Universidade Federal de Goiás

Regional Jataí

Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde

Elton Faria de Souza Lima

Avaliação dos metais presentes em sedimentos do Lago Bonsucesso (Jataí - GO), extração de ácido húmico de sedimentos e determinação do seu grau de humificação

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciências Aplicadas à Saúde (Área de concentração: Novos Materiais e Metodologias Aplicadas à Saúde).

Orientador: Dr. Giovanni Cavichioli Petrucelli

Coorientador: Dr. Francismário Ferreira dos Santos

.

Jataí

Junho de 2015

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Lima, Elton Faria de Souza
Avaliação dos metais presentes em sedimentos do Lago Bonsucesso (Jataí - GO), extração de ácido húmico de sedimentos e determinação do seu grau de humificação [manuscrito] / Elton Faria de Souza Lima. - .
xv, 77 f.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Cavichioli Petrucelli; co-orientador Dr. Francismário Ferreira dos Santos.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, , Jataí, Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Saúde, Jataí, .

1. sedimento . 2. substâncias húmicas. 3. ácido húmico. 4. metais. I. Petrucelli, Giovanni Cavichioli , orient. II. Santos, Francismário Ferreira dos, co-orient. III. Título.

sistema de bibliotecas ufg

UFG

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS (TEDE) NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **[x] Dissertação** **[ ] Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor (a):	Elton Faria de Souza Lima				
E-mail:	alchemistelton@hotmail.com				
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? [ ]Sim [x] Não					
Vínculo empregatício do autor	Estudante				
Agência de fomento:	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior	Sigla:	CAPES		
País:	Brasil	UF: GO	CNPJ:	00889834/0001-08	
Título:	Avaliação dos metais presentes em sedimentos do Lago Bonsucesso (Jataí - GO), extração de ácido húmico de sedimentos e determinação do seu grau de humificação				
Palavras-chave:	sedimento, substâncias húmicas, ácido húmico, metais.				
Título em outra língua:	Evaluation of metals present in sediments from Bonsucesso Lake (Jatai - GO), humic acid extraction of sediments and determining their degree of humification				
Palavras-chave em outra língua:	sediment, humic substances, humic acid, metals.				
Área de concentração:	Novos Materiais e Metodologias Aplicadas à Saúde				
Data defesa:	09/06/2015				
Programa de Pós-Graduação:	Ciências Aplicadas à Saúde				
Orientador (a):	Giovanni Cavichioli Petrucelli				
E-mail:	gpetrucelli@hotmail.com				
Co-orientador (a):*	Francismário Ferreira dos Santos				
E-mail:	marinhofsantos@hotmail.com				

*Necessita do CPF quando não constar no SisPG

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento [ ] SIM [x] NÃO[1]

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Elton Faria de Souza Lima

Assinatura do (a) autor (a)

Data: 09/ 07 / 2015

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
CAMPUS JATAÍ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇAO EM CIENCIAS APLICADAS À SAÚDE
Rod. BR 364, km 192, n. 3800, Setor Industrial
75.801.615 – Jataí/GO- Brasil

ATA DE DEFESA PÚBLICA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 09 dias do mês de junho do ano de 2015, às 8:30 no (a) Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí, realizou-se a sessão pública de defesa de dissertação, intitulada "Avaliação dos metais presentes em sedimentos do Lago Bonsucesso (Jataí - GO), extração de ácido húmico de sedimentos e determinação do seu grau de humificação", de autoria do(a) Candidato(a) Elton Faria de Souza Lima, aluno(a) do Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Saúde, em nível de Mestrado. A Comissão Examinadora esteve constituída pelos professores: Dr. Giovanni Cavichioli Petrucelli, Presidente, Dr. Gildiberto Mendonça de Oliveira e Dr. Carlos Cézar da Silva.

Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, os membros da banca consideraram o projeto de dissertação:

(X) aprovado

( ) reprovado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Giovanni Cavichioli Petrucelli (presidente e orientador).

Prof. Dr. Gildiberto Mendonça de Oliveira.

Prof. Dr. Carlos Cézar da Silva.

Foi concedido um prazo máximo de 30 dias, a contar da data de defesa, para o(a) candidato(a) efetuar as correções sugeridas pela Comissão Examinadora e apresentar o trabalho em sua redação definitiva, sob pena de não expedição do Diploma. E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão.

"...Fé em Deus que ele é justo
Ei irmão nunca se esqueça, na guarda, guerreiro
Levanta a cabeça truta, onde estiver seja lá como for
Tenha fé porque até no lixão nasce flor..."

Racionais MC's – Vida Loka (Parte I)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter iluminado meu caminho durante essa caminhada árdua e ter me concedido força, fé e coragem para a conclusão dessa importante etapa em minha vida.

Aos meus pais (Neuzita e Agostinho) e irmãos (Edgar e Ane) que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que chegasse até esta etapa de minha vida.

A Universidade Federal de Goiás – Regional Jataí.

Aos professores Giovanni e Francismário pela paciência, orientação dedicada e incentivo que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

Ao professor Gildiberto por todos importantes ensinamentos dentro e fora do laboratório, boa vontade e prestatividade.

Ao professor Alessandro pela boa vontade e disponibilização do aparelho de Fluorescência de raios X com energia dispersiva e os recursos necessários ao seu funcionamento.

Ao professor Alexandre pelos ensinamentos, pela prestatividade e amizade.

Ao técnico do laboratório de física Thiago pela prestatividade e amizade acompanhando-me nas diversas análises realizadas na Central Analítica do curso de Física.

Aos professores do curso de química da regional jataí, pelo convívio, apoio, compreensão e pela amizade.

Aos professores, colegas e técnicos do programa de Pós Graduação de Ciências Aplicadas à Saúde, que foram tão importantes no aprendizado conquistado durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao colega Hélio pela ajuda e ensinamentos durante a disciplina de BICAS.

A Lizandra pela ajuda nos momentos de dificuldade, amizade e todos os bons momentos vividos.

Aos colegas de laboratório Sara, Elter, Ana Paula, Jéssica, Hanailly e Débora pela amizade e todos os agradáveis momentos vividos dentro e fora do laboratório.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim contribuindo para o meu aprendizado, crescimento profissional e ético.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

A TODOS, MEUS MAIS SINCEROS AGRADECIMENTOS!

Dedico esse trabalho a minha mãe Neuzita, a meu irmão Edgar e a minha avó Sebastiana (in memoriam).

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Chico Xavier

ÍNDICE DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Determinação do Teor de MO no sedimento através de análise gravimétrica da PMI. 47
Tabela 2 - Análise de pH para amostra de sedimento. 48
Tabela 3 - Teores de elementos encontrados no sedimento por EDXRF. 49
Tabela 4 - Determinação do teor de cinzas no AH Oliveira por análise gravimétrica da PMI. 52
Tabela 5 - Teor de óxidos determinados por EDXRF para sedimentos e cinzas do AH Oliveira. 57
Tabela 6 - Teor (em massa) de C, H, N, O e razões elementares para amostra de AH IHSS. 61
Tabela 7 - Razão E4/E6 e ΔlogK para a amostra de AH extraído. 64

Quadro 1 - Concentrações em mg L^{-1} máximas toleradas de alguns cátions e ânions na água e os possíveis danos causados à saúde ao excederem esse limite (adaptado de Brasil, 2011; Melo, Melo e Melo, 2004). 2
Quadro 2 - Definições frequentemente utilizadas na química do húmus (adaptado de Rocha e Rosa, 2003). 13
Quadro 3 - Análise química elementar média para SH (adaptado de Rice e MacCarthy, 1991). 14
Quadro 4 - Níveis máximos de metais toleráveis em sedimentos de água doce segundo a legislação Conama 454/2012 (Brasil, 2012). 49
Quadro 5 - Principais bandas presentes nos espectros de IV em amostras de sedimento e AH. 53

LISTA DE ABREVIATURAS

AF – ácidos fúlvicos;
AH – ácidos húmicos;
AH IHSS – AH extraído segundo o método proposto pela IHSS;
AH Oliveira – AH extraído segundo o método proposto por Oliveira;
C – carbono;
EDXRF – espectroscopia de fluorescência de raios X com energia dispersiva;
FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier;
H – hidrogênio;
IHSS - Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas;
MO – matéria orgânica;
MOA – matéria orgânica aquagênica;
MON – matéria orgânica natural;
MOP – matéria orgânica pedogênica;
N – Nitrogênio;
O – oxigênio;
PMI – perda de massa por ignição;
SH – substâncias húmicas;
UV-Vis – espectroscopia no ultravioleta e visível;
WDXRF – espectroscopia de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda;
XRF - fluorescência de raios x.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Possível estrutura para SH segundo a concepção macromolecular (adaptado de Schulten e Schnitzer, 1997). As letras A, B e C indicam espaços provavelmente vazios na estrutura das SH. 8
Figura 2 - Mecanismos de formação das SH (adaptado de Stevenson, 1994). 9
Figura 3 - Representação Esquemática do modelo micelar para SH (adaptado de Wershaw, 1993). 11
Figura 4 - Estrutura de um possível fragmento de AH (adaptado de Schulten e Schnitzer, 1993). 15
Figura 5 - Diferentes ordens de afinidade por metais dos principais grupos funcionais presentes nas SH (adaptado de Sparks, 2003). 16
Figura 6 - Modelo de AH em associação com argila e íons metálicos proposto por Kleinhempel (adaptado de Messias, 2009). 18
Figura 7 - Modos de vibração molecular. Os sinais + e – indicam movimentos perpendiculares ao plano do papel (adapatado de Silverstein, Bassler e Morril, 1979). 20
Figura 8 - Níveis de energia eletrônica molecular (Skoog, Holler e Nieman, 2002). 23
Figura 9 - Representação de alguns grupos cromóforos responsáveis pela coloração intensa das SH (Stevenson, 1994). 24
Figura 10 - Espectros de UV-Vis comumente observados para amostras de AH (adaptado de Messias, 2004) 25
Figura 11 - Representação dos Fundamentos da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (pagina da Portable Analytical Solutions). 28
Figura 12 - Sistema de detecção em um espectro fotômetro do tipo EDXRF (adaptado de Campbell et al., 2012). 29
Figura 13 - Representação das Interferências Espectrais presentes na análise por EDXRF (segundo Nagata, Bueno e Peralta-Zamora, 2001). 31
Figura 14 - Representação esquemática da geometria de excitação para feixe de radiação eletromagnética em fluorescência de raios X, (segundo Moraes, 2004). 32
Figura 15 - Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação dos parâmetros fundamentais (Moraes, 2004). 33
Figura 16 - Secagem da amostra de sedimento. A região “A” corresponde ao sedimento imediatamente após o início da secagem, a região “B” após a amostra seca. 47
Figura 17 - Espectro de FTIR para amostra de AH Oliveira. 54
Figura 18 - Espectro de FTIR para amostra de AH IHSS. 54
Figura 19 - Comparação do espectro de FTIR para o sedimento e o AH Oliveira.

..... 58
Figura 20 - Comparação do espectro de FTIR para o sedimento e o AH IHSS. 59
Figura 21 - Comparação entre o espectro de FTIR para o AH Oliveira e o AH IHSS..... 60

RESUMO

No presente estudo objetivou-se avaliar o sedimento do lago Bonsucesso (Jataí-GO) com relação ao teor de matéria orgânica (MO), pH e presença de metais regulamentados pela resolução Conama 454/2012. Além disso, comparar a eficiência de extração e purificação do ácido húmico (AH) extraído deste sedimento pelo método proposto por Oliveira e o método proposto pela Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas (IHSS). Por fim, caracterizar o AH extraído pelas técnicas de análise elementar, espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier, espectroscopia de ultravioleta e estimar o grau de humificação. A análise gravimétrica da perda de massa por ignição e a análise de pH para o sedimento do lago Bonsucesso apontou a presença de respectivamente baixo teor de MO e pH ácido. Essas condições favorecem uma baixa capacidade de retenção de espécies metálicas pelo sedimento. A análise por fluorescência de raio X com energia dispersiva (EDXRF) para o sedimento apontou a presença de três metais (Cr, Cu e Zn) regulados pela resolução Conama 454/2012 em elevadas concentrações. A comparação entre a eficiência de extração/purificação do AH de sedimentos pelo método proposto por Oliveira e o método proposto pela IHSS revelou que a extração pelo método de Oliveira não foi eficiente. Por outro lado, o método proposto pela IHSS levou a teores de cinza menor do que 1% com apenas uma etapa de purificação. A análise estrutural do AH extraído segundo a metodologia da IHSS apontou que o AH presente no sedimento do lago Bonsucesso possui um baixo grau de humificação. Essa conclusão aponta uma tendência desse para menor capacidade complexante de espécies metálicas, o que é um dado preocupante visto que a análise por EDXRF encontrou elevados teores de Cr, Cu e Zn no sedimento do qual o AH foi extraído.

Palavras chave: sedimento, substâncias húmicas, ácido húmico, metais.

ABSTRACT

In the present work were aimed to evaluate the sediment from the Bonsucesso lake (Jataí-GO) regarding to organic matter (MO) content and pH. In addition, it was sought to verify the metal presence regulated by Conama resolution 454/2012. Moreover, to compare the humic acid (AH) sediment extraction and purification efficiency with proposed method by the international humic substances society (IHSS) regarding the proposed method by Oliveira. Lastly, to characterize the AH on the elementary analysis, Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) techniques and to estimate its humification degree. The gravimetric analysis of mass loss ignition and pH to sediment from Bonsucesso lake appointed presence respectively of low MO content and acid pH. These conditions favor a low metallic species retention capacity by the sediment. The Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) analysis to the sediment appointed the presence of three metals (Cr, Cu and Zn) Conama 454/2012 resolution regulated with high concentrations. The comparison between AH sediment extraction/purification with proposed method by IHSS regarding proposed method by Oliveira appointed that the extraction/purification by the Oliveira method was not efficient. On the other hand, the proposed method by IHSS led ash contents less than 1% with just one purification stage. The structural analysis of AH extracted on proposed method IHSS appointed that AH from Bonsucesso lake's sediment has a low humification degree. This conclusion appoint a tendency to less metallic specie complexing capacity, what is a worrying data because the EDXRF analysis find high Cr, Cu and Zn content in the sediment who the AH was extracted.

Key words: sediment, humic substances, humic acid, metals.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Transporte de metais no meio ambiente 2

1.2 Sedimentos e sua importância para investigação da contaminação em sistemas aquáticos 4

1.3 Matéria Orgânica 5

1.4 Substâncias húmicas 7

1.5 Estrutura das Substâncias Húmicas 7

1.6 Interação das SH com espécies metálicas 15

1.7 Técnicas empregadas no estudo do AH e sedimento 19

1.7.1 Técnicas espectroscópicas 19

1.7.2 Análise elementar CHNO 34

1.7.3 Análise do pH no sedimento 35

1.7.4 Análise gravimétrica da perda de massa por ignição (PMI) 36

2 HISTÓRICO, LOCALIZAÇÃO E PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DO LAGO BONSUCESSO 37

3 OBJETIVOS 38

3.1 Objetivos Gerais 38

3.2 Objetivos Específicos 38

4 MATERIAIS E MÉTODOS 39

4.1 Coleta e Preparo do Sedimento 39

4.2 Análise gravimétrica da PMI – determinação do teor de MO e cinzas em AH e sedimento 39

4.3 Análise do pH do Sedimento 40

4.3.1 Análise do pH em H_2O 40

4.3.2 Análise do pH em $CaCl_2$ 41

4.4 Extração e Purificação do AH de Sedimentos 41

4.4.1 Método de extração de AH proposto por Oliveira 41

4.4.2 Método de extração e purificação recomendado pela IHSS 43

4.5 Análise por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 44

4.6 Análise por espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis) 45

4.7 Análise por espectroscopia de Fluorescência de Raio X com Energia Dispersiva (EDXRF) 45

4.8 Análise elementar (CHNO) 46

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 47

5.1 Análise gravimétrica da PMI e análise de pH para o sedimento. 47

5.2 Análise de EDXRF para sedimento 48

5.3 Comparação da eficiência de extração/purificação de AH de sedimento pelo método de Oliveira e pelo método da IHSS 52

5.4 Análise elementar e razão E4/E6 61

6 CONCLUSÃO 66

7 PERSPECTIVAS FUTURAS 67

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68

1 INTRODUÇÃO

O acompanhamento da atividade humana e seus impactos frente ao meio ambiente indicam que o homem tornou-se o mais importante fator no ciclo biogeoquímico. As atividades humanas em diversas áreas como agroindústria, indústria e mineração resultam em um preocupante aumento da concentração de cátions e alguns ânions na biosfera, sendo os compartimentos ambientais solo e água o destino final deles (BRAYNER, 1998; NRIAGU, PACYNA, 1988).

Dentre as diversas substâncias que são diariamente introduzidas no ambiente, os metais representam um grande problema paras os seres vivos. Isso, ocorre devido seu potencial de afetar a biota quando excedem os limites de concentração toleráveis para um dado ecossistema. O interesse sobre acumulação e toxicidade de metais vem aumentando nos últimos anos como consequência das exposições ocupacionais e ambientais, ou dos distúrbios causados por estes elementos, induzidos por situações especiais de doença. Os metais de transição possuem grande afinidade por grupamentos orgânicos contidos em frações de tecidos biológicos, solo e sedimentos (ALLOWAY, 1990; KONONOVA, 1982; MARTINS, 2011; MOREIRA; MOREIRA, 2004; TAVARES; CARVALHO, 1992).

Essa afinidade confere aos metais a capacidade de sofrer bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionado distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. De maneira a transformar concentrações consideradas baixas em concentrações tóxicas para a biota e para o homem sendo que a persistência garante os efeitos ao longo do tempo, mesmo depois de interrompidas as emissões (ALLOWAY, 1990; KONONOVA, 1982; MARTINS, 2011; MOREIRA; MOREIRA, 2004; TAVARES; CARVALHO, 1992).

