após adição de íons metálicos

A Figura 7 mostra que após a adição de íons metálicos durante as primeiras 24 horas de contato metal-MON, a distribuição de carbono não sofreu modificação significativa em todas as frações de MON, relativamente à distribuição inicial. O mesmo não ocorreu com as espécies metálicas.

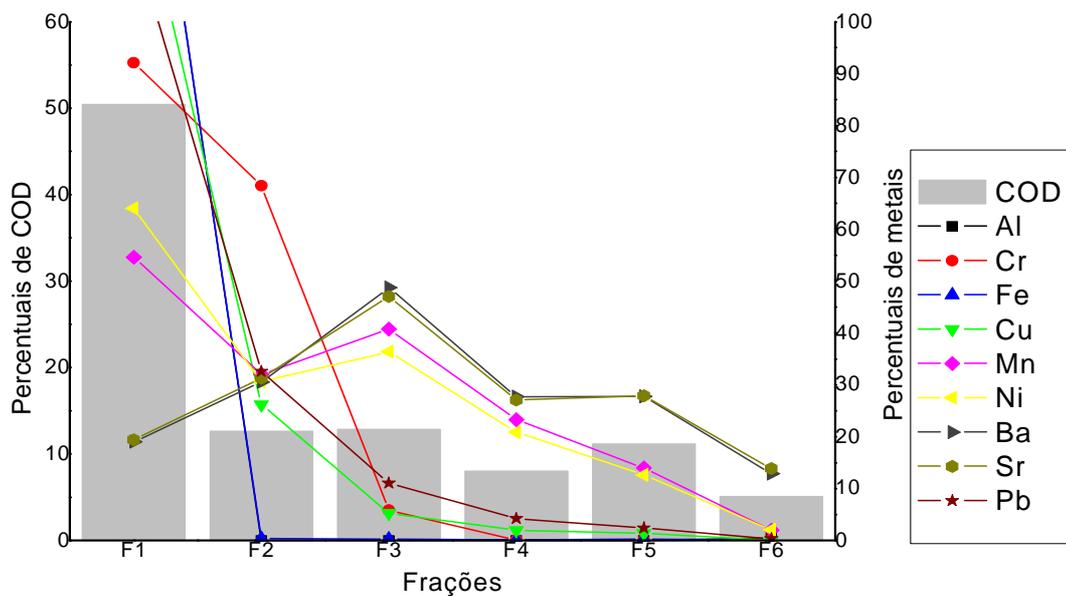


Figura 7. Distribuição de carbono e de metais (originalmente presentes + adicionados) nas frações após 1 dia de contato.

Observa-se que a fração F1, que manteve o maior teor de COD entre as demais, complexou praticamente todo o ferro e o alumínio, sendo que esses

dois metais só foram detectados nessa fração. Nas outras frações, o percentual de metais complexados foi inferior a 50%.

Pode-se afirmar ainda que a fração F1 foi responsável pela complexação majoritária de seis dos nove metais avaliados. O bário e o estrôncio tiveram distribuição e comportamento similar em todas as frações, esse último diagnóstico pode ser explicado pela química semelhante dos dois metais.

Em relação ao sistema inicial, pode-se dizer que a distribuição de carbono manteve-se inalterada. Após 1 dia da adição de metais, foi possível verificar que os mesmos se distribuíram de forma diversificada nas frações.

4.3.2. Sete (7) dias de contato após adição de íons metálicos

A Figura 8 mostra a distribuição de carbono orgânico dissolvido e dos íons metálicos após 7 dias de contato entre MON e metais.