Os principais efeitos relacionados a saúde humana que derivam da contaminação por cátions metálicos e alguns ânions inorgânicos, estão listados no quadro 1.

Espécie	Concentração tolerada em mg/L	Possível dano a saúde
Arsênio	0,01	Pele e sistema nervoso
Bário	0,7	Distúrbios gastrointestinais
Berílio	0,1	Ossos e pulmões
Cádmio	0,005	Fígado, rins, ossos e circulação
Cianetos	0,07	Baço, cérebro e fígado
Chumbo	0,01	Rins, sistema nervoso e risco de câncer
Cromo total	0,05	Fígado, rins e circulação
Cobre	2,0	Distúrbios gastrointestinais
Mercúrio	0,001	Rins e sistema nervoso central
Nitratos	10,0	Metemoglobinemia
Nitrito	1,0	Metemoglobinemia
Níquel	0,025	Fígado, coração e sistema nervoso

Quadro 1 - Concentrações em mg L^{-1} máximas toleradas de alguns cátions e ânions na água e os possíveis danos causados à saúde ao excederem esse limite (adaptado de Brasil, 2011; Melo, Melo e Melo, 2004).

Segundo o quadro 1 nota-se que os danos à saúde causados por estas espécies químicas apresentam um número elevado de complicações, que podem comprometer várias funções dentro do organismo humano. Desta forma é necessário que pesquisas sejam realizadas no intuito de avaliar as concentrações destas espécies no ambiente, não somente relacionadas a questões ambientais, mais também como medidas de saúde preventiva. Igualmente importante é apontar soluções para deter os fluxos destes contaminantes bem como alternativas de recuperação para áreas em que a contaminação já se encontrar em nível elevado.

1.1 Transporte de metais no meio ambiente

Os metais são lançados na atmosfera por processos naturais como erosão natural de minerais ou por atividades antrópicas (dentre elas destacam-se a combustão de combustíveis fósseis, incineração de lixo, metalurgia de metais). Eles, nesse caso geralmente encontram-se agregados ao material particulado,

compostos orgânicos ou na forma de vapor. A baixa pressão de vapor, desses compostos químicos os fazem aparecer na atmosfera na forma de aerossóis de diferentes classes de tamanho. Assim, os mesmos sofrem dispersão com os ventos atingindo áreas onde a geração desses poluentes é muito baixa, a centenas de quilômetros das fontes emissoras. Isso, provoca o repasse desses por deposição seca ou pela precipitação com a chuva aos demais compartimentos abióticos e à cadeia trófica (BAIRD, 2002; BJERREGAARD; ANDERSEN, 2007; PROCHNOW, 2005; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2007).

De maneira geral, a deposição atmosférica constitui a principal maneira de entrada de metais no solo. Contudo, em determinadas áreas outras fontes de contaminação tornam-se de grande influência. Em zonas rurais onde há atividade agrícola intensa, a fertilização do solo e o uso de defensivos químicos a base de metais de transição possui importante papel na contaminação do mesmo. Ademais, as atividades de mineração e industriais (principalmente a metalúrgica) são também importantes fontes de poluição (BJERREGAARD; ANDERSEN, 2007).

Os metais presentes no solo e na atmosfera são continuamente adicionados aos sistemas fluviais devido a erosão causada pela água da chuva. A erosão nas áreas de drenagens dos sistemas fluviais é tipicamente da ordem de 5 cm/1000 anos, estima-se que os rios no planeta transportem cerca 24 bilhões de toneladas de material para os oceanos todos os anos (SOLOMONS; FÖSTNER, 1984).

Muitos metais traços em sistemas fluviais são transportados na forma de partículas, isso é particularmente verdade para metais que constituem uma importante parte da estrutura mineral de partículas inorgânicas. Uma fração dos metais ligados às partículas sedimentam no sistema fluvial e esta sedimentação depende do fluxo e velocidade da água, do potencial de ressuspenção do material sedimentado e da forma física do sistema fluvial. O metal remanescente na água é transportado em direção ao oceano (BJERREGAARD; ANDERSEN, 2007).

Uma considerável fração do conteúdo de metais transportados pelos rios precipita nos estuários, assim o efeito da poluição antropogênica nos rios tem levado preocupante aumento da concentração desses nos sedimentos de muitos estuários e áreas costeiras. O transporte descendente de metais também possui importante destaque em lagos e áreas poluídas, sendo que estudos tem observado elevadas concentrações de metais em sedimentos de lagos em regiões afetadas pela poluição (BJERREGAARD; ANDERSEN, 2007).

1.2 Sedimentos e sua importância para investigação da contaminação em sistemas aquáticos

Sedimentos podem ser definidos como camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas e possuindo diferentes tamanhos, formas e composição química, transportadas pelo ar, gelo ou água, que se encontram em contato com a parte inferior dos corpos de água natural, como lagos, rios e oceanos. A origem desse compartimento ambiental está relacionada ao intemperismo e erosão de rochas e solos das porções mais altas das áreas de drenagem. Além disso, sua composição que é tipicamente uma mistura de argila, areia, sais minerais e matéria orgânica (MO) pode variar muito. Essa, pode variar desde a predominância orgânica a totalmente mineral em função de fatores naturais ou antrópicos (BAIRD, 2002; TEXEIRA et al., 2009; FRANKLIN, 2010).

Os sedimentos podem ser definidos como o compartimento resultante da integração de todos os processos que ocorrem em um ecossistema aquático. Assim, eles desempenham um importante papel como meio de investigação no esquema de poluição de sistemas aquáticos por metais e compostos orgânicos, pois, eles refletem a qualidade corrente do sistema aquático e pode ser usado para detectar a presença de contaminantes que não permanecem solúveis após seu

lançamento em águas superficiais (ESTEVES, 2011; FÖRSTNER; WITTMANN, 1983; MARGALEF, 1983).

Além disso, pode-se dizer que os sedimentos são de grande importância na avaliação do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos devido não só a sua capacidade em acumular elementos-traços, mas, também, por serem reconhecidos como transportadores e possíveis fontes de contaminação, já que tal compartimento ambiental pode liberar espécies contaminantes. Tais espécies são geralmente liberadas do leito do sedimento devido a alterações nas condições ambientais e físico-químicas podendo contaminar a água e outros sistemas ambientais, levando a processos de bioacumulação e transferência na cadeia trófica. Outra fundamental característica desse compartimento é ser considerado um importante reservatório de MO em escala global (ESTEVES, 2011; MARTINS, 2011).

1.3 Matéria Orgânica

Cerca de aproximadamente 99,95% do carbono do planeta terra está preso em rochas sedimentares das quais esse é liberado e retorna posteriormente em um ciclo que se processa numa escala de tempo geológica. O carbono remanescente está na biosfera ou na superfície rasa da crosta. Em torno de 90% deste carbono está na forma de carbonato dissolvido em águas oceânicas, e cerca de 9% na forma orgânica (TIPPING, 2005).

A decomposição dos restos de plantas e animais no solo constitui um processo básico do ciclo biológico no qual o carbono é reciclado para a atmosfera como dióxido podendo estar associado a outros elementos (nitrogênio, fósforo, enxofre e vários outros micronutrientes) sendo encontrado em formas requeridas por plantas superiores. Neste processo, parte do carbono é assimilado em tecidos microbianos; parte é convertido em matéria húmica estável. Porém, concomitantemente parte do húmus nativo é mineralizado, consequentemente, o

conteúdo de MO total é mantido em um nível constante que é característico do tipo de solo e manejo do mesmo (STEVENSON, 1994; TIPPING, 2005).

Em solos, águas naturais e seus sedimentos, a maior parte da matéria orgânica natural está presente como húmus que pode ser classificado em substâncias húmicas e não húmicas. O termo matéria orgânica natural (MON) tem sido amplamente utilizado para identificar a MO existente em reservatórios ou ecossistemas naturais. (BUFFLE, 1990; STEVENSON, 1994; TIPPING, 2005; ZUMSTEIN; BUFFLE, 1986).

Este termo é utilizado para designar a MO que não faz parte da MO viva e não possui compostos de origem antrópica. A MON pode ser classificada de acordo com a origem das plantas que serviram como material de partida para sua formação em: matéria orgânica aquagênica (MOA), formada na água pela excreção e decomposição de plânctons e bactérias aquáticas; e matéria orgânica pedogênica (MOP), formada pela decomposição de plantas terrestres e de microrganismos, incluindo material lixiviado dos solos e aportados em sistemas aquáticos (BUFFLE, 1990; ROCHA; ROZA; CARDOSO, 2004; ZUMSTEIN; BUFFLE, 1986).

A MOP geralmente possui compostos alifáticos em menores proporção, sendo mais rica em grupos aromáticos (principalmente substâncias carboxílicas, fenólicas e benzênicas) resultantes da degradação de lignina, carboidratos e proteínas. A MON encontrada em rios e lagos geralmente pode ser classificada como MOP. Por outro lado, a MOA caracteriza-se pela maior presença de estrutura de caráter alifático sendo encontrada pura geralmente em águas oceânicas (BUFFLE, 1990; ROCHA; ROZA; CARDOSO, 2004; ZUMSTEIN; BUFFLE, 1986).

Aproximadamente 20% da MON globalmente distribuída em ambientes terrestres e aquáticos é constituída de substâncias não húmicas. As substâncias não húmicas representam um grupo de substâncias de natureza e estrutura definida, tal como aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos. A

fração dos 80% restantes da MON é constituída de substâncias húmicas. Esta classe de compostos, é a principal forma de carbono orgânico em sedimentos marinhos e de lagos. Em ambos os casos eles podem ser derivados tanto de fontes terrestres como de fontes aquáticas (ROCHA; ROSA, 2003; STEVENSON, 1994; TIPPING, 2005).

1.4 Substâncias húmicas

As substâncias húmicas (SH) são comumente definidas como substâncias de coloração escura, macromolecular, obtidas a partir da lenta decomposição, tanto química como microbiológica, de materiais de origem vegetal e/ou animal. De maneira geral, elas são produto de uma mistura de carboidratos, proteínas, lipídeos, entre outros, em vários estágios de degradação juntamente com lignina e taninos parcialmente degradados e algumas substâncias de origem microbiana tais como policetídeos e melaninas. (AGUIAR NETO; GOMES; FREIRE, 2012; BAIRD, 2002; CANELLAS et al., 2005; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004; STEHLICKOVA et al., 2009; STEVENSON, 1994).

1.5 Estrutura das Substâncias Húmicas

É evidente os grandes avanços em ciência e tecnologia conquistados nos dias atuais em relação ao século XVIII, quando a necessidade de impulsionar a agricultura deu vigor a busca do entendimento da química do húmus. Contudo, a procura de um modelo estrutural que explique o universo complexo da formação e as propriedades das substâncias húmicas ainda persiste (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005).

Vários modelos estruturais para SH já foram propostos, o mais amplamente aceito pelos pesquisadores da Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas (IHSS) considera as SH como macropolímeros com extensas moléculas orgânicas

flexíveis que agem como polieletrólito. Uma outra vertente, considera as SH como uma associação supramolecular de uma complexa mistura de diferentes moléculas mantidas juntas por interações físicas fracas (PÉDROT; DAVRANCHE, 2010; CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005).

De fato, muitos autores definem as SH como substâncias lineares macromoleculares polietroliticas que podem formar agregados sobre condições experimentais específicas, principalmente em pH ácido e alta força iônica. Essa teoria considera as SH como um coloide orgânico que pode ter suas propriedades básicas acessadas, tais como: massa molecular, densidade de carga elétrica e acidez (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005). A Figura 1 apresenta uma representação tridimensional para esse conceito.

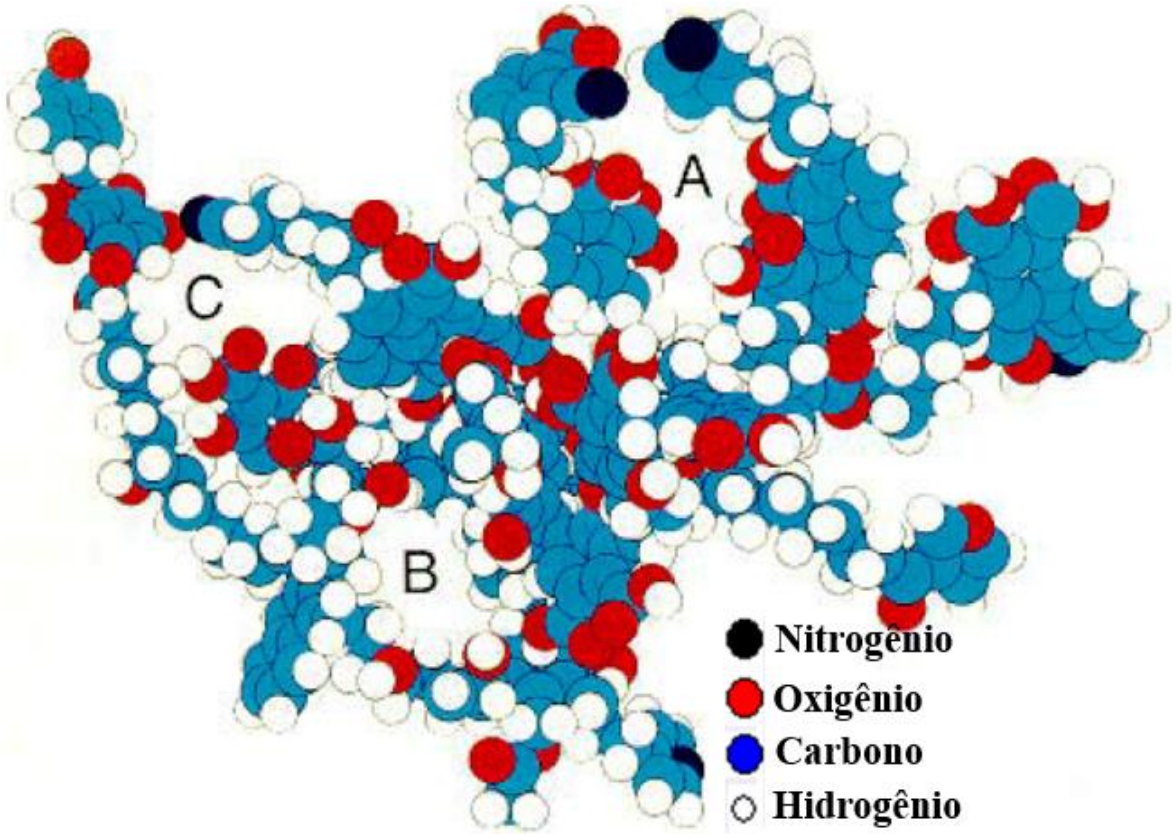

Figura 1 - Possível estrutura para SH segundo a concepção macromolecular (adaptado de Schulten e Schnitzer, 1997). As letras A, B e C indicam espaços provavelmente vazios na estrutura das SH.

As vantagens dessa concepção robusta é permitir explicar macroscopicamente as principais interações das SH, tais como capacidade de adsorção e complexação de íons, e interações com minerais do solo. Estas propriedades são as principais reações de interesse agronômico-produtivista, assim, corroborando a consolidação desse modelo como o mais aceito (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005).

Conforme a concepção macromolecular da estrutura das SH existe pelo menos 4 vias de formação das mesmas durante o processo de degradação da MO, essas estão esquematicamente representadas na Figura 2 (ROCHA; ROSA, 2003; STEVENSON, 1994).

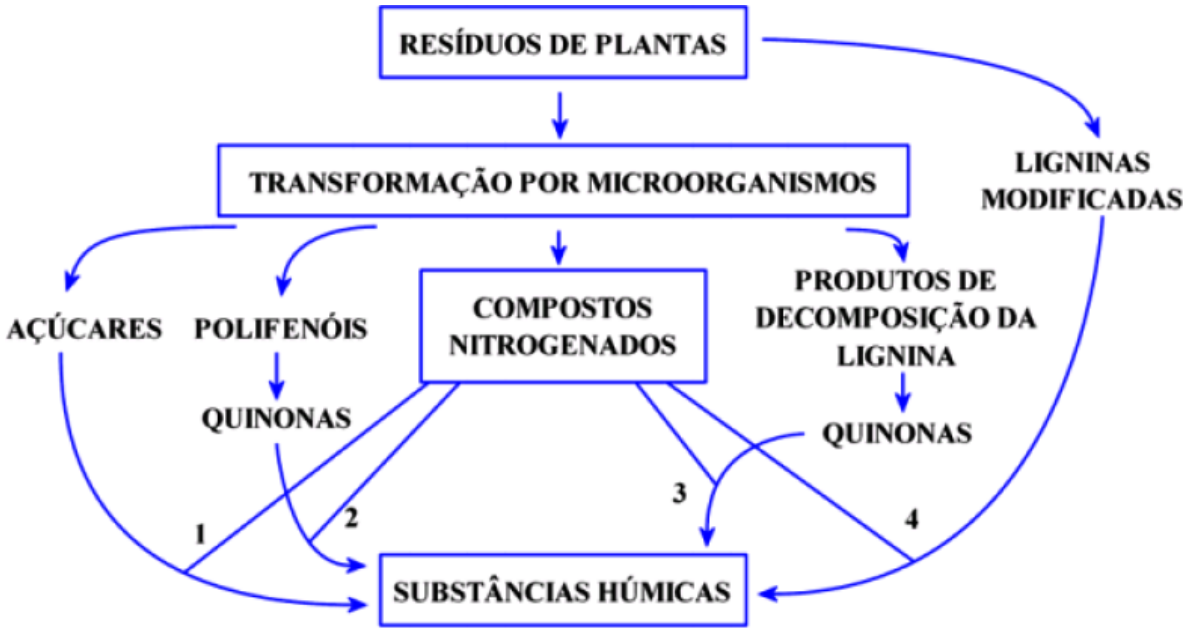

Figura 2 - Mecanismos de formação das SH (adaptado de Stevenson, 1994).

Na rota 1 açucares formados como subprodutos da atividade microbiana reagem com compostos nitrogenados via polimerização de condensação não enzimática para produzir húmus. Por outro lado, nas rotas 2 e 3 polifenóis, são oxidados até quinonas e posteriormente condensados através de reações com compostos aminados. Ambas as vias, são muito semelhantes, havendo apenas uma divergência na fonte dos polifenóis. Para a rota 2, os polifenóis são gerados de fontes de carbono não lignínicas ou sintetizados por microorganismos,

diferentemente da rota 3, na qual a fonte é a própria lignina (ROCHA, ROSA 2003; STEVENSON, 1994).

A teoria de origem a partir da lignina, por necessidade, deu à luz ao conceito que as SH são basicamente constituídas de compostos aromáticos em vez de alifáticos. Contudo, uma revisão estatística aprofundada encontrou um grau de aromaticidade médio de 36% para os ácidos húmicos (AH) (MAHIEU; POWLSON; RANDALL, 1999). No final do século XX por volta da década de 1970 estudos utilizando infravermelho através de pastilhas de KBr e análises de RMN demonstraram que os AH são essencialmente alifáticos. No entanto, o Livro "A Química do Húmus" de F. J. Stevenson publicado em 1982 consolidou a teoria de origem das SH a partir das ligninas como principal teoria de humificação.

Muitas características fornecem razões pelas quais as SH são entendidas como estrutura polimérica: elevada capacidade refratária à degradação biológica (atribuída a estrutura polimérica e aromática); propriedades coloidais (floculação, dispersão, respostas aos eletrólitos, e comportamento de dupla camada) análogas as de um polietrólito em meio aquoso. Cabe ainda ressaltar que, apesar de amplamente difundido o conceito de uma estrutura macromolecular para as SH, ele nunca foi demonstrado inequivocamente, em termos químicos ou físico-químicos em extratos obtidos de Solos (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005; PICCOLO, 2002).

Outros autores sugerem que SH podem ser consideradas como associações supramoleculares (agregados moleculares) de pequenas moléculas sem caráter macromolecular. Elas formariam associações dinâmicas estabilizadas por interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. Esses agregados seriam semelhantes às membranas biológicas bipolares envolvendo partículas minerais. Essas associações são capazes de se ordenar em estruturas micelares em ambientes aquosos adequados (CANELLAS, VELLOSO, SANTOS, 2005). A Figura 3 apresenta uma perspectiva da estrutura das SH segundo o modelo micelar.

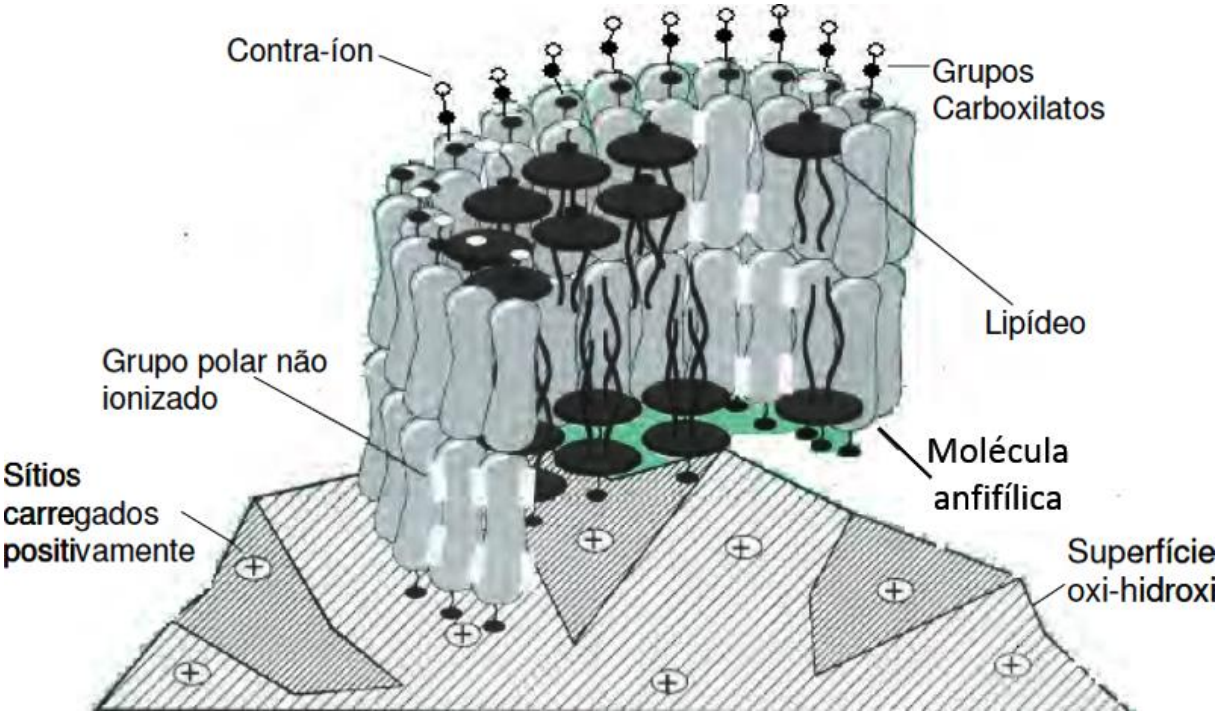

Figura 3 - Representação Esquemática do modelo micelar para SH (adaptado de Wershaw, 1993).

Esta abordagem é bem útil, uma vez que, se olhadas macroscopicamente as macromoléculas húmicas formam coloides se olhadas microscopicamente possuem muitos microcosmos químicos (agregados). Esses dão a humificação o ajuste aos parâmetros termodinâmicos bem como justifica a ação direta sobre os receptores celulares que desencadeiam algumas respostas fisiológicas das substâncias húmicas. Pois, dentro do contexto desta nova estrutura, os componentes húmicos compreendem qualquer molécula intimamente associada com uma SH, de tal maneira que elas não podem ser quimicamente ou fisicamente separadas efetivamente por métodos químicos ou físicos (PICCOLO, 2002; SUTTON; SPOSITO, 2005).

Desta forma, biomoléculas fortemente ligadas dentro das frações micelares húmicas são definidas como componentes húmicos. Essa conclusão coloca em questão as vias bioquímicas que tradicionalmente são aceitas como requisitos para formação das substâncias húmicas. Contudo, ainda é necessário a realização de mais pesquisas para elucidar as interações intermoleculares que mantem as SH

em associações intermoleculares e estabelecer as vias pelas quais estas associações emergem da degradação da MO (SUTTON; SPOSITO, 2005).

A análise dos resultados que suportam as duas teorias aparentemente opostas, permite observar-se que dependo das SH estudas e das condições experimentais, qualquer um destes modelos são validos para explicar o comportamento molecular das SH. Nesse sentido são observados na literatura tentativas de conciliar essas duas hipóteses como trabalho de Baigorri et al. (2007), que mostrou que macromoléculas e associações supramoleculares parecem coexistir nas substâncias húmicas.

De acordo com o referido trabalho, foi observado a presença de três entidades moleculares nas SH estudas: macromoléculas, pequenas moléculas e associações supramoleculares. Consequentemente, esses resultados corroboram a importância do papel da agregação na conformação final das SH em solução. Porém, também indica que juntamente com moléculas de baixo peso molecular e comportamento macromolecular incerto existem outras frações incluindo moléculas de alto peso molecular e claro comportamento macromolecular. (BAIGORRI et al., 2007; PÉDROT; DAVRANCHE, 2010).

Devido ao fato de as substâncias húmicas possuírem uma estrutura complexa e heterogênea a tarefa de classifica-las em termos de estrutura é extremamente difícil. Assim, geralmente as frações de SH são classificados em função das suas diferentes solubilidades em meios ácidos e básicos. Desta forma, elas podem ser classificadas em três principais grupos: AH, ácidos fúlvicos (AF) e humina.

A fração humina representa um grupo de compostos que são insolúveis tanto em meio ácido como em meio básico. Já os AF compõem o grupo de compostos solúvel em ambos os meios (ácido e básico). Por outro lado, os AH representam a fração insolúvel em meio ácido e solúvel em meio básico (HAYES, 2001). O Quadro 2 apresenta as definições que são usualmente empregadas na química das SH.

Termos	Definições
Substâncias húmicas /material húmico/ húmus	Substâncias de coloração escura, elevada massa molecular, estrutura complexa e indefinida. Resultantes da decomposição de vegetais e animais.
Substâncias não húmicas	Substâncias presentes no solo de composição e estrutura definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas, ácidos graxos etc.
Humina	Parte do material orgânico presente no solo de coloração escura, insolúvel em álcalis e ácidos.
Ácidos Fúlvicos	Material colorido remanescente após separação dos ácidos húmicos por precipitação em meio ácido.
Ácidos Húmicos	Material orgânico de coloração escura. Pode ser extraído do solo por vários reagentes e é insolúvel em meio ácido (pH < 2).
Ácido Himatomelânico	Fração dos ácidos húmicos solúvel em álcoois.

Quadro 2 - Definições frequentemente utilizadas na química do húmus (adaptado de Rocha e Rosa, 2003).

Os AF por serem a fração mais solúvel das SH, consistem no principal componente da MO dissolvida em águas naturais. Por outro lado, a humina é a fração menos solúvel das SH, e constitui o maior conteúdo de MO humificada presente no solo em regiões tropicais (cerca de 70%). De fato, juntamente com os AH as huminas ocorrem intensamente em solos e sedimentos constituindo parte da fase sólida (CANELLAS; BUSATO; CAUME, 2005; TIPPING, 2005; SCHIAVO et al., 2007; STEVENSON, 1994; YAGI, et al., 2003).

Contudo, é amplamente difundido na literatura a consideração de que a fração humina é não reativa por ter seus sítios de reação bloqueados pela interação com a fração mineral do solo. Desta forma, estudos sobre a capacidade complexante de AH em solos e sedimentos são de grande importância (CANELLAS; BUSATO; CAUME, 2005; SCHIAVO et al., 2007; YAGI, et al., 2003).

O Quadro 3 apresenta os valores médios para composição das três frações das SH segundo Rice e MacCarthy (1991).

Amostra		C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Ácido Húmico	Média	55,1	5,0	35,6	3,5	1,8
	Faixa	37,2-75,8	1,64-11,7	7,93-56,6	0,50-10,7	0,10-8,30
Ácido Fúlvico	Média	46,2	4,9	45,6	2,5	1,2
	Faixa	35,1-71,7	0,43-7,90	16,9-55,9	0,45-8,16	0,1-3,6
Humina	Média	56,1	5,5	34,7	3,7	0,4
	Faixa	48,3-61,6	14,2-7,28	28,8-45,1	2,90-6,01	0,10-0,90

Quadro 3 - Análise química elementar média para SH (adaptado de Rice e MacCarthy, 1991).

De acordo com esse quadro pode-se perceber que as SH possuem composição química variável e complexa. Além disso, é possível ver que o AH apresenta o segundo maior teor médio de oxigênio e nitrogênio e o maior de enxofre com relação as outras duas frações. Esta é uma importante característica que favorece a capacidade complexar diferentes tipos de cátions pelo AH. Uma representação estrutural desse é apresentado na Figura 4 que ilustra apenas um fragmento de uma das estruturas possíveis para o AH.

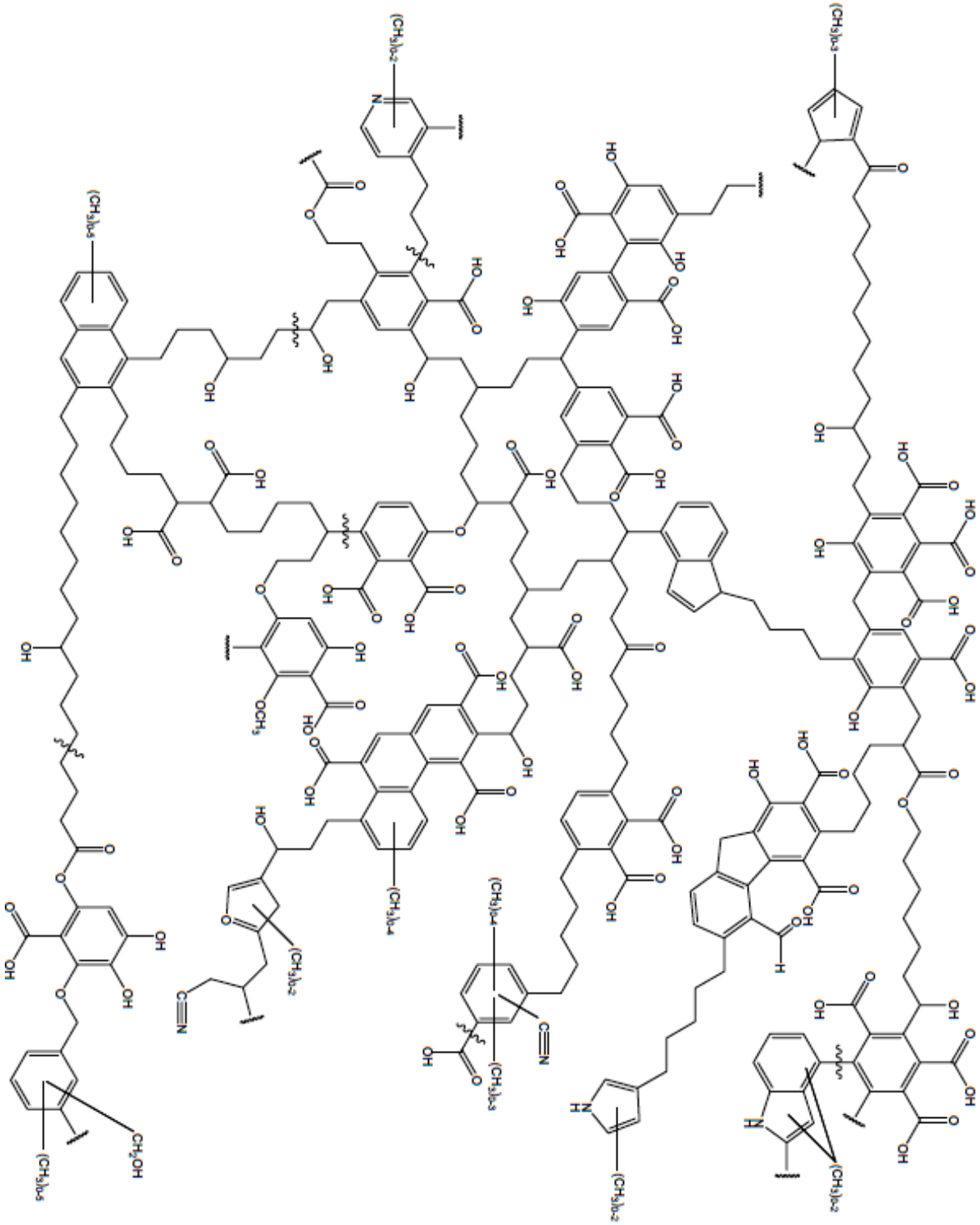

Figura 4 - Estrutura de um possível fragmento de AH (adaptado de Schulten e Schnitzer, 1993).

1.6 Interação das SH com espécies metálicas

Uma das mais importantes propriedades das SH é sua habilidade de interagir com íons metálicos e formar complexos organometálicos de diferentes

estabilidades e características estruturais. A natureza e estabilidade desses complexos interfere diretamente na maioria dos processos reacionais envolvendo íons metálicos nos compartimentos ambientais nos quais as SH estão presentes (ex. precipitação/dissolução, troca iônica, mobilidade, transporte e acumulação, atividade química e bioquímica e disponibilidade para plantas superiores e microorganismos) (SENESI; SPOSITO; MARTIN, 1986).

Nas substâncias húmicas os sítios complexantes podem ser subdivididos em duas categorias (maiores e menores), em relação a fração molar total de sítios presentes na estrutura. Os sítios maiores representam aqueles que são encontrados em cerca de 90 % dos sítios presentes na estrutura (geralmente carboxilatos e fenolatos) (TIPPING, 2005).

Em contrapartida, os sítios menores correspondem a uma pequena parcela dos sítios complexantes totais. Contudo, eles incluem grupamentos funcionais diversificados, desta forma sendo constituído por variados tipos de sítios (sítios contendo nitrogênio e enxofre). Para o controle de metais traços em sistemas naturais esses sítios são de fundamental importância em razão de sua elevada energia de complexação e afinidade por metais de transição especialmente aqueles com maior caráter mole (TIPPING, 2005).

Segundo Sparks (2003), os grupos funcionais presentes nas SH possuem diferentes afinidades por cátions metálicos (Figura 5).

$-O^{-}>$	$-NH_2>$	$-N=N>$	$\backslash N/>$	$COO^{-}>$	$-O^{-}>$	$-C=O$
(enolato)	(amina)	(azo composto)	(anel N)	(carboxilato)	(éter)	(carbonil)

Figura 5 - Diferentes ordens de afinidade por metais dos principais grupos funcionais presentes nas SH (adaptado de Sparks, 2003).

Pode-se perceber que o AH apresenta em sua estrutura muitos tipos de sítios básicos de Lewis. Essa característica capacita os mesmos a interagir com os mais variados tipos de cátions. Os cátions duros monovalentes como Na^{+}, K^{+} entre

outros, são ligados geralmente as SH por interação iônica, formando sais que geralmente envolvem grupos carboxílicos e fenólicos. De outra forma, cátions com menor dureza e polivalentes tendem a formar ligações coordenadas com os grupos orgânicos das SH (SPARKS, 2003; STEVENSON, 1994; TIPPING, 2005).

Uma vez que ânions orgânicos (ligantes orgânicos) são normalmente repelidos pelas superfícies negativamente carregadas da fração argila, a adsorção de AH e AF pela fração mineral só pode ocorrer quando cátions polivalentes estão presentes no complexo de troca. De maneira inversa ao Na^+ e K^+, cátions polivalentes são capazes de manter a neutralidade de carga tanto na superfície carregada da argila como no grupo funcional ácido ionizado da MO (ex. COO^-) (SPARKS, 2003; STEVENSON, 1994; TIPPING, 2005).