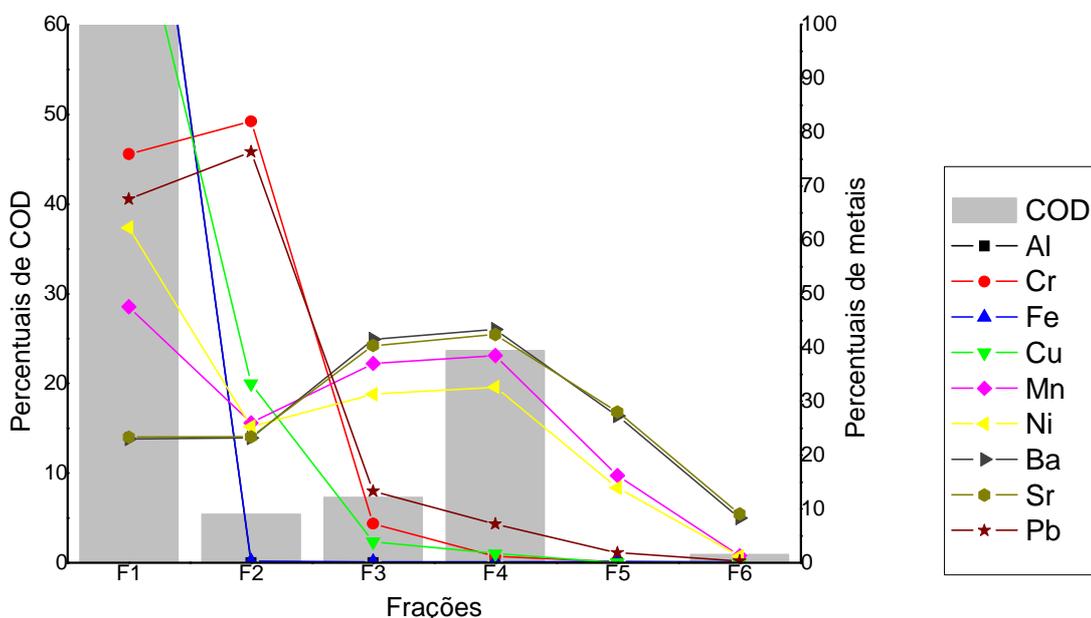


Figura 8. Distribuição de COD e espécies metálicas (originalmente presentes + adicionadas) nas frações após 7 dias de contato.

Percebe-se claramente que houve variação na distribuição de carbono orgânico das frações. A fração F1 foi responsável por mais de 60% do COD, enquanto as frações F5 e F6 apresentaram valores desprezíveis. Essa variação pode ser explicada pela ocorrência de múltiplos rearranjos intra e/ou interramoleculares na matéria húmica dissolvida quando ela interage com íons metálicos formando diferentes espécies de complexos (Burba *et al.*, 1994).

Quanto aos íons metálicos, o alumínio, ferro e cobre ficaram complexados essencialmente na fração F1. O cromo e o chumbo tiveram distribuição similar em todas as frações, assim como o bário, o estrôncio, o manganês e o níquel.

A fração F1 teve maior poder de complexação que as demais, mantendo a tendência do tempo de complexação anterior.

4.3.3. Quinze (15) dias de contato após adição de íons metálicos

Após 15 dias de contato, observou-se nova distribuição de carbono orgânico e de íons metálicos nas frações, conforme Figura 9.

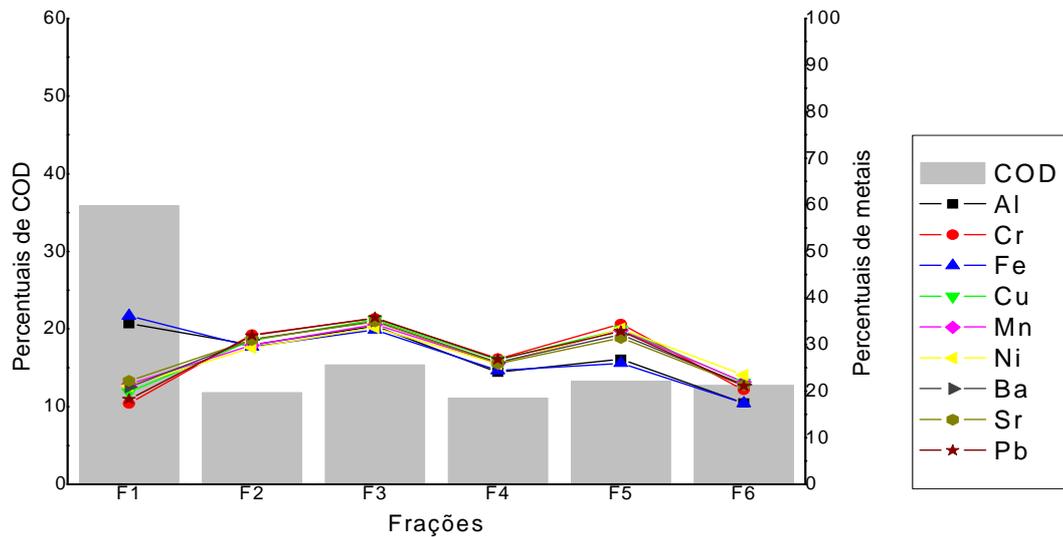


Figura 9. Distribuição de COD e de íons metálicos (originalmente presentes + adicionados) nas frações após 15 dias de contato

A fração F1 continuou demonstrando maior teor de carbono orgânico, só que desta vez com um teor de COD em torno de 35%. As frações de F2 a F6 apresentaram percentuais de COD próximos a 15%. Essa distribuição apresenta algumas semelhanças com a distribuição de carbono original, ou seja, sem adição de íons metálicos (amostra *in natura*). A distribuição de COD atinge um equilíbrio anterior à distribuição de metais.