Os principais cátions polivalentes responsáveis pela ligação de AH e AF com a fração mineral do solo são Ca^{2+}, Al^{3+} e Fe^{3+}. O cátion divalente Ca^{2+} não forma fortes complexos de coordenação com a MO. Em contrapartida Al^{3+} e Fe^{3+} formam forte ligações coordenadas com as SH gerando complexos estáveis (STEVENSON, 1994). Kleinhempel propôs um modelo AH que enfatiza a importância da interação com cátions polivalentes, como Fe^{2+} ou Fe^{3+}, na associação entre SH e a porção mineral do solo (MESSIAS, 2004). A Figura 6 ilustra esse conceito.

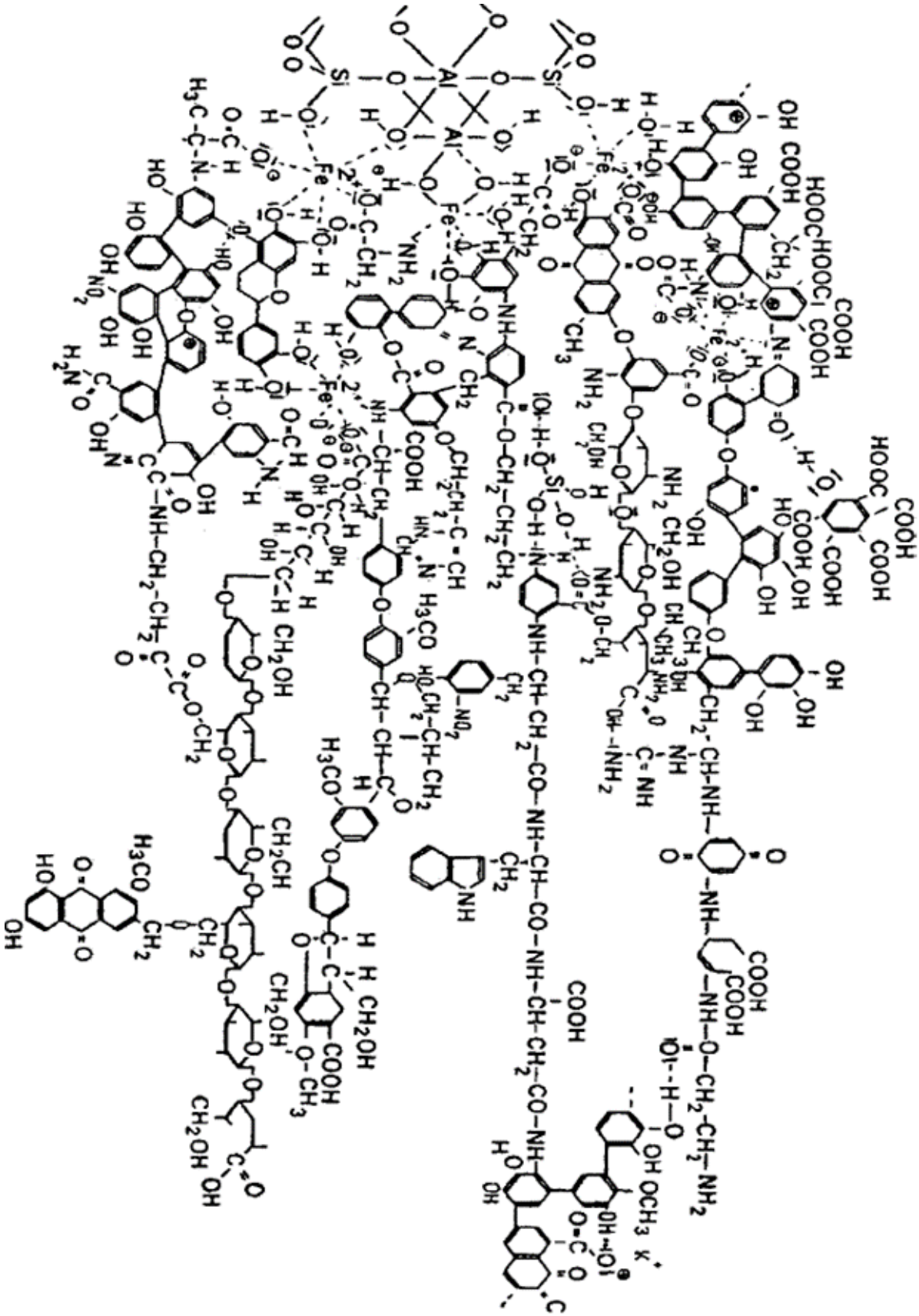

Figura 6 - Modelo de AH em associação com argila e íons metálicos proposto por Kleinhempel (adaptado de Messias, 2009).

1.7 Técnicas empregadas no estudo do AH e sedimento

1.7.1 Técnicas espectroscópicas

1.7.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de cerca 12800 a 10 cm^{-1} ou seja comprimentos de onda da ordem de 0,78 a 100 µm. As radiações encontradas nessa faixa energética não possuem energia suficiente para provocar transições eletrônicas, diferentemente das radiações no ultravioleta, visível e os raios X (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

De maneira análoga aos demais processos de absorção de energia, absorção de radiação infravermelha leva as moléculas ao estado excitado. Para uma dada molécula, durante o processo de absorção, são absorvidas as frequências de radiação no infravermelho que equivalem as frequências vibracionais naturais da molécula em questão. Essa absorção ocorrera apenas em frequências especificas, ou seja, este é um processo quantizado (PAVIA et al., 2010).

Contudo, é importante destacar que nem todas as ligações em uma molécula são capazes de absorver energia no infravermelho, mesmo que a frequência da radiação seja precisamente idêntica à do movimento vibracional. Para absorver radiação na região do infravermelho uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional (PAVIA et al., 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Para transferir energia, uma ligação necessita possuir um dipolo elétrico que mude na mesma frequência da radiação que está sendo introduzida. Desta forma, o dipolo elétrico oscilante da ligação pode acoplar-se com o campo magnético da radiação incidente de forma senoidal. Somente quando cumpridas

essas condições o campo alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos (PAVIA et al, 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Basicamente existem dois tipos de vibrações moleculares (Figura 7): os estiramentos ou deformações axiais (V) (simétricas e assimétricas), correspondentes ao movimento rítmico de expansão e contração ao longo do eixo da ligação, e as deformações angulares ou apenas deformações (δ), nos quais ocorre uma variação no ângulo da ligação entre os átomos (PAVIA et al, 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

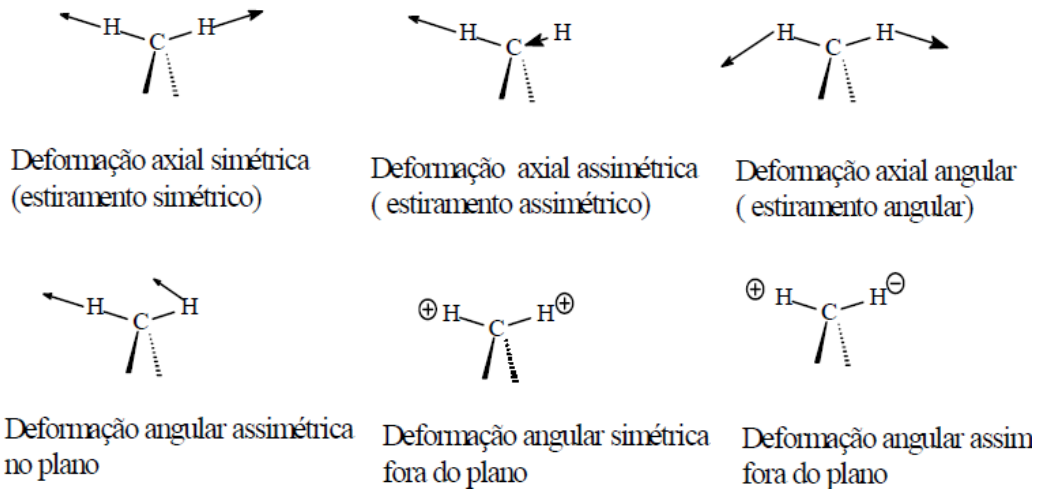

Figura 7 - Modos de vibração molecular. Os sinais + e – indicam movimentos perpendiculares ao plano do papel (adapatado de Silverstein, Bassler e Morril, 1979).

Grandes avanços foram alcançados em espectrofotometria de infravermelho com desenvolvimento dos espectrofotômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esse modelo de aparelho utiliza um interferômetro e explora o processo de transformação matemática estabelecida por Fourier. A FTIR apresenta a vantagem de executar análises em menores tempos (capaz de gerar um espectro em menos de um segundo) (PAVIA et al, 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As medidas realizadas por FTIR possuem uma melhor razão sinal ruído, consequentemente uma maior sensibilidade (CANELLAS, RUMJANEK, 2005).

Atualmente a maioria dos espectrofotômetros utiliza a transformada de Fourier (CANELLAS, RUMJANEK, 2005; PAVIA et al, 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A faixa normalmente utilizada para análise de compostos orgânicos por infravermelho se estende de 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} numa região que compreende parte da radiação infravermelha próxima (10.000 a 1.000 cm^{-1}) e parte da faixa de infravermelho distante (1.000 a 10 cm^{-1}) (CANELLAS, RUMJANEK, 2005).

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica bastante útil para o estudo de grupamentos funcionais nas substâncias húmicas incluindo a avaliação de sítios de ligação, capacidade de complexação, capacidade de troca de cátions e do processo de humificação da MO (CANELLAS; RUMJANEK, 2005; STEVENSON, 1994).

A FTIR permite obter informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural dos grupos funcionais (com destaque para as funções oxigenadas) presentes nas substâncias húmicas. Além disso, ela possibilita avaliar os efeitos provocados por modificações químicas, tais como metilação e acetilação. Essa, ainda pode ser usada para estabelecer a presença ou ausência de impurezas inorgânicas (metais, argilo-minerais) e analisar interações entre as SH e compostos orgânicos (como pesticidas) ou metais (CANELLAS; RUMJANEK, 2005; STEVENSON, 1994).

Os espectros obtidos de infravermelho de AH são relativamente simples, em relação aqueles obtidos de substâncias puras, pois, espectros de FTIR para o AH apresentam poucas bandas geralmente alargadas. Tal condição, é reflexo da complexidade do ambiente químico envolvendo os grupos funcionais presentes na estrutura do AH. A mistura complexa de unidades orgânicas presentes nesse, produzem uma serie de sobreposições de bandas de absorção, resultando na simplificação do espectro de FTIR para o mesmo (CANELLAS, RUMJANEK, 2005).

Cabe ressaltar, que a espectroscopia nessa faixa eletromagnética, apresenta limitações para a caracterização estrutural, contudo poder ser um indicativo muito útil da presença e comportamento de grupamentos funcionais. Geralmente a informação provida da análise comparativa entre dois espectros é de maior valia do que análise de um espectro isoladamente (CANELLAS, RUMJANEK, 2005).

1.7.1.2 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é tipicamente decorrente da absorção de radiações que compreendem a faixa de 190 a 780 nm. A região consistindo de 190 a 380 nm corresponde ao ultravioleta de quartzo e entre 380 e 780 nm pertence a região do visível. A energia das radiações nessas faixas são grandes o suficiente para provocar transições eletrônicas. Contudo, também são da mesma ordem que algumas vibrações moleculares. Desta forma, esses processos geralmente ocorrem concomitantemente de maneira que a energia absorvida pelo elétron pode ser deslocada para uma vibração e vice-versa (SALLES, 2009; PAVIA et al., 2010).

As transições eletronicas observadas geralmente são resultantes do processo de exicitação de elétrons de ligação. Consequentemente, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligação nas espécies em estudo. As transições eletronicas em compostos organicos podem ser classificadas em dois tipos: envolvendo elétrons de orbitais σ, π e n (orbital não ligante) e transições de carga (SALLES, 2009).

Como representado na Figura 8 a energia destes orbitais moleculares diferem entre-si, um elétron pertencente a um orbital n encontra-se em nível energético intermediário entre os níveis de energia dos orbitais σ e π ligantes e antiligantes. As transições eletrônicas possíveis são: $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$ (Figura 8). Contudo, as energias associadas as ligações simples são elevadas e as transições observadas ocorrem na região do ultravioleta de vácuo ($\lambda < 185$ nm)

(SALLES, 2009; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

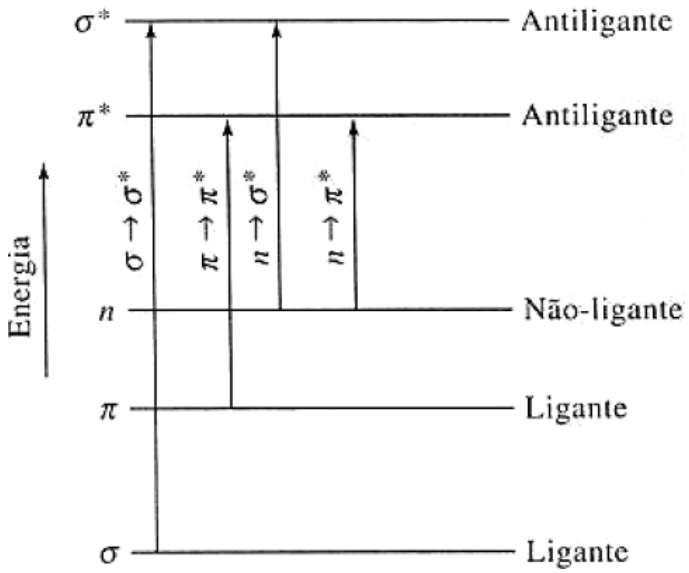

Figura 8 - Níveis de energia eletrônica molecular (Skoog, Holler e Nieman, 2002).

Nesta região componentes da atmosfera também absorvem radiação e as dificuldades experimentais envolvidas são pronunciadas. Por outro lado, em comprimentos de onda maiores, um número limitado de grupos funcionais e capaz de absorver radiação ultravioleta ou visível. Estes grupos funcionais são denominados cromóforos. De fato, a maioria das aplicações em espectroscopia de compostos orgânicos ocorrem na região de 200 a 700 nm e são baseadas em transições de eletrons π e n para orbitais π*(PAVIA et al., 2010; SALLES, 2009; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A intensidade da absorção observada será diretamente proporcional ao número de moleculas capazes de absorver luz presente no caminho do feixe de luz. Além disso, a extensão desta absorção será influenciada pela habilidade da molécula em questão absorver radiação (absortividade molar). Esses apontamentos iniciais levaram a formulação da expressão empírica conhecida como lei de Lambert-Beer (PAVIA et al., 2010).

Os espectros de UV-Vis comumente apresentam no eixo das ordenadas a absorbância da espécie ou absortividade molar da mesma versus o comprimentos de onda varrido na medida no eixo das abcissas. A absorbância (E) é definida como:

$$E = \log(I_0/I) = \varepsilon c l \quad (1)$$

Onde E = absorbância; I_0 = a intensidade do feixe insidente; I = intensidade do feixe transmitido; ε = absortividade molar; concetração molar do soluto; l = comprimento da célula da amostra. A absortividade molar pode ser determinda através da expressão:

$$\varepsilon = 8{,}7.10^{19}\ PA \quad (2)$$

Na qual P = probalidade da transição eletrônica ocorrer (influenciada pela as regras de seleção); A = área da seção transversal de captura da espécie. De maneira geral os valores das absortividades molares variam de 0 a 10^5, para espectroscopia molecular. Os picos com valor de $\varepsilon < 10^3$ são classificados como de baixa absortividade e os com valor de $\varepsilon > 10^4$ de alta (PAVIA et al., 2010; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As absortividades para transições n→π* geralmente são baixas e comumente variam de 10^1 a 10^2. Por outro lado, as transições π→π* estão situadas na região entre 10^3 a 10^4. A Figura 9 apresenta alguns do principais cromófaros responsáveis pela colaração intensa das SH, nos quais ocorrem esses tipos de transição eletrônica (STEVENSON, 1994).

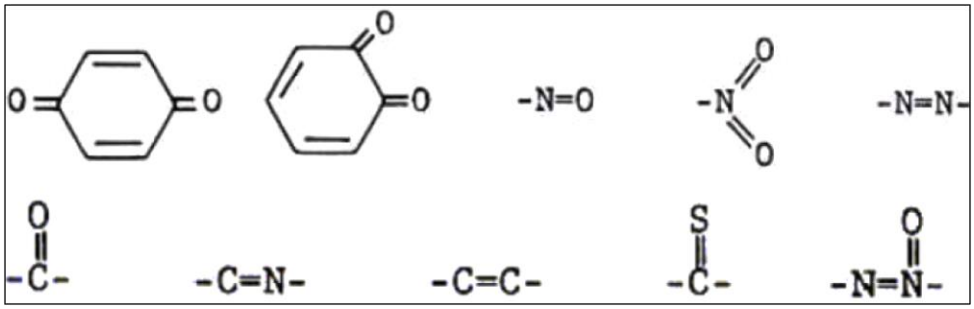

Figura 9 - Representação de alguns grupos cromóforos responsáveis pela coloração intensa das SH (Stevenson, 1994).

A mais difundida aplicação da espectroscopia na região do ultravioleta-visível em substâncias húmicas é a determinação da razão E_4/E_6. Essa relação é a razão entre a absorbância em 465 nm e 665 nm de soluções aquosas diluídas de AH ou AF. A utilização da razão E_4/E_6 em estudos estruturais de substâncias húmicas baseia-se na teoria da lignina para processo de humificação. Conforme esta, o grau de evolução da MO humificada será proporcional ao número de unidades aromáticas presentes. Assim, valores elevados para a razão E_4/E_6 apontam para um menor grau de condensação e presença em proporções maiores de componentes alifáticos (KUMADA, 1987; MESSIAS, 2004; YONEBAYASHI; HATTORI, 1988).

Essa afirmação sobre as propriedades estruturais das substâncias húmicas está baseada no fato de que a redução da absorbância, junto a elevação do comprimento de onda, seria proporcional à redução de conjugação dos distintos sistemas orgânicos. Isso pode ser melhor compreendido tomando-se a razão E_4/E_6 como uma medida da inclinação da reta formada entre a absorbância em 465 nm e em 665 nm. Sistemas detentores de conjugação mais estendida apresentam uma maior absorção na região do azul (465 nm). Desta forma, a relação E_4/E_6 reflete qualitativamente a inclinação da reta E vs λ, com a vantagem de ser independente do teor de carbono em solução (KUMADA, 1987; MESSIAS, 2004; YONEBAYASHI, HATTORI, 1988). A figura 10 apresenta alguns espectros de Uv-Vis comumente obtidos para amostras de AH.

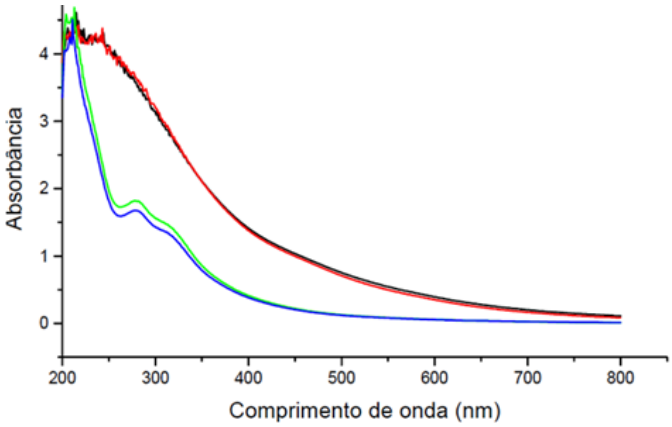

Figura 10 - Espectros de UV-Vis comumente observados para amostras de AH (adaptado de Messias, 2004).

A absorbância de AH em soluções aumenta exponencialmente com a redução do comprimento de onda (YONEBAYASHI; HATTORI, 1988). Seus espectros de absorção podem ser expressos pela relação:

$$E = a\,10^{-b\lambda} \tag{3}$$

Na qual, E representa a absorbância; λ, comprimento de onda; a e b são constantes. Assim, o logaritmo da absorbância versus o comprimento de onda é uma função linear que pode ser representada por:

$$logE = \log a - b\lambda \tag{4}$$

Onde b representa:

$$b = \Delta \log K/200 \tag{5}$$

Segundo Kumada (1987), $\Delta \log K$ e um parâmetro definido como a diferença entre os logaritmos das absorbâncias a 400 nm e a 600 nm. Substituindo o termo b na equação (4), tem-se:

$$logE = \log a - (\Delta \log K/200)\lambda \tag{7}$$

De maneira que, o log E para diversas amostras de AH pode ser relacionado ao $\Delta \log K$ fixando-se um comprimento de onda, tal procedimento produz uma correlação linear com coeficiente angular igual a λ/200 e coeficiente linear igual a log a. Portanto, o espectro de absorção de um AH de uma concentração definida pode ser expresso pelo logaritmo da absorbância e a inclinação da reta em um dado comprimento de onda (ex. 600 nm). Como a inclinação representa o valor de $\Delta \log K$, a absorção de cada espectro de AH pode ser identificada plotando-se o $\log E_{600}^{1\%}$ (absorbância em 600 nm de uma solução de AH 1%) versus o diagrama de $\Delta \log K$ (KUMADA, 1987; YONEBAYASHI, HATTORI, 1988).

Um diagrama contendo essas relações foi construído por Yonebayashi e Hattori (1988), eles encontraram elevada correlação entre esses termos (86,9 %), permitindo assim propor-se que o mecanismo de absorção de luz para todos AH são similares.

1.7.1.3 Fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF)

A fluorescência de raio X (XRF) apresenta-se como uma técnica muito versátil, com grandes vantagens em relações as técnicas concorrentes, (não é destrutível; não precisa de pré-preparo da amostra; analisa amostras na forma de sólidos, líquidos e pós). Apesar de geralmente não atingir os limites de detecção alcançados por emissão atômica, seu baixo custo, relativa acurácia e precisão a tornam ideal em análises de rotinas e explorações preliminares (MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

A XRF permite a determinação da composição química de elementos presentes na amostra qualitativa e quantitativamente. Ela destaca-se principalmente nas áreas que exigem a obtenção de um rápido perfil de constituintes metálicos e não metálicos da indústria. Além disso, também é fundamental em análises geológicas exploratórias, arqueologia, artes, ciências dos materiais e até mesmo análises in vivo (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SILVA; NASCIMENTO; APPOLONI, 2006).

A grande versatilidade da técnica é facilitada por um conjunto de características não usuais inerentes a XRF, dentre elas podemos mencionar: a) capacidade para a realização de determinações multielementares, b) capacidade para análise qualitativa e quantitativa, c) operação com amostras sólidas e líquidas, d) apresentação de caráter não-destrutivo, e) insensibilidade à forma química em que as espécies de interesse se encontram (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SILVA; NASCIMENTO; APPOLONI, 2006).

A XRF baseia-se na produção e detecção de raios X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios X ou gama com energias apropriadas (Figura 11) (MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

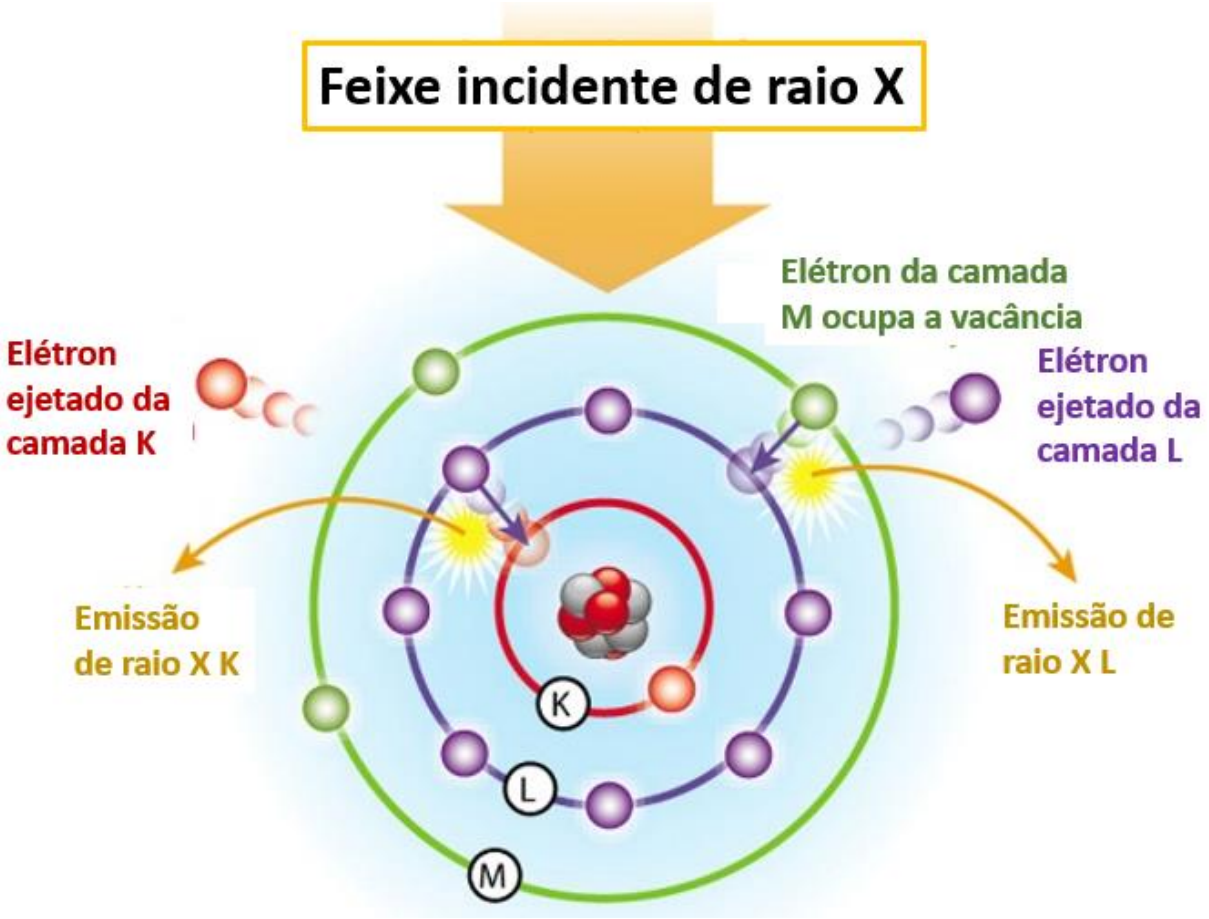

Figura 11 - Representação dos Fundamentos da Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (pagina da Portable Analytical Solutions).

Na Figura 11 uma fonte de raios X incide sobre o átomo, ejetando elétrons por efeito fotoelétrico das camadas mais internas, gerando vacâncias. Então, é observado a transição eletrônica de elétrons de camadas mais externas para ocupar essas vacâncias. Segundo Skoog, Holler e Nieman (2002), nesse processo os elétrons emitem energia característica do elemento que é da mesma magnitude que a diferença de energia entre nível interno ionizado e o nível da qual o elétron salta para ocupar a vacância neste.

A fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF), iniciou-se com surgimento dos detectores semicondutores de silício e germânio, capaz de discriminar raios X de energias próximas, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático (SILVA; NASCIMENTO; APPOLONI, 2006; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O termo “energia dispersiva” refere-se à técnica de detecção dos raios X emitidos, que é efetuada por um detector de Si (ou outro semicondutor) que gera um espectro de intensidade em função da energia (Figura 12). A técnica EDXRF, não atinge limites de detecção comparáveis aos alcançados pelas técnicas de espectrometria de absorção ou emissão atômica e à análise por WDXRF (fluorescência de raio x por dispersão de comprimento de onda) (NAGATA, 1997; WASTOWSKI et al., 2010).

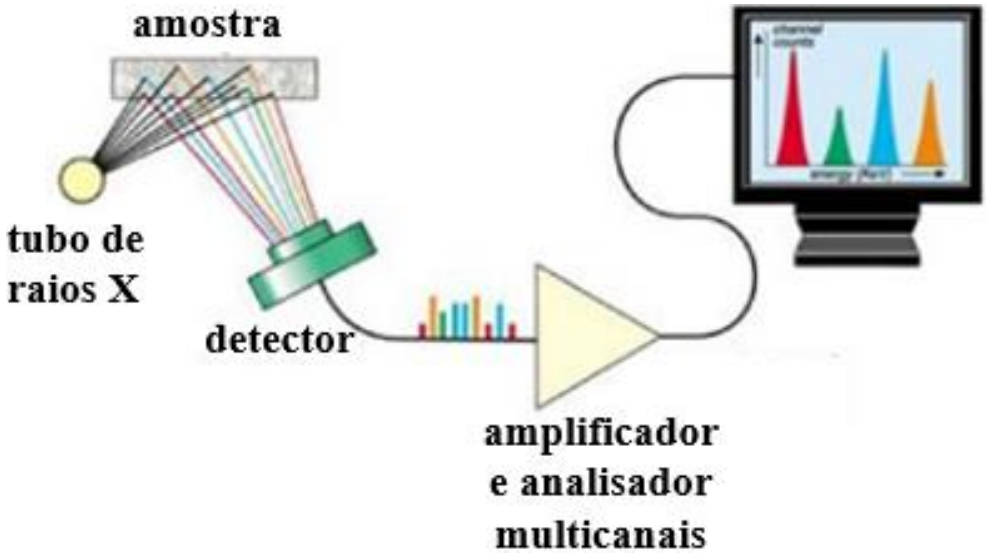

Figura 12 - Sistema de detecção em um espectro fotômetro do tipo EDXRF (adaptado de Campbell et al., 2012).

Apesar da baixa sensibilidade, a EDXRF possui grandes vantagens como o baixo custo de análise, geralmente requer baixo consumo de reagentes e vidraria, gera pouco ou nenhum resíduo, o que também a torna ideal para se trabalhar em análises de rotina além de permitir a montagem de um espectrômetro de baixo custo (NAGATA, 1997; WASTOWSKI et al., 2010). Para contornar o problema dos limites de detecção, muitos trabalhos reportados na literatura empregam métodos de concentração da amostra antes da análise por EDXRF (PACATA; BORTOLETO; BUENO, 2005).

Uma vez que a XRF envolve a participação de elétrons das camadas mais internas, tanto a energia como a intensidade da radiação emitida são insensíveis à

forma química em que o elemento se encontra. Esta característica, apesar de impedir a especiação química de elementos, contribui para a ausência de interferências químicas, fator que diferencia bastante esta de outras técnicas espectroscópicas que envolvem transições de elétrons de valência. Nestes casos, a forma química em que o elemento de interesse se apresenta é que define a natureza da interação com a radiação. Em geral, a técnica de XRF é susceptível a três tipos de interferências:

1. Física da Matriz - A presença de partículas de diferentes granulometrias na amostra e padrões dificulta a irradiação homogênea, resultando no sombreamento de partículas menores, quando essas se encontram próximas de partículas significativamente maiores. Contudo, essa interferência pode ser minimizada efetuando-se processos de trituração e peneiramento seguido de posterior homogeneização (MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

2. Espectral - A interferência espectral ocorre quando da sobreposição de linhas de emissão no espectro de XRF (Figura 13). Esse tipo de interferência, pode ser solucionada empregando-se diversas alternativas: escolha de uma linha espectral alternativa; processos de separação química, métodos matemáticos: deconvolução espectral (MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

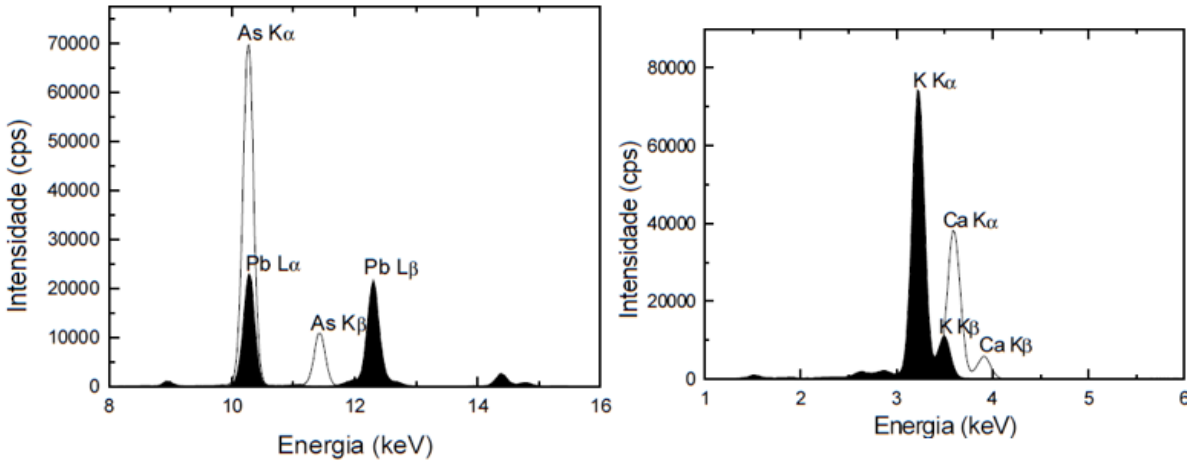

Figura 13 - Representação das Interferências Espectrais presentes na análise por EDXRF (segundo Nagata, Bueno e Peralta-Zamora, 2001).

3. Efeito da Matriz – esse efeito também é conhecido como efeito interelementos é causado basicamente por dois fenômenos, absorção ou intensificação do sinal de emissão por outros elementos que compõem a matriz amostral (MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Em função dos efeitos da matriz, comumente a medida da intensidade de emissão de raios-x característicos não se correlaciona linearmente com sua concentração. O método dos parâmetros fundamentais (PF) foi um método matemático desenvolvido para contornar essa situação (HAN et al., 2006; MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

O PF permite a obtenção da curva de sensibilidade do equipamento para cada elemento de interesse, quando uma amostra de composição química conhecida é submetida a parâmetros instrumentais bem definidos. Utilizando-se amostras “padrão” (materiais de referência), pode-se estabelecer uma correlação entre a sensibilidade instrumental e número atômico do elemento, que são armazenados em uma biblioteca. Essa curva de sensibilidade do equipamento relaciona a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento (HAN et al., 2006).

O método de PF prevê que para uma amostra considerada homogênea, de espessura D, ignorando-se os efeitos de reforço, a equação que descreve a intensidade da linha Kα de um analito de interesse numa camada dx a uma profundidade x (Figura 14), pode ser entendida como o produto de três probabilidades: a) probabilidade de absorção do feixe de radiação eletromagnética primária atravessando a espessura x/senθ; b) probabilidade de excitação e posterior emissão de raio x Kα do analito presente na camada dx; c) probabilidade de absorção do raio x característico Kα ao atravessar x/senθ, ser detectado (MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

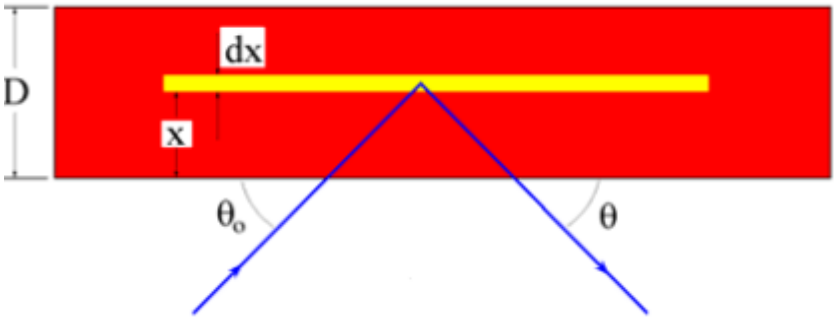

Figura 14 - Representação esquemática da geometria de excitação para feixe de radiação eletromagnética em fluorescência de raios X, (segundo Moraes, 2004).