Os metais tiveram distribuição uniforme em todas as frações, com exceção do alumínio e do ferro, que apresentaram diferenças nas frações F1 e F5. Nesse ponto do experimento, as frações F3 e F5 tornaram-se as frações com maior poder de complexação.

4.3.4. Trinta (30) dias de contato após adição de íons metálicos

Após 30 dias de contato, o sistema sofreu uma nova configuração na distribuição de carbono, evidenciando que o sistema não entrou no equilíbrio da distribuição de COD anterior. Há um aumento substantivo no teor de COD em algumas frações como a F2 e a F5, que são as mais humificadas. A fração F1 continua sendo a que possui maior teor de carbono orgânico. Há um decréscimo do teor de COD em todas as frações, conforme mostrado na Figura 10.

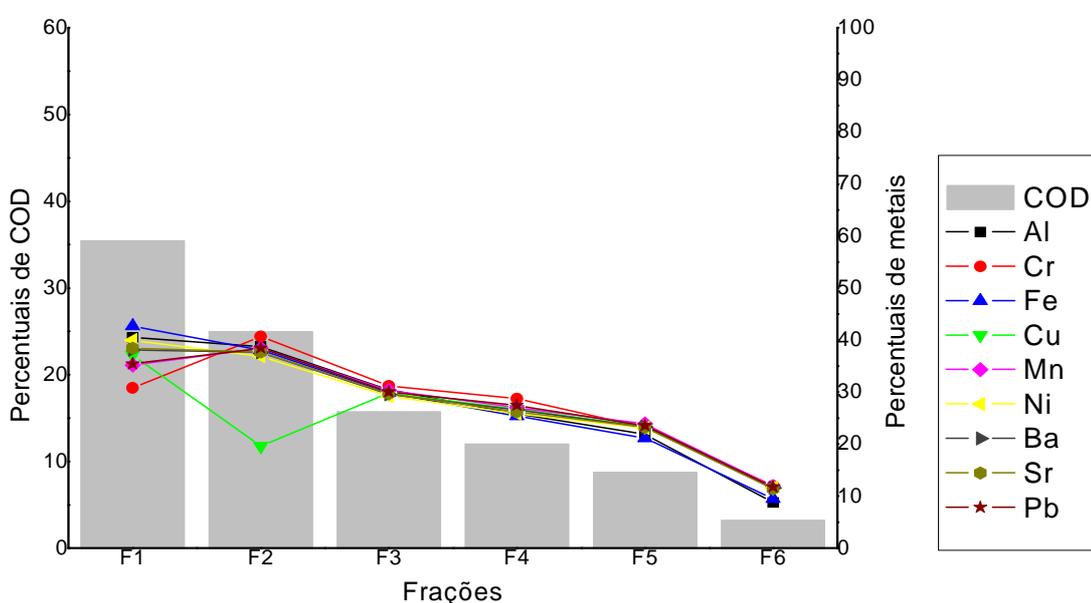


Figura 10. *Distribuição de COD e íons metálicos (originalmente presentes + adicionados) nas frações após 30 dias de contato.*

Os teores dos íons metálicos acompanharam o decréscimo nos percentuais de COD, mantendo uma tendência homogênea entre eles. Somente o cobre teve um comportamento anômalo na fração F2.

A distribuição de metais nas frações não sofreu alterações significativas no intervalo de 15 a 30 dias, o que mostra os íons metálicos em uma tendência de resistência frente à nova configuração da distribuição do COD.

A fração F1 teve o percentual de COD variando entre 50 e 62% nos dois primeiros tempos de complexação. Nos dois últimos, o percentual se manteve nos 35%. Tal fato pode ser justificado pela ocorrência de rearranjos nas moléculas, provocado pela adição dos nove cátions à amostra inicial.

Em relação aos resultados obtidos por Sargentini Jr. *et al* (2001), podemos considerar que houve diferenças significativas. Aqueles pesquisadores estudaram a influência do tempo considerando apenas dois tempos de contato de cinco metais com SH aquáticas: 24 horas e 10 dias. O trabalho aqui desenvolvido considerou uma faixa de tempo mais extensa, que foi das 24 horas até os 30 dias, passando pelos tempos de 7 e 15 dias. Foram estudados nove metais interagindo com a MON.