O produto dessas 3 probabilidades leva a equação do PF exemplificado na Figura 15. Essa, apresenta a representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação dos parâmetros fundamentais na XRF para excitação por radiação eletromagnética (MORAES, 2004). É importante ressaltar que essa equação é para aplicação do processo de PF, considerando-se a excitação da amostra através de radiação monocromática. Utilizando-se fonte policromática na análise de amostras multicomponentes, a expressão torna-se bastante complexa, o que leva à utilização de recursos computacionais (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

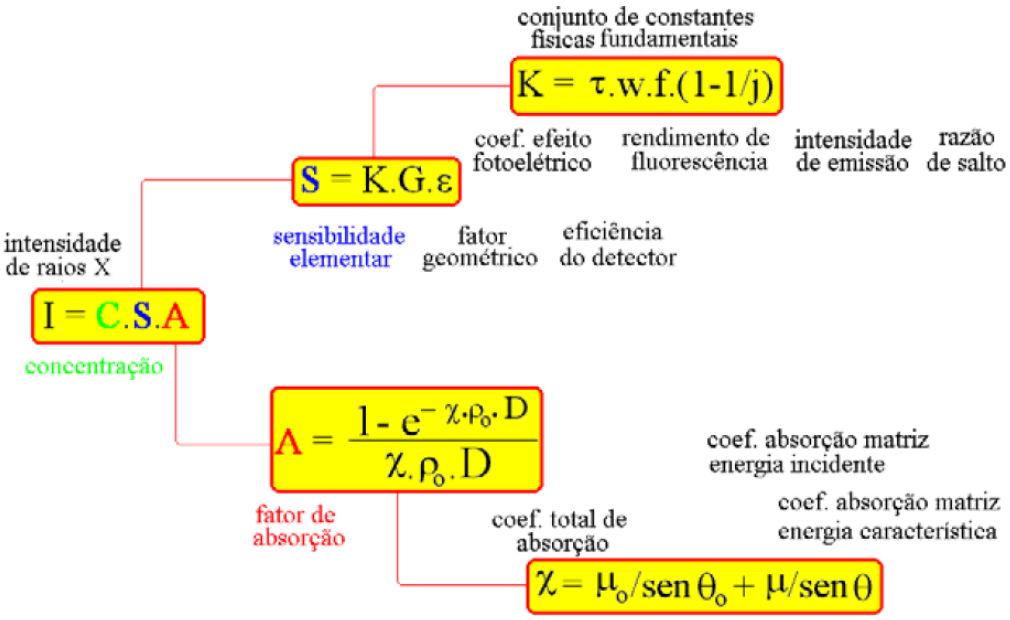

Figura 15 - Representação esquemática da dependência entre as variáveis na equação dos parâmetros fundamentais (Moraes, 2004).

Para o uso do método PF da maneira convencional é preciso ter um ou mais padrões com composição da matriz similar a das amostras desconhecidas. Contudo, existem muitas situações nas quais padrões certificados ou amostras de referência são difíceis de se conseguir ou simplesmente não existem. Esse tipo de situação geralmente é comum em laboratórios de pesquisa para produção de novos materiais e para aquele envolvidos na resolução de algum problema de produção (KATAOKA, 1989; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Estudos realizados a partir dos resultados da análise experimental de várias e diferentes amostras, comprovaram que resultados de alta precisão podem ser obtidos pelo método de PF, mesmo que apenas amostras de elemento puro sejam utilizadas para calibração. Isso também ilustra claramente que o método PF pode corrigir efetivamente o complicado cálculo do efeito da matriz. Portanto, para análise de rotina em massa, se as amostras de calibração certificadas estão ausentes, o método PF pode fornecer resultados relativamente precisos e quantitativos (HAN et al., 2006).

O método PF também pode ser aplicado sem a utilização de padrões ou amostra de referência, através da biblioteca de sensibilidade do software do

aparelho a qual possui a sensibilidade instrumental do mesmo. Ou seja, a relação entre a intensidade teórica e a medida para o elemento de interesse. Assim, permitindo a análise de uma amostra de matriz desconhecida sem qualquer conhecimento prévio da mesma (KATAOKA, 1989; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

1.7.2 Análise elementar CHNO

As primeiras tentativas para se determinar a composição elementar das SH foram realizadas por Sprengel e Berzelius por volta dos anos 1826 e 1845. Esses pesquisadores acreditavam que as SH eram constituídas essencialmente de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), sendo o C e O são os mais abundantes (STEVENSON, 1994).

Na literatura existem diversas metodologias para determinação do teor desses elementos, dentre elas técnicas químicas. Desta forma, o carbono e hidrogênio podem ser determinados por combustão completa a seco, o nitrogênio pode ser determinado pelo método de Dumas ou Kjeldahl, oxigênio por pirolise redutiva e enxofre por combustão (HUFFMAN; STUBER, 1985).

Atualmente os aparelhos de análise elementar são geralmente baseados na oxidação química da amostra em alta temperatura (1000° C), finalizada essa etapa os gases resultantes são separados por uma coluna cromatográfica e determinados frequentemente por condutividade térmica (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002)

De maneira oposta ao que acontece em síntese, ou em análises químicas usuais, nas quais a análise elementar é utilizada para se estabelecer a composição molecular, na química de SH ela assume um papel importante e diferente. Na química das SH, análise elementar é uma ferramenta que permite ter-se uma ideia do tipo de estrutura e grupos funcionais das moléculas que constituem as SH em diferentes ambientes, ou com diferentes graus de maturação (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004).

1.7.3 Análise do pH no sedimento

A medida de pH no sedimento é geralmente realizada com uso de medidor de pH previamente calibrado com soluções-tampões apropriadas. Para medir pH em sedimento, o eletrodo é introduzido no sedimento e a aquisição dos dados é efetuada diretamente geralmente após um mínimo de 5 minutos, sendo este o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. A medida do pH em solos e sedimentos pode ser realizada em água deionizada ou em solução de $CaCl_2$ (ROSSA, 2006; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

A medida do pH em $CaCl_2$ possui algumas vantagens em relação a medida do pH em água dentre elas podemos citar: o pH em $CaCl_2$ é pouco afetado pela relação entre o sedimento e a solução; a concentração salina de 0,01 mol L^{-1} é suficiente para padronizar as variações de sais entre amostras, evitando desta forma as variações estacionais de pH; a suspenção de sedimento em $CaCl_2$ é floculada, o que minimiza os erros provenientes do potencial de junção líquida, uma vez que o eletrodo de referência permanece em um sobrenadante praticamente isento de partículas do sedimento (ROSSA, 2006; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

Comumente o valor encontrado para pH em solução de $CaCl_2$ e menor do que o encontrado em água. Esse fato geralmente se deve a troca iônica que ocorre entre os íons de Ca^{2+} da solução eletrolítica e os íons de Al^{3+} e H^+ da superfície mineral que consequentemente, leva a redução do pH (MINASNY et al., 2011). O parâmetro pH em sedimento é considerado um fator simples e importante nos estudos de especiação e equilíbrios para muitas substâncias que se ionizam sob influência do pH. Os estudos demostraram que a especiação e biodisponibilidade de metais são afetados pelo pH (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1996).

Uma das vias de remoção de metais em sedimentos contaminados ocorre pelo aumento de acidez da coluna d'água, comumente em função da introdução de despejos ácidos de fontes antrópicas e/ou chuvas ácidas. A redução de pH pode levar a solubilização de carbonatos e hidróxidos, alterando o processo de dessorção de cátions, causado pela competição dos metais com os íons H^+ (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

1.7.4 Análise gravimétrica da perda de massa por ignição (PMI)

Na literatura existem diversas formas de se estimar o teor total de MO nos diversos compartimentos ambientais (solo, água e sedimento). Dentre eles o método do ataque ácido com dicromato de potássio em meio sulfúrico, conhecido como método de Walkley-Black é um dos mais largamente aplicados. Contudo, esse método apresenta a desvantagem da geração de resíduos tóxicos de crômio. Nesse sentido abordagens alternativas para determinação do teor de MO tem sido buscada (DIAS; LIMA, 2004; ESCOSTEGUY; GALLIASSI; CERETTA, 2007).

Dentro deste novo contexto, o método de determinação do teor de MO por meio da análise gravimétrica da perda de massa por ignição tem ganhado destaque recentemente, principalmente nos países desenvolvidos (ESCOSTEGUY; GALLIASSI; CERETTA, 2007). Essa abordagem baseia-se no aquecimento de sedimentos em certos intervalos de tempo a temperaturas diferentes, sendo a massa de MO volatilizada nesse processo. Assim, massa de MO pode ser aferida pela diferença de massa do sedimento antes e depois das etapas de aquecimento (DIAS; LIMA, 2004; SILVA; TORRADO; ABREU JUNIOR, 1999).

A análise gravimétrica da PMI também pode ser utilizada para estimar o teor de cinzas e consequentemente a eficiência do método de extração/purificação das SH. Neste caso matéria inorgânica residual presente depois do processo de calcinação representa o teor de impurezas na matriz de SH extraída (MESSIAS, 2004; OLIVEIRA, 2009).

2 HISTÓRICO, LOCALIZAÇÃO E PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DO LAGO BONSUCESSO

O lago Bonsucesso faz parte do Complexo Turístico Vale do Paraíso (Jataí - GO). Este foi construído no ano 2000 pela prefeitura de Jataí, objetivando-se oferecer lazer para a população local e aos turistas, assim como desenvolver o turismo na região. Esse lago e seu complexo turístico está localizado à direita da BR 158, a 10 km da cidade de Jataí, rumo ao noroeste, no sentido de Caiapônia (SILVA, 2007).

O lago Bonsucesso é classificado como de pequeno porte, possuindo cerca de 74 hectares de espelho d'água, com aproximadamente de 2.300 metros de extensão. O lago tem cerca de 600 metros na parte mais larga do reservatório, e varia de dois metros de profundidade, em média, na parte mais à montante, a oito metros nas proximidades da barragem. O reservatório é abastecido pelo córrego Bom Sucesso, que percorre toda bacia (SILVA, 2007).

O lago está localizado em uma região de intensa atividade agrícola, o desenvolvimento dessa junto a pecuária provocou uma intensa retirada da vegetação nativa (cerca de 84 % dessa). Tais modificações contribuem para o aumento da erosão do solo e consequentemente, o transporte de material particulado pela rede de drenagem, e posteriormente sua deposição no lago (SILVA, 2007). Assim, o mesmo pode estar recebendo elevadas cargas de poluentes associados a agricultura (pesticidas e fertilizantes).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O objetivo desse trabalho foi caracterizar o sedimento do lago Bonsucesso (Jataí-GO) e o AH presento no mesmo.

3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o sedimento com relação ao teor de MO, presença de metais regulados pela resolução CONAMA 454/2012 e pH;
- Comparar a eficiência de extração e purificação do AH extraído de sedimento pelo método proposto por Oliveira (2009) e o método proposto pela IHSS;
- Caracterizar o AH extraído pelas técnicas de análise elementar, FTIR e Uv-Vis e estimar o grau de humificação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e Preparo do Sedimento

A coleta de sedimentos foi efetuada manualmente em profundidades de até 20 cm da superfície do mesmo, no lago Bonsucesso Jataí - GO. Depois de coletado o sedimento foi seco a temperatura ambiente por 72 horas e posteriormente as amostras foram pulverizadas em um almofariz de porcelana. Finalizada a pulverização as amostras de sedimentos foram peneiradas em uma peneira de 200 mesh (0,074mm). Após essa etapa o sedimento foi armazenado em um recipiente de vidro tampado para evitar eventuais contaminações até o momento de iniciar-se as análises e a extração do AH.

4.2 Análise gravimétrica da PMI – determinação do teor de MO e cinzas em AH e sedimento

Primeiramente, mediu-se a massa de aproximadamente 1,000 g de sedimento em um cadinho de porcelana, previamente seco e tarado. Em seguida a amostra de sedimento foi colocada em um forno mufla, por um período de uma hora numa temperatura de 100 °C a fim de se evaporar toda a água contida na amostra. Finalizada essa primeira etapa, armazenou-se o sedimento em um dessecador até o mesmo retornar a temperatura ambiente. Determinou-se o teor de água por diferença de massa.

Iniciou-se então a próxima etapa, na qual a amostra de sedimento foi calcinada a uma temperatura de 450 °C por 2 h. Após a calcinação, aguardou-se que o sedimento retornasse a temperatura ambiente dentro do dessecador, determinando-se o teor de cinzas por diferença de massa. A análise gravimétrica da PMI para determinação do teor de cinzas no AH extraído segundo o método

proposto por Oliveira (AH Oliveira) foi realizada de maneira análoga a do sedimento apenas na massa de AH medida incialmente foi diferente (0,350 g).

Devido a pequena quantidade de AH obtida na extração utilizando a metodologia da IHSS e processo laborioso executado para obtenção do mesmo, foi necessário utilizar uma metodologia diferente para determinar o teor de cinzas. Uma vez que o método da análise gravimétrica da PMI é destrutível para a amostra. Para o AH extraído segundo o método proposto pela IHSS (AH IHSS), o teor de cinzas foi determinado medindo-se a massa de 1,0 mL do sobrenadante obtido após a centrifugação da suspenção de AH IHSS em HF – 0,30 mol L^{-1} / HCl – 0,10 mol L^{-1}.

Este sobrenadante é obtido na etapa de purificação de AH no método proposto pela IHSS. Posteriormente a massa de sobrenadante medida foi submetida a um processo de secagem em estufa e a massa do resíduo gerado foi medida. Desta forma, o teor de cinzas pode ser determinado por diferença de massa.

4.3 Análise do pH do Sedimento

A determinação do pH em H_2O e $CaCl_2$ foi realizada segundo metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Solos (1997).

4.3.1 Análise do pH em H_2O

Transferiram-se 10,0 mL de sedimento e 25 mL de água deionizada para um erlenmeyer de 50 mL de capacidade. Agitou-se a mistura durante 5 minutos e deixou-se em repouso por mais 20 minutos. Fez-se a determinação do pH na suspensão.

4.3.2 Análise do pH em $CaCl_2$

Transferiram-se 10,0 mL de sedimento e 25 mL de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} para um erlenmeyer de 50 mL de capacidade. Agitou-se a mistura durante 15 minutos e deixou-se em repouso por mais 30 minutos. Fez-se a determinação do pH na suspensão.

4.4 Extração e Purificação do AH de Sedimentos

Foram utilizados dois métodos de extração de AH: o método proposto por Oliveira (2009). e o método recomendado pela IHSS.

4.4.1 Método de extração de AH proposto por Oliveira

A extração foi iniciada, empregando-se uma solução ácida de HCl na proporção 1,00 g de sedimento:10 mL de solução, deixando-se essa suspensão sob agitação constante durante 20 min. A quantidade de HCl 36% adicionado foi previamente determinada da seguinte forma: mediu-se a massa de cerca de 5,00 g de sedimento e o adicionou em 50,00 mL de água (respeitando sempre a proporção 1,00 g sedimento:10 mL de solução).

Em seguida, acompanhando-se a variação de pH e sob agitação constante, incrementos de 0,50 mL de HCl 36% foram adicionados à essa suspensão até a mesma atingir pH = 1,00. Após verificado o volume de HCl 36% necessário para atingir esse pH, a proporção encontrada entre o volume de HCl 36% adicionado e a quantidade de sedimento foi seguida, para maiores quantidades de sedimento. Finalizada a etapa de extração ácida, centrifugou-se a suspensão (velocidade 3600 rpm) por aproximadamente 15 min e então separou-se o sobrenadante (1ª fração de FA, de baixa massa molar), descartando-o.

Em seguida, o sedimento passou por um processo de lavagem com água destilada (total de 3 lavagens), sendo que a cada lavagem centrifugava-se a

suspensão descartando-se o sobrenadante. Iniciou-se a etapa de extração alcalina, adicionando-se primeiramente ao sedimento solução de Na_2CO_3 0,050 mol L^{-1}, na proporção 1,00 g de sedimento:10 mL de solução e deixou-se essa suspensão agitando por 20 min, acompanhando-se continuamente o decréscimo de pH.

Completada essa primeira etapa, iniciou-se uma segunda etapa de extração, adicionando-se a essa mesma suspensão, NaOH sólido de forma que a concentração final da solução atingisse um valor em torno de 0,10 mol L^{-1} em NaOH. Deixou-se a suspensão agitando por mais 20 min, acompanhando-se continuamente o decréscimo de pH. Finalizada a etapa de extração alcalina, centrifugou-se a suspensão em alta rotação (3600 rpm) por aproximadamente 20 min. Separou-se o sobrenadante e o acidificou com HCl 36% até a solução atingir pH=1,00 sob agitação constante.

A fração precipitada é o AH e a fração solúvel é o AF que foram posteriormente separados e o AH armazenado. O produto final obtido (cloridrato de AH, $RCOOHCl^-$) passou por uma etapa de lavagem empregando solução de HCl 0,01 mol L^{-1} e posteriormente com água destilada (3 lavagens com solução de HCl e 3 lavagens com água destilada), sendo que a cada lavagem centrifugava-se a suspensão descartando-se sempre o sobrenadante. Esse AH foi seco a uma temperatura em torno de 40 ºC, tomando o cuidado para não ultrapassar esse valor, pois caso contrário a MO poderia ser termicamente decomposta.

A etapa de purificação iniciou-se empregando uma solução ácida mista contendo HCl 0,10 mol L^{-1}/HF 0,30 mol L^{-1} na razão AH:solução ácida, 1:10 m/v. Deixou-se a suspensão (AH + solução ácida) agitando durante 1 h sob aquecimento brando em temperatura máxima de 40 °C, tomando o cuidado para não ultrapassar esse valor. Após essa etapa de aquecimento, manteve-se uma agitação constante da suspensão a temperatura ambiente durante 24 h.