Em Sargentini Jr. *et al* (2001), notou-se uma perturbação no sistema inicial após 24 horas da adição das cinco espécies metálicas. As distribuições de COD e de metais nas frações flutuaram consideravelmente. Não há qualquer relação entre o tempo de complexação, as frações e os íons metálicos com a humificação.

Em nosso trabalho, a distribuição de COD manteve-se como antes, havendo flutuação maior no comportamento dos metais e ficando mais evidenciado o papel das frações mais humificadas na remoção dos metais do ambiente aquático.

4.4. Estudo da degradação espontânea da MON em função do tempo de agitação da amostra *in natura*

Com o objetivo de verificar uma possível degradação da MON na amostra de água, deixou-se a mesma sob agitação durante 30 dias, verificando-se como se comportou o teor de COD através do tempo. Nos tempos de 1, 7, 15 e 30 dias foram realizadas ultrafiltrações, obtendo-se as seis frações de MON definidas anteriormente. A Tabela 4 mostra como o percentual de carbono variou em função do tempo. Nessa Tabela, as colunas nomeadas de T0 a T30 representam os percentuais no tempo 0 (início do experimento), até o tempo de 30 dias de reação.

Tabela 4. *Percentuais de carbono orgânico dissolvido nas frações em função do tempo (0, 1, 7, 15 e 30 dias).*

Amostra	T0	T1	T7	T15	T30
F1	52,8	53,1	52,5	52,9	52,6
F2	10,8	10,1	10,6	11,07	10,5
F3	12,2	12,0	11,1	12,4	12,1
F4	10,8	11,0	10,8	10,9	10,9
F5	5,14	6,15	5,15	6,00	5,30
F6	8,06	7,69	9,86	6,74	8,60

Pelos percentuais expostos na tabela anterior, ficou evidente que as flutuações foram mínimas, confirmando o caráter refratário (resistente à degradação) da MON em ambientes aquáticos. Deduz-se, então, que as variações nos percentuais de COD percebidas nos experimentos dos tempos de complexação são decorrentes dos processos que ocorrem inter e intramolecularmente na MON e não por conta da degradação do material.

4.5. Espectroscopia de fluorescência das diversas frações

Com a finalidade de melhor identificar a fração com maior teor de SH, as seis frações de MON, sem adição de espécies metálicas, foram submetidas à análise de fluorescência, cujo espectro sincronizado é mostrado na Figura 11. No eixo das ordenadas são plotados os valores da intensidade de fluorescência, enquanto no eixo das abscissas, o comprimento de onda.

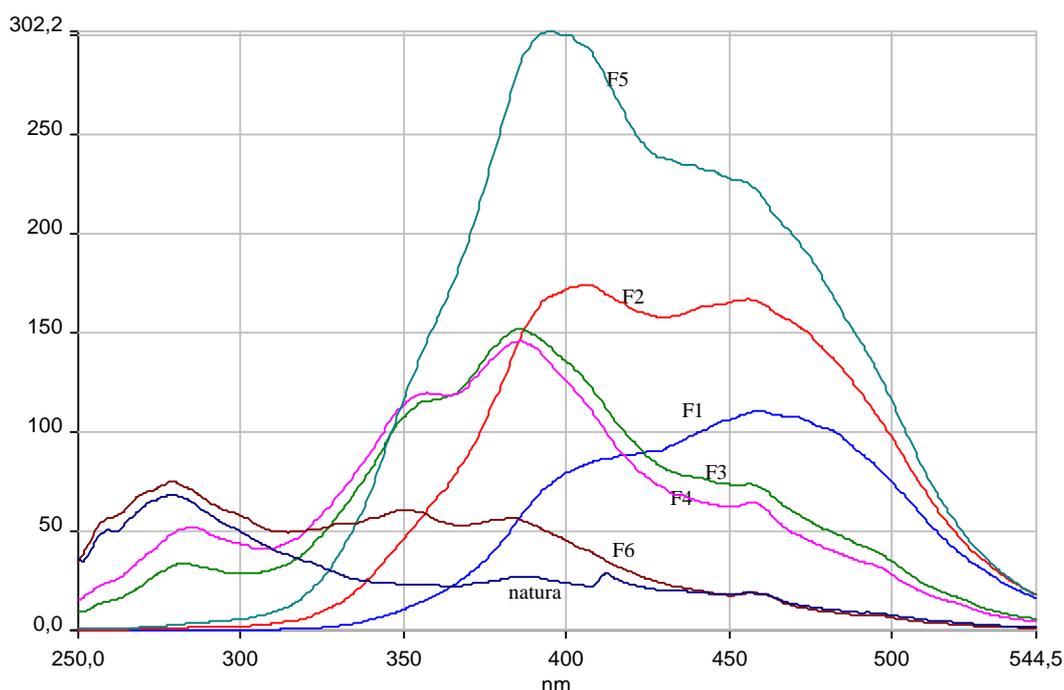


Figura 11. Espectro de fluorescência sincronizado da amostra “in natura” e das frações.

O espectro de fluorescência mostra as frações F3 e F4 com picos de intensidade similares na região entre 350 e 400 nm, característicos de anéis aromáticos. As frações F1 e F6 apresentaram espectro irregular, com picos indefinidos. A fração F2 mostrou dois picos com intensidades semelhantes, nas regiões de 420 e 470 nm, indicando similaridades nos teores de ácidos fúlvicos e húmicos, respectivamente. Esses picos estão em concordância com aqueles visualizados por Azevedo e Nozaki (2008), que procederam a extração dos ácidos húmicos e fúlvicos, não sendo utilizado o termo Substâncias Húmicas Aquáticas. Como a intensidade de fluorescência nessa fração foi menor que a intensidade da fração F5, a F2 é a segunda fração mais rica em SH.

A fração F5 foi a que teve picos com intensidade máxima em 370 nm, evidenciando elevada concentração de ácido fúlvico. O segundo pico mais intenso se mostrou em 470 nm, relativo aos ácidos húmicos. Rosa *et al.* (2005) encontraram espectros de fluorescência para amostras de SH de solos, os quais revelaram intensidade máxima na região de 540 nm, com varredura de 475 a 800 nm. Em nosso trabalho, os espectros foram lidos na faixa de 250 a 550 nm, com picos de intensidade máxima diferenciados.

Peuravuori, Koivikko e Pihlaja (2002) obtiveram espectros que foram lidos na faixa de 250 a 600 nm, com picos máximos nas regiões de 330 e 460 nm, não sendo possível discutir os resultados em termos dos ácidos fúlvicos. Apenas os ácidos fúlvicos demonstraram similaridades no espectro.

Sendo assim, as frações F2 e F5 foram as frações identificadas com maior teor de SH, o que foi confirmado pelos baixos valores da razão A_{254}/A_{436} . Essas frações demonstraram alto poder de complexação de espécies metálicas, principalmente no tempo de 30 dias. .

4.6. Constantes de estabilidade dos complexos Metal-MON

A constante de estabilidade de cada complexo metal-MON, em que o metal foi Al, Cu ou Fe, foi determinada levando-se em consideração as cinco primeiras frações obtidas. Foram considerados os tempos de 0 (amostra *in natura*) e de 30 dias após adição de íons metálicos.

Para o cálculo de cada constante de estabilidade, levaram-se em conta três valores de concentrações obtidos das análises dos metais por ICP-OES e do COD. Cada termo foi definido como:

$[M-L_i]$ → concentração do complexo retido no estágio i do sistema de UF. Corresponde à concentração do metal no retorno obtido;

$[M]$ → concentração do metal livre, que passou por todos os cinco estágios da UF. Corresponde à concentração do metal na fração F6;

$[L_i]$ → concentração do ligante, calculada a partir de 50% do COD em cada estágio da UF, segundo Nifant'eva *et al.*(2001).

Com esses dados em mol.L⁻¹, aplicou-se a fórmula da constante de estabilidade apresentada na equação 1 do item 1.5, obtendo-se os valores para a amostra sem adição de espécies metálicas e para o tempo de 30 dias. As concentrações dos metais foram obtidas em µg.L⁻¹ e foram convertidas para mol.L⁻¹.

As massas moleculares médias das frações ficaram assim definidas (em Da): F1 → 200000; F2 → 75000; F3 → 40000; F4 → 20000; F5 → 7500.

A constante de estabilidade do complexo (K) foi calculada conforme a equação:

$$K = \sum K_i \cdot \alpha_i, \text{ onde } \alpha_i = [L_i] / \sum [L_i] \quad (\text{equação 2}).$$

As Tabelas 5 e 6 referem-se ao alumínio; as Tabelas 7 e 8, ao cobre; as Tabelas 9 e 10, especificam o ferro.