Imediatamente após a etapa de purificação, a suspensão contendo AH foi centrifugada, descartando-se o sobrenadante. O AH purificado foi submetido a um processo de lavagem com três porções de água destilada, sendo que após cada

lavagem, centrifugava-se a suspensão. As amostras de AH foram submetidas a um processo de secagem em temperatura de aproximadamente 40 °C e, em seguida, as caracterizações dessas amostras foram realizadas.

4.4.2 Método de extração e purificação recomendado pela IHSS

Iniciou-se a extração com adição de solução de NaOH – 0,1 mol L^{-1} na proporção sedimento/extrator 1:10 (m/v), em atmosfera inerte (N_2) por 4 horas. Deixou-se a essa suspenção em repouso por uma noite na geladeira. No dia seguinte a mesma foi centrifugada a 3600 rpm por 40 minuto, coletou-se se o sobrenadante (AH e AF) e descartou-se o precipitado (humina, argilas e areia). Em uma etapa seguinte, ajustou-se o pH do sobrenadante da etapa anterior para 1,00 com solução de HCl – 6,0 mol L^{-1}, promovendo-se a precipitação do AH presente em solução. A suspenção formada nessa etapa foi armazenada na geladeira por um período de 24h para aguardar a decantação do AH no fundo do recipiente. Após esse período sifonou-se o sobrenadante (fração de AF), e o precipitado foi coletado e centrifugado para eliminar-se o restante do AF presente no precipitado.

A primeira etapa de purificação iniciou-se com a dissolução de AH no mínimo volume possível de KOH 0,10 mol L^{-1} sob atmosfera inerte de N_2. Em seguida adicionou-se KCl sólido de maneira a obter uma concentração final de íons K^+ em torno de 0,30 mol L^{-1}. O objetivo dessa etapa é permitir a floculação de coloides inorgânicos (remover os sólidos em suspenção). Logo após finalizada essa etapa a suspenção foi centrifugada, descartando-se o precipitado. Imediatamente após a centrifugação o sobrenadante (AH), foi acidificado até pH = 1,00 com HCl – 0,10 mol L^{-1}. A suspenção foi deixada em repouso por 24h e centrifugada novamente, o precipitado (AH) foi guardado em geladeira até o iniciou do próximo procedimento.

Na segunda etapa de purificação primeiramente suspendeu-se o AH em

uma solução de HCl – 0,10 mol L^{-1} / HF – 0,30 mol L^{-1} (utilizou-se um volume aproximadamente 4,0 cm acima do precitado de AH) em um recipiente de plástico. Essa solução é empregada nesse procedimento com o objetivo de possibilitar a decomposição da sílica e silicatos.

A suspenção foi mantida sob agitação por um período de 24 horas e depois centrifugada, guardou-se o precipitado (AH) e o sobrenadante foi armazenado em outro recipiente de plástico para realização de teste de cinzas. Toda etapa de tratamento com solução de HCl – 0,10 mol L^{-1} / HF – 0,30 mol L^{-1} foi repetida até o teor de cinzas ser inferior a 1 %.

Uma terceira etapa de purificação foi realizada lavando se o extrato de AH com água deionizada, para a posteriormente proceder o processo de diálise. O extrato de AH foi transferido para uma membrana de diálise purificada, e fez-se a imersão em água desionizada. Na água deionizada desse sistema, foi adicionado um eletrodo de um condutivímetro, deixando sob agitação magnética por 12 horas. A água do sistema foi substituída sempre que a condutividade era estabilizada, esse procedimento foi repetido até que a condutividade do sistema fosse igual à condutividade da água ultrapura usada inicialmente; 0,054 µS cm^{-1}**.** Em seguida o AH foi transferido para placas de Petri previamente taradas e secas em estufa com renovação de ar a 55 °C até massa constante.

4.5 Análise por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais presentes no sedimento e AH, foi realizada em um aparelho de Infravermelho FTIR modelo 4100 da Jasco. As medidas foram realizadas em pastilhas na proporção 1,00 mg de amostra de AH na forma de pó para cada 100 mg de KBr.

4.6 Análise por espectroscopia de Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Cerca de 6,0 mg de AH IHSS foram dissolvidos em 50 mL de uma solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) 0,025 mol L^{-1}, com pH = 8,4. As medidas de absorbância foram obtidas a partir do espectro na região do visível, utilizando um espectrofotômetro de UV-Vis modelo Lambda 35 da Perkin Elmer. Com os valores obtidos para absorbância nos comprimentos de onda 465 nm e 665 nm, calculou-se a razão E_4/E_6. O parâmetro Δlog K foi calculado a partir da equação:

$$\Delta \log K = \log E_{400} - \log E_{600}$$

Na qual E_{400} e E_{600} representam os valores das absorbâncias em 400 e 600 nm respectivamente.

4.7 Análise por espectroscopia de Fluorescência de Raio X com Energia Dispersiva (EDXRF)

Para a verificação da presença dos cátions metálicos presentes no sedimento e nas cinzas do AH Oliveira foi realizada EDXRF em três amostras de sedimentos fundo do lago Bonsucesso e uma amostra de das cinzas do AH Oliveira. Utilizou-se o aparelho de XRF modelo Ray Ny EDX-720 da Shimadzo. As condições de operação para realização das análises foram: tensão do de 15 keV para a análise de Na a Sc e 50 keV para Ti a U; as correntes no tubo foram respectivamente de 184 e 25 µA; as medidas foram realizadas em atmosfera de vácuo e o detector de Si(Li) refrigerado com nitrogênio líquido.

O método de análise utilizado foi a Análise Quali-Quantitativa, usando o método de parâmetros fundamentais (FP), sem a utilização de padrões. Para corrigir os efeitos de absorção e calibrar as linhas espectrais dos elementos analisados, usou-se o padrão A-750 (liga metálica composta por alumínio, estanho, magnésio, ferro e cobre), fornecido junto com o equipamento EDX-720. Para as análises foram usadas aproximadamente 1,000 g de sedimento e 0,800 g

de cinzas do AH Oliveira acondicionadas sob um filme de Mylar® de 6 µm de espessura, esticado no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura.

4.8 Análise elementar (CHNO)

A análise da composição elementar do AH foi realizado em um aparelho analisador elementar Thermo Finnigan Flash EA 1112, utilizou-se para análise cerca 0,100 g de amostra do AH IHSS. Os valores para a das porcentagens obtidas foram corrigidos com relação ao teor de cinzas encontrado. A quantidade de oxigênio em porcentagem presente na amostra foi quantificado por diferença a 100% a partir dos valores para os valores corrigidos de C, N, H. Para obter-se os parâmetros H/C, O/C e C/N, foi realizado previamente a divisão das porcentagens em massa dos elementos por suas respectivas massas molares. Em seguida efetuou-se o cálculo das razões atômicas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise gravimétrica da PMI e análise de pH para o sedimento.

O sedimento colhido no fundo do lago Bonsucesso apresentava coloração escura quando do momento da coleta, indicio característico de material rico em MO. Contudo, após sua secagem sua coloração alterou-se para um tom avermelhado (Figura 16). De fato, a análise gravimétrica da PMI, revelou que apenas aproximadamente entre 8,34% do conteúdo do sedimento era MO, conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

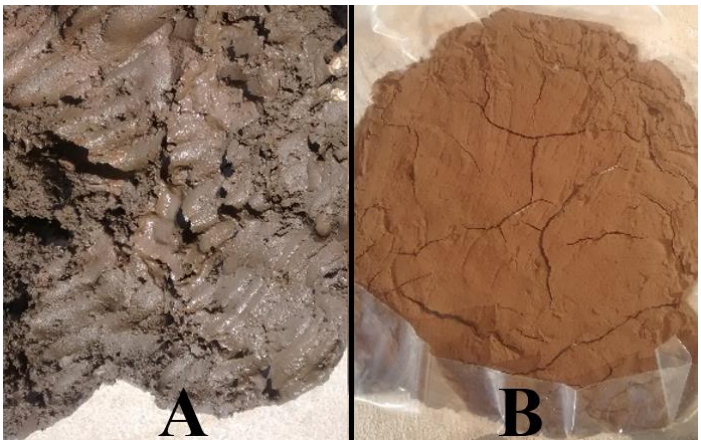

Figura 16 - Secagem da amostra de sedimento. A região "A" corresponde ao sedimento imediatamente após o início da secagem, a região "B" após a amostra seca.

Tabela 1 - Determinação do Teor de MO no sedimento através de análise gravimétrica da PMI.

Massa (g) depois de 1 h a 100° C	Massa (g) depois de 4h a 450° C	Teor de água - 100° C (%)	Teor de MO - 450° C (%)
0,965 ± 0,003	0,882 ± 0,014	3,42 ± 0,28	8,34 ± 1,35
Massa de sedimento medido 1,000 g			

Segundo Campagna et al. (2008) sedimentos com menos que 10 % de MO podem ser classificados como sedimentos inorgânicos ou minerais. Assim, amostra de sedimento do lago Bonsucesso estudada pode ser classificada como inorgânica. Esteves (2011), afirma que baixos valores para o teor de MO como o

encontrado em sedimentos inorgânicos indicam que, em uma situação na qual metais poluentes estejam presentes, tal classe de sedimentos possuirá menor capacidade de complexação. Pois, a MO possui grande capacidade de interação com metais, tornando os mesmos menos disponíveis para biota.

A análise de pH para o sedimento apontou que o pH da amostra estudada era ácido, como pode ser verificado na Tabela 2. A importância desse resultado reside na elevada capacidade do pH em influenciar a mobilidade e a precipitação de metais. Assim, é conhecido que valores elevados de pH ou seja, meios alcalinos, favorecem a precipitação de metais. De maneira inversa, pH baixo ou seja meios ácidos, favorecem a solubilidade destes permitindo que sejam transportados para outros locais (LUIZ-SILVA; MATOS; KRISTOSCH, 2002; PREZOTTI, et al., 2007).

Tabela 2 - Análise de pH para amostra de sedimento.

pH em água	pH em $CaCl_2$
4,61	3,77

Desta maneira, os baixos valores de MO encontrados no sedimento em estudo (8,34%), junto ao baixo pH da amostra (4,61 em H_2O e 3,77 em $CaCl_2$), são indícios que a amostra de sedimento estudada possui baixa capacidade de complexação e retenção de metais, favorecendo assim a liberação dos mesmos para o meio aquático.

5.2 Análise de EDXRF para sedimento

Apesar do grande número de metais que poderiam ser classificados como “pesados”, muito poucos deles estão enquadrados em listas de elementos que tem seus níveis regulados por normas estabelecidas por agencias de controle ambiental. A resolução Conama 454/2012 estabelece regulamentação apenas para 7 metais (Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn), determinando os níveis máximos desses

aceitáveis para sedimentos em águas doces (Quadro 3:) (BRASIL, 2012).

Metais	Níveis de metais nos Sedimentos de água doce em mg kg^{-1}.	
	Nível 1	Nível 2
Cd	0,6	3,5
Pb	35	91,3
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90
Hg	0,17	0,486
Ni	18	35,9
Zn	123	315
Nível 1 - limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Nível 2 - limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota.		

Quadro 4 - Níveis máximos de metais toleráveis em sedimentos de água doce segundo a legislação Conama 454/2012 (Brasil, 2012).

Dentre os metais que são regulamentados pela legislação Conama apenas três foram encontrados nas amostras (sedimento) estudas (Cr, Cu e Zn). Sendo, esses em elevadas concentrações, conforme pode ser visualizado na Tabela 3.

Tabela 3 - Teores de elementos encontrados no sedimento por EDXRF.

Elementos	mg kg^{-1}	Elementos	mg kg^{-1}
Si	291000 ± 937	Ca	2338 ± 35
Al	262000 ± 1777	Mn	1524 ± 26
Fe	238400 ± 201	Zr	718,0 ± 8,8
Ti	37130 ± 140	Cr	332,7 ± 17
S	20680 ± 158	Cu	315,2 ± 8,8
Ba	8528 ± 289	Zn	140,1± 8,8
K	6392 ± 61	Sr	84,5 ± 8,8
P	6013 ± 201		

Pode-se observar que os níveis de Cr e Cu encontrados excederam em 3,7 e 1,6 vezes respectivamente os valores máximos permitidos para o nível 2, segundo a resolução Conama. Desta forma, eles possuem concentrações acima do limiar no qual há maior probabilidade de efeitos adversos na biota. Já o zinco excede o nível 1, acima deste limiar já existe a possibilidade de existir efeitos adversos a biota, embora seja menor do que a probabilidade daqueles que

excedem o nível 2.

A elevada concentração de Cr encontrada no sedimento é um dado preocupante. Acredita-se, que devido a inexistência de atividade industrial na região provavelmente o mesmo seja de origem natural. Essa hipótese encontra respaldo na literatura, uma vez que, segundo Aubert e Pinta (1977) estudos sobre a disponibilidade de Cr no ambiente encontraram sua concentração variando de 20 a 40 mg kg^{-1} em rochas eruptivas ácidas e 2000 - 3000 mg kg^{-1} em rochas eruptivas ultrabásicas e rochas derivadas de seu metamorfismo.

Os dois últimos tipos de rochas citadas junto as rochas básicas, são responsáveis pela formação dos Nitossolos (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2006). Estes são considerados solos minerais, não hidromórficos, que apresentam cor vermelho escura tendendo à arroxeado, rico em minerais ferromagnesianos. Cerca de 1,26 % dos solos do município de Jataí são classificados como nitossolos (HERMUCHE; GUIMARÃES; CASTRO, 2009).

Outro dado que merece especial atenção e alto valor da concentração de cobre. Neste caso, é possível que este valor seja em parte de origem natural e o restante resultado de ação antrópica. Pois, de acordo com Aubert e Pinta (1977), o cobre é um metal de transição que ocorre em todas as rochas da crosta terrestre, sua abundância varia de 3 – 15 mg kg^{-1} em arenitos areia e calcário, e fica em torno de 100 – 200 mg kg^{-1} em rochas básicas. Sendo a última como anteriormente mencionado tipo de rocha que leva a formação de nitossolos.

A contribuição antrópica pode ser explicada considerando-se que existem 4 defensivos agrícolas a base de cobre (hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, óxido cuproso e sulfato de cobre) com uso autorizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2012) no cultivo de diversas culturas no Brasil. Com destaque para sua utilização no cultivo de soja muito disseminado no município de Jataí - GO.

Os níveis de zinco encontrados embora não sejam tão alarmantes quanto aos de Cr e Cu, também merecem especial atenção por estarem acima do limiar de nível 1. Embora os níveis de Zn encontrados sejam considerados elevados, é possível atribuir aos mesmos uma origem natural, pois é sabido que zinco é o 24º elemento mais presente na crosta terrestre. Sendo conhecido que, em função da origem e do tipo de solo seus níveis variam desde traços a 900 mg kg^{-1} (AUBERT; PINTA, 1977).

Muito embora exista uma possível explicação plausível para os elevados índices de metais prejudiciais no ambiente, cabe ressaltar que análise realizada por EDXRF possui um caráter preliminar, e seus valores devem ser analisados sempre com muita cautela. Uma vez que não foi utilizado padrões quando da realização da análise da amostra.

Apesar de vários estudos atestarem a eficácia da utilização do método de PF em análises exploratórias quando comparadas com as análises de XRF com a utilização de padrões certificados. É sabido que para se obter uma melhor confiabilidade da medida é indicado uso de amostras de referência (HAN et al., 2006; KATAOKA, 1989; MORAES, 2004; NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

Outro aspecto importante a se destacar é que, para compreensão mais completa do mecanismo e do real efeito no ambiente de uma dada concentração de metais não basta quantificar a sua totalidade na amostra analisada. Em verdade, deve se levar em consideração não o total de cátions coordenados mais sim o valor excedente a formação de camadas de adsorção e também na avaliação termodinâmica destas camadas (HINZ, 2001; LIMOUSIN et al., 2007; MACEDO; PETRUCELLI; AIROLDI, 2010; PRADO; AIROLDI, 2003).

Os cátions coordenados em monocamadas especificamente podem ser de fácil remoção e neste caso contribuem com a contaminação ou então ser de difícil remoção e neste caso pouco interferem nos fenômenos de transporte no ambiente. A facilidade ou dificuldade da remoção está relacionada com a magnitude da

entalpia de interação entre o cátion e a estrutura em que se liga. A principal técnica para avaliar a monocamada consiste na construção de isotermas e a avaliação de sua energia livre (HINZ, 2001; LIMOUSIN et al., 2007; MACEDO; PETRUCELLI; AIROLDI, 2010; PRADO; AIROLDI, 2003).

5.3 Comparação da eficiência de extração/purificação de AH de sedimento pelo método de Oliveira e pelo método da IHSS

A análise gravimétrica de PMI para determinação do teor de cinzas realizado para o AH extraído segundo a metodologia proposta por Oliveira (2009), revelou um teor de cinzas de 37, 07 % (Tabela 4) ao final das etapas de extração e purificação (repetiu-se 4 vezes a etapa de purificação). De maneira inversa, o AH IHSS apresentou teor de cinzas menor que 1 % ao final da primeira etapa de purificação.

Tabela 4 - Determinação do teor de cinzas no AH Oliveira por análise gravimétrica da PMI.

Massa (g) depois de 1h a 100° C	Massa (g) depois de 4h a 450° C	Teor de água – a 100° C (%)	Teor de cinzas a – 450° C (%)
0,303	0,130	13,49	37,07
massa de AH medida 0,350 g			

Segundo Messias (2004), o teor de cinzas é uma medida correspondente ao teor de matéria inorgânica, principalmente sílica e metais, presentes no AH. Logo, tal valor reflete a eficiência da extração e purificação do AH. Elevados valores de cinzas na matriz de AH extraída podem comprometer a interpretação dos dados obtidos em técnicas de caracterização (ex: análise elementar, Ressonância magnética nuclear e ressonância paramagnética eletrônica).