Tabela 5. *Determinação da constante de estabilidade do complexo Al-MON na amostra original.*

FRAÇÃO	[L_i]	α_i	log K_i
F1	2,00 x 10 ⁻⁷	0,20	7,5
F2	8,54 x 10 ⁻⁸	0,09	7,5
F3	1,05 x 10 ⁻⁷	0,10	7,2
F4	2,42 x 10 ⁻⁷	0,24	6,6
F5	3,71 x 10 ⁻⁷	0,37	4,6

Aplicando a equação 2, chega-se a log K = 7,1 para o alumínio na amostra original. A Tabela 6 mostra os dados desse metal após 30 dias da adição de íons metálicos.

Tabela 6. *Determinação da constante de estabilidade do complexo Al-MON após 30 dias da adição de íons metálicos.*

FRAÇÃO	[L_i]	α_i	log K_i
F1	5,79 x 10 ⁻⁸	0,06	7,7
F2	1,02 x 10 ⁻⁸	0,10	7,4
F3	1,33 x 10 ⁻⁷	0,12	7,2
F4	4,07 x 10 ⁻⁷	0,39	6,7
F5	3,54 x 10 ⁻⁷	0,33	6,6

Após 30 dias, a constante de estabilidade foi log K = 7,0, valor similar ao encontrando na amostra original.

A Tabela 7 revela os dados iniciais para o cobre, ou seja, na amostra *in natura*.

Tabela 7. *Determinação da constante de estabilidade do complexo Cu-MON na amostra original*

FRAÇÃO	[L_i]	α_i	log K_i
F1	2,00 x 10 ⁻⁷	0,20	6,9
F2	8,54 x 10 ⁻⁸	0,09	6,8
F3	1,05 x 10 ⁻⁷	0,10	6,7
F4	2,42 x 10 ⁻⁷	0,24	6,2
F5	3,71 x 10 ⁻⁷	0,37	5,9

A constante de estabilidade para o complexo com cobre na amostra original foi log K = 6,6. A Tabela 8 revela os valores após 30 dias da adição de íons metálicos.

Tabela 8. *Determinação da constante de estabilidade do complexo Cu-MON após 30 dias.*

FRAÇÃO	[L_i]	α_i	log K_i
F1	5,79 x 10 ⁻⁸	0,06	7,5
F2	1,02 x 10 ⁻⁸	0,10	7,3
F3	1,33 x 10 ⁻⁷	0,12	7,1
F4	4,07 x 10 ⁻⁷	0,39	6,6
F5	3,54 x 10 ⁻⁷	0,33	6,5

Após 30 dias, a constante de estabilidade aumentou para log K = 6,9.

A Tabela 9 mostra os dados do complexo Fe-MON na amostra original.

Tabela 9. *Determinação da constante de estabilidade do complexo Fe-MON na amostra original.*

FRAÇÃO	[L_i]	α_i	log K_i
F1	2,00 x 10 ⁻⁷	0,20	8,1
F2	8,54 x 10 ⁻⁸	0,09	8,0
F3	1,05 x 10 ⁻⁷	0,10	7,7
F4	2,42 x 10 ⁻⁷	0,24	7,0
F5	3,71 x 10 ⁻⁷	0,37	5,7

A constante de estabilidade do complexo Fe-MON foi de $\log K = 7,6$.

A Tabela 10 expõe os valores relativos ao complexo Fe-MON no tempo de 30 dias.

Tabela 10. *Determinação da constante de estabilidade do complexo Fe-MON após 30 dias.*

FRAÇÃO	[L _i]	α_i	$\log K_i$
F1	$5,79 \times 10^{-8}$	0,06	7,7
F2	$1,02 \times 10^{-8}$	0,10	7,4
F3	$1,33 \times 10^{-7}$	0,12	7,2
F4	$4,07 \times 10^{-7}$	0,39	6,6
F5	$3,54 \times 10^{-7}$	0,33	6,6

Após 30 dias, o complexo Fe-MON apresentou constante de estabilidade $\log K = 7,0$.

Os resultados obtidos por Nifant'eva *et al.*(2001) apontaram que o complexo Cu-SH teve $\log K = 5,4$, enquanto o Zn apresentou $\log K = 4,5$. Em nosso trabalho, a constante de estabilidade do cobre foi maior, ficando o $\log K = 6,6$. O zinco não foi investigado em nosso trabalho.por não ter sido detectado na amostra *in natura*.

Romão *et al.* (2003(b)) determinaram a constante de estabilidade dos complexos formados pelo cobre e matéria orgânica refratária extraída de águas e de solo, fazendo uso de eletrodos de íon seletivo e de UF em estágio simples. As constantes do cobre nesse trabalho, pelo método da UF, ficaram na faixa de 10^2 a 10^4 , muito abaixo do valor determinado aqui nesta investigação.

Através das constantes de estabilidade determinadas, podemos concluir que o ferro forma complexos mais estáveis que o alumínio e o cobre. Sendo assim, em ambientes aquáticos como do manancial do Parque Nacional Serra de Itabaiana, o ferro tem prioridade na interação com a MON em relação aos outros dois íons citados.

5 - CONCLUSÕES

O sistema de ultrafiltração tangencial em múltiplos estágios, constituído por cinco filtros de membranas polietersulfônicas (PES) permitiu o fracionamento da amostra de água contendo matéria orgânica dissolvida em seis frações com faixas de tamanhos moleculares adequados, variando de > 100 kDa a < 5 kDa.

Por meio do sistema de UF utilizado, foi possível determinar o COD e as concentrações de íons metálicos em seis frações distintas, sem interferir no equilíbrio do sistema aquoso.

A adição de soluções contendo íons metálicos à amostra de água possibilitou avaliar o comportamento da matéria orgânica natural com o passar do tempo.

As razões entre as absorvâncias em 254 e 436 nm, bem como as absorvâncias específicas em 254 nm, indicaram que a fração F5 apresentou maior teor de substâncias húmicas. Os espectros de fluorescência sincronizados confirmaram esse fato.

O teor de matéria orgânica nas frações de amostra de água *in natura* revelou uma proeminência da primeira fração (F1: > 100 kDa), com mais de 50% do COD. Essa tendência de fração mais rica em carbono se manteve em todos os experimentos que envolveram tempos diversos de complexação após adição de nove íons metálicos.

As flutuações nas distribuições de COD nas frações, especialmente após o tempo de sete dias de complexação, reforçam a hipótese da ocorrência de rearranjos intra e/ou intermoleculares nas macromoléculas da matéria húmica dissolvida na amostra de água.

A distribuição dos íons metálicos nas frações demonstrou que houve uma perturbação do sistema original após 1 dia de complexação com íons metálicos adicionados, alcançando o equilíbrio nesse intervalo estreito de tempo. A distribuição de carbono sofreu leve alteração no primeiro tempo de complexação, frente a adição de íons metálicos. Do décimo quinto dia em diante, ficou nítida uma nova conformação de equilíbrio metal-MON nas diversas frações.

Podemos afirmar, com base na distribuição dos íons metálicos nos diversos tempos de complexação que o descarte de metais tóxicos pode afetar o equilíbrio de sistemas aquáticos naturais que contenham alto teor de matéria orgânica, a exemplo do manancial do Parque Nacional Serra de Itabaiana.

Através dos cálculos das constantes de estabilidade dos complexos metal-MON ficou demonstrado que no sistema original o ferro demonstrou maior estabilidade, o que reduz sua biodisponibilidade no ambiente aquático. O cobre, por ter demonstrado menor constante, é o mais biodisponível dos três metais avaliados.

6- PROPOSTAS FUTURAS

Avaliar o comportamento da MON diante de outras espécies metálicas de interesse, como os lantanídeos;

Estudar o efeito da temperatura e do tempo na complexação de íons metálicos por MON;

Estudar o efeito do tempo sobre a complexação de metais por MON, fazendo experimentos com cada metal separadamente;

Extrair as substâncias húmicas de amostras de água do Parque Nacional Serra de Itabaiana e submetê-las a outras técnicas de caracterização;

Investigar a MON presente em outros mananciais do estado de Sergipe.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos-MS; **Química Nova**, v. 31, n. 09, p. 1324-1329, 2008.

BARRIQUELLO, M.F. Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectados por espectroscopia. São Carlos,UFSCar, 2005. **Tese de doutoramento**.

BEZERRA, M.F.; BEZERRA, A.C.C.; NUNES, A.T.; LADO, C.; CAVALCANTI, L.H. Mixobiota do Parque Nacional Serra de Itabaiana, SE, Brasil: Physarales. **Acta Botânica Brasílica**, n. 22, v.4, p. 1044-1056, 2008.

BUFFLE,J. Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach. New York. **Ellis Horwood**, 1990.

BUFFLE, J,. ALTMANN, R.S.; FILELLA, M. Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part II. Buffering action and role of their background sites. **Analytica Chimica Acta**, n. 232, p. 225-237, 1990.

BURBA, P. Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, n..349, p. 301-311, 1994.

CASTRO,G.R.; PADILHA,C.C.F.; ROCHA,J.C.; VALENTE,J.P.; FLORENTINO,A.O. PADILHA,P.M. Lability of Cd, Cr, Cu, Mn and Pb complexed by aquatic humic substances .**Eclética Química**, v. 30, n.2, 2005.

COHIDRO.Perímetro irrigado Jacarecica II. Disponível em <http://www.dehidro.se.gov.br/modules/tinyd0/index.php?id=45>. Acesso em 19 de maio de 2009.

CUNHA, G.C.; GOVEIA, D.; ROMÃO, L.P.C.; ROSA, A. H.; OLIVEIRA, L.C.; BELLIN, I.C.; CUNHA, B.B.; GARCIA, C.A. Effect of the competition of Cu(II) and Ni(II) on kinetics of Cr(III)-organic ligand complexes using competitive ligand exchange and tangential-flow ultrafiltration. **Journal of Environmental Management**, 2008 (Submetido)

FRIMMEL, F. H.; ABBT-BRAUN, G.; HEUMANN, K. G.; HOCK, B.; LUDEMANN, H. D.; SPITELLER. Refractory organic substances in the environment. Weinheim: **Wiley-VCH**, 2002.

HASSAN, N. M.; MURIMBOH, J. D.; SEKALY, A. L. R.; MANDAL, R.; CHAKRABARTI, C.L.; GRÉGOIRE, D. C. Cascade ultrafiltration and competing ligand exchange for kinetic speciation of aluminium , iron, and nickel in fresh water. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, n.384, p.1558-1566, 2006.

JONES, C.J. A química dos elementos dos blocos d e f. Porto Alegre: **Bookman**, 2002.

LIPPOLD, H.; EVANS, N.D.M.; WARWICK, P.; KUPSCH, H. Competitive effect of iron(III) on metal complexation by humics substances: characterization of ageing processes. **Chemosphere**, n. 67, p. 1050-1056, 2007.

MARTINEZ, C.E.; JACOBSON, A.R.; MCBRIDE, M.B. Aging and temperature effects on DOC elemental release from a metal contaminated soil. **Environmental Pollution**, n. 122, p. 135-143, 2003.

NIFANT'EVA, T.I.; BURBA, P.; FEDOROVA, O.; SHKINEV, V.M.; SPIVAKOV, B.Y. Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu- humics complexes stability constants. **Talanta**, n. 53, p.1127-1131, 2001.

PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M., COZ, M.B.; HENIN, O.; GRUAU, G. Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, n.325, p. 187-197, 2008.

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

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

ROMÃO, L.P.C. Utilização da ultrafiltração em fluxo tangencial como nova metodologia para determinação da capacidade de complexação e constantes de equilíbrio de íons Cu(II) complexados por matéria orgânica natural. Instituto de Química de Araraquara, UNESP, **Tese de doutoramento**, 2003(a).

ROMÃO, L.P.C.; CASTRO, G.R.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; PADILHA, P.M.; SILVA, H.C. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazil water and soil samples. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, n. 375, p. 1097-1100, 2003(b).

ROSA, A.H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I.C.; TONELLO, P.C.; ANTUNES, M.L.P.; DIAS FILHO, N.L.; RODRIGUES FILHO, U.P. Estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em substâncias húmicas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. **Química Nova**, v .30, n. 1, p. 59-65, 2007.

ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L.C.; ROCHA, J. C.; MARTIN NETO, L.; MILORI, D. M. B. P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, n. 127, p. 1-10, 2005

SAAR, R. A.; WEBER, J. H. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 16, n. 9, 1982.

SANCHES, S.M.; CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M. Caracterização das frações de substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v.32, n..1, p. 49-56, 2007.

SARGENTINI JR.,E. ROCHA, J.C. ;ROSA, A.H. ; ZARA, L.F.; SANTOS ,A. Substâncias húmicas aquáticas:fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v..24, n.3, p. 339-334, 2001.

SLOBODA, E. Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico. Instituto de Química de São Carlos, USP, **Dissertação de Mestrado**, 2007.

THURMAN, E. M. Organic geochemistry in natural waters. Dordrecht: **Martinus Nijhoff**, 1985

TAN,K.H. Humic matter in soil and the environment; principles and controversies. New York. **Marcel Dekker**,2003.

TIPPING, E. Cation binding by humic substances. New York.: **Cambridge University Press**, 2002.