Uma amostra de AH é considerada pura quando seu teor de cinzas está na faixa entre 1 e 3 %, sendo que a IHSS recomenda teor de cinzas menor que 1% (OLIVEIRA, 2009). Assim, pode-se considerar que para a amostra de sedimento em estudo o método de Oliveira foi ineficiente em promover a extração e purificação do AH de sedimentos. A espectroscopia por FTIR fornece importantes

informações sobre a eficiência da purificação e os grupos funcionais presentes na estrutura dos AH e a classe de impureza presente.

O Quadro 5 apresenta as principais bandas encontradas em sedimentos e AH segundo Benites et al. (1999), Oliveira (2009), Russel (1987) e Stevenson (1994).

Nº	Tipos de vibração molecular
1	Estiramento de O-H de silicatos, na região de 3750-3700 cm^{-1};
2	Estiramento de O-H (livre e ligado por interação de hidrogênio) de álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos e estiramento de N-H, na região de 3500-3300 cm^{-1};
3	Estiramento C-H de alifáticos, na região de 2940-2900 cm^{-1} e na região de 2850 $cm^{-1;}$
4	Estiramento C=O de grupos carboxílicos e carbonílicos, na região de 1725-1700 cm^{-1};
5	Deformação C=C de anel aromático, deformação assimétrica de C-O de íons carboxilato, COO^-, estiramento C=O de cetonas conjugadas fortemente ligadas por interação de hidrogênio e deformação N-H de amidas primárias, na região de 1650-1600 cm^{-1};
6	Deformação O-H, deformação C-H de grupos CH_2 CH_3 e estiramento axial simétrico de íons COO^-, na região de 1400-1370 cm^{-1};
7	Estiramento C-O e deformação O-H de grupamentos COOH; estiramento C-O de éteres aromáticos e fenóis, na região de 1280-1200 cm^{-1};
8	Estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos, na região de 1170-950 cm^{-1};
9	Deformação axial de Si-O em caulinita ou deformação angular de O-H em gibbsita 1030 cm^{-1}, deformação angular de O-H em caulinita e gibbsita 1010 cm^{-1}
10	Deformação axial de silício e halogênios, na região de 1000-666 cm^{-1}; as deformações axiais de Si-Cl ocorrem em frequências inferiores a 666 cm^{-1},
11	Estiramento Si-O e vibrações de Si-H indicando impurezas de silicatos, deformação fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos, na região de 950-800 cm^{-1}, deformação angular de O-H em caulinita 910 cm^{-1};
12	Deformação angular de O-H em gibbsita ou caulinita 540 cm^{-1}, deformação de Si-O em caulinita 470 cm^{-1};
**	As bandas que aparecem entre as regiões de 2359 e 2341 cm^{-1} são causadas pela presença de CO_2.

Quadro 5 - Principais bandas presentes nos espectros de IV em amostras de sedimento e AH.

As bandas encontradas nos espectros de FTIR nas amostras estudadas neste trabalho, foram condizentes com o esperado segundo a literatura para sedimentos, AH purificados e AH não purificados.

De acordo com as informações contidas no referido quadro o espectro de FTIR do AH Oliveira apresentado na Figura 17, confirma os dados obtidos pela análise gravimétrica de PMI para esse AH. Uma vez que, nele é possível observar a presença de regiões características de impurezas na região classificada como 1 (estiramento O-H de silicatos), 9 (deformação de silício e halogênios), e 10 (estiramento Si-O e vibrações Si-H), 11 (deformação angular de O-H de caulinita) e 12 (deformação angular de O-H em caulinita e ou gibissita e deformação de Si-O em caulinita). Já o espectro para o AH IHSS (Figura 18) não é possível visualizar essas bandas.

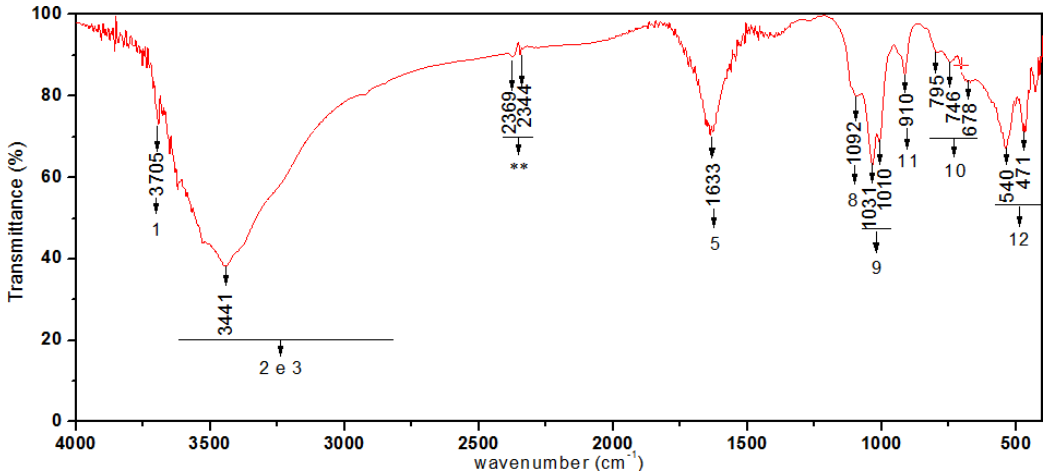

Figura 17 - Espectro de FTIR para amostra de AH Oliveira.

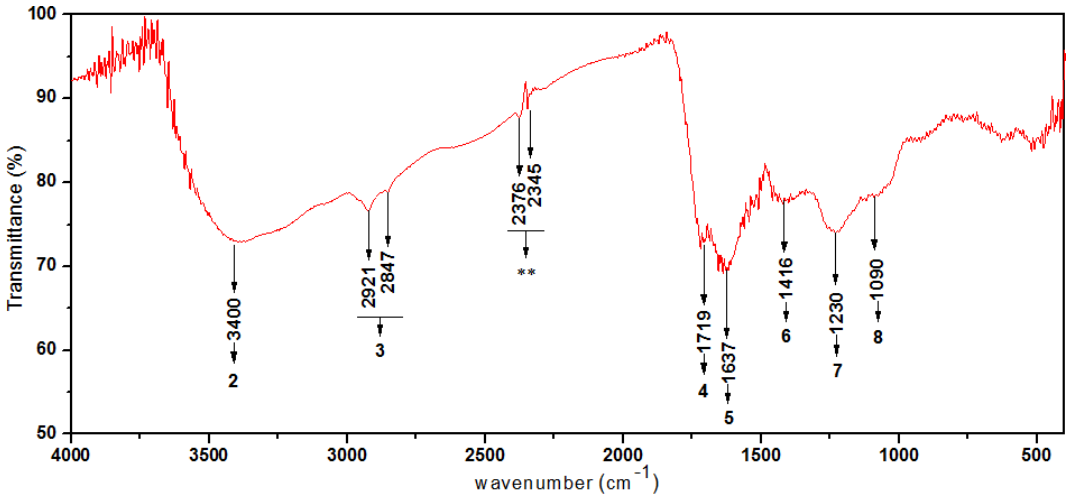

Figura 18 - Espectro de FTIR para amostra de AH IHSS.

Segundo Benites et al. (1999) e Hamblin e Greeland (1977), os sítios carboxílicos são em grande parte os responsáveis pela ligação entre AH e minerais da argila. Esse tipo de interação pode ser visualizado no espectro de FTIR para o AH Oliveira (Figura 17). Esse apresentou uma banda destacada na região classificada como 5 (Quadro 5), contudo, não apresentou bandas nas regiões classificadas como 4 e 7. Diferentemente o espectro de FTIR para o AH IHSS (Figura 18) apresentou além da banda na região classificada como 5, bandas nas regiões classificadas como 4 e 7.

De acordo com Edorgan et al. (2007) e Silva et al. (2002), a presença da banda na região 5, que é característica de grupos carboxilatos e ausência das bandas na região 4 e 7 que são característica de grupos carboxílicos, é um indicativo que os grupos carboxila do AH apresentavam-se complexados a metais. Tal condição, ocorre porque a intensidade relativa das bandas para o grupo carboxilato aumenta enquanto a intensidade das bandas para grupos carboxílicos reduz. Isso em função da complexação de cátions por grupos carboxilato e o consequente desaparecimento do equilíbrio entre o grupo carboxílico e carboxilato.

Essa condição observada sugere que os grupos COOH do AH Oliveira estão na forma de COO^- ou seja os grupos carboxilas estão provavelmente ligados a cátions metálicos (principalmente aqueles da fração da fração argila). Pois, de acordo com Benites et al. (1999), estudos apontam que a coordenação dos grupos carboxila com argilominerais através de ligações com os metais em superfícies cristalinas ou com metais fazendo ponte entre a molécula de AH e a superfície mineral seja descrito como a principal causa desse efeito. Esses tipos de ligação são frequentes em regiões contendo solos tropicais, constituindo-se em um dos principais mecanismos de ligação que levam a formação de complexos organominerais.

Para entender a possível origem do alto teor de cinzas no AH Oliveira (37,07%) em relação ao AH IHSS (0,86%) é preciso primeiramente considerar o

processo de purificação empregado na extração dos AH. Tanto o AH Oliveira como o AH IHSS foram submetidos ao mesmo processo de purificação com HF/HCl com objetivo de quebrar as ligações com silicatos e reduzir o teor de cinzas. Segundo Canellas et al. (2005) e Junet et al. (2012), esse tratamento é baseado na eficiência do HF em dissolver os minerais argilosos. Uma vez que, o flúor é mais eletronegativo que o oxigênio, este consegue quebrar as ligações Si-O, Al-O e Fe-O da fase mineral formando compostos contendo fluor voláteis (ex. SiF_4). Ou ainda, ele pode formar complexos solúveis com metais polivalentes (ex. AlF_6^{3-} e FeF_5^{2-}) que são liberados pela dissolução do silicato através da reação com HF, conforme a reação:

$$SiO_2 + 4\ HF \rightarrow SiF_{4\ (g)} + 2H_2O$$

Contudo Junet et al. (2012) encontrou que óxidos de ferro são fracamente dissolvidos pela ação do HF quando comparado com aluminossilicatos, hidróxido de alumínio e sílica. De fato, mesmo para concentração máxima de HF utilizada no trabalho realizado por esse autor (HF 10%), o óxido de ferro (hematita) não foi eficientemente dissolvido.

A análise por EDXRF no modo óxido para as cinzas do AH Oliveira encontrou 56,3 % Fe_2O_3, 18,8 % de SiO_2 18,1% de Al_2O_3 (Tabela 5). Contudo, antes do processo de extração os teores determinados também por EDXRF para estes compostos no sedimento foram respectivamente: 27,2; 33,2 e 29,2 %. O aumento no teor de óxido de ferro indica que assim como no caso observado por Junet et al. (2012), o tratamento com HF não foi eficiente em promover a dissolução dos óxidos de ferro.

Tabela 5 - Teor de óxidos determinados por EDXRF para sedimentos e cinzas do AH Oliveira.

Óxido	Sedimentos (%)	Cinzas do AH Oliveira (%)
SiO_2	33,2	18,1
Al_2O_3	29,7	18,8
Fe_2O_3	27,2	56,3

Porém é importante ressaltar que os picos característicos de minerais contendo ferro estão fundidos em uma larga banda entre 700 e 400 cm^{-1} encoberto pelos picos característicos da caulinita em 540 e 471 cm^{-1}. Desta forma, eles não podem ser claramente evidenciados nos espectros de FTIR obtidos para o AH Oliveira e para o sedimento (BENITES et al., 1999).

Desta forma, sugere-se que possivelmente a principal razão do menor teor de cinzas obtido para o AH extraído segundo o método da IHSS quando comparado com obtido pelo método de Oliveira, esteja na estratégia utilizada para reduzir o teor de cinzas antes da etapa de purificação com solução mista HF/HCl.

Essa estratégia para o método de extração proposto por Oliveira se deu pelo emprego de uma solução extratora mista Na_2CO_3/NaOH. Por outro lado, na metodologia da IHSS, isso se deu por uma etapa de pré purificação com KCl/KOH. Segundo Oliveira (2009), utilizou-se a extração empregando Na_2CO_3 para remover os íons di e trivalentes ligados da fração argila ligados a substâncias húmicas, em um processo de extração que empregou uma solução mista (Na_2CO_3/NaOH) antes do processo de purificação.

A ideia de utilizar uma solução extratora contendo Na_2CO_3, baseou-se no fato de diversos cátions metálicos (especialmente os divalentes), formarem precipitados com carbonatos. Estes precipitados possuem menor produto de solubilidade do que os seus respectivos hidróxidos facilitando a remoção destes compostos por centrifugação. Em contrapartida, íons trivalentes normalmente são precipitados na forma de hidróxidos, embora muitas vezes ocorra a formação de complexos mistos constituídos de íons hidróxidos e carbonatos ligados as espécies

catiônicas polinucleares (OLIVEIRA, 2009).

Já o método da IHSS em uma etapa seguinte a extração com NaOH, empregou dissolução do AH extraído em um volume mínimo de solução de KOH e acrescentou-se KCl até concentração 0,3 mol L^{-1}. Essa abordagem é baseada no fato de íons K^+ promoverem a floculação dos coloides inorgânicos que são facilmente removidos posteriormente por centrifugação, reduzindo assim o teor de cinzas (CANELLAS et al., 2005). Para o estudo realizado a metodologia de extração da IHSS mostrou-se mais eficiente em remover a fração argila (principalmente óxidos de ferro) gerando um produto com menor teor de cinzas para o processo de purificação com HF/HCl.

A Figura 19 permite uma análise comparativa entre os espectros do sedimento e do AH Oliveira. Nele é possível ver que não há diferença significativa entre os tipos bandas presentes no AH Oliveira e no sedimento. De fato, através desta figura, foi constado que todas as bandas encontradas no espectro para o sedimento foram encontradas no espectro para AH.

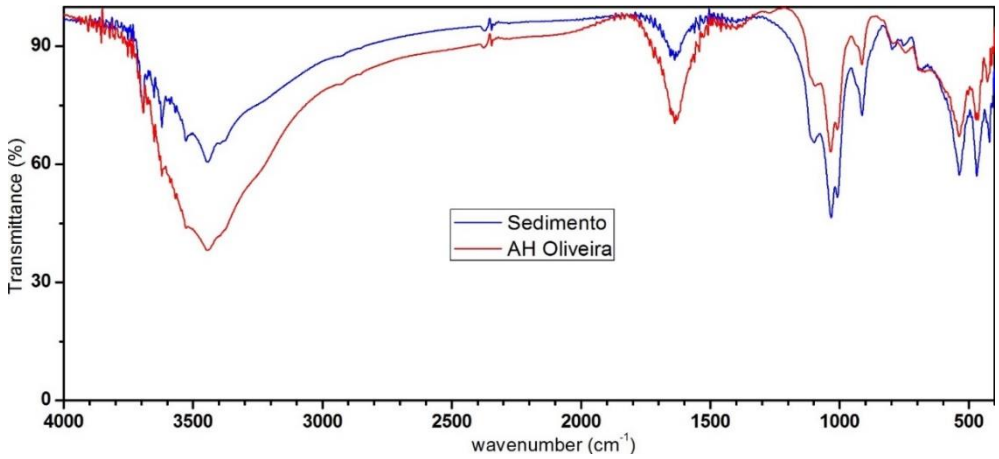

Figura 19 - Comparação do espectro de FTIR para o sedimento e o AH Oliveira.

Essa comparação entre os dois espectros deixa evidente que, as alterações produzidas pelo processo de extração e purificação levou a redução das intensidades das bandas associadas a fração mineral (regiões classificadas como

1, 9, 10, 11 e 12 no Quadro 5). Em contrapartida, foi observado o aumento da intensidade das bandas características de grupamentos orgânicos presentes em AH (regiões classificadas como 2, 3 e 5 no Quadro 5).

Efetuando-se o mesmo tipo de comparação para com o sedimento, mas utilizando o AH IHSS (Figura 20), fica evidente a completa ausência das bandas associadas a fração mineral.

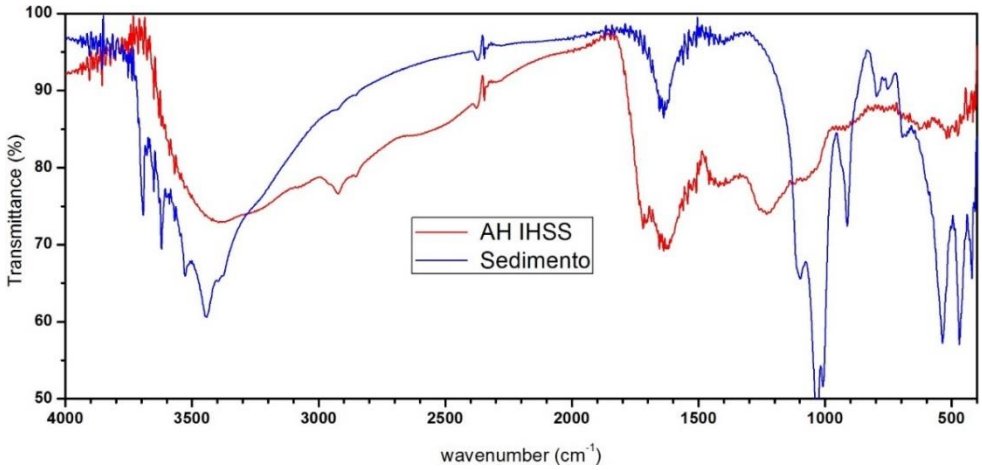

Figura 20 - Comparação do espectro de FTIR para o sedimento e o AH IHSS.

Por outro lado, a Figura 21 possibilita observar-se que a intensidade da banda na região de 3400 para o espectro do AH Oliveira apresentou-se muito mais intensa do que a do AH IHSS. Acredita-se que esse efeito seja das águas de hidratação de metais complexado a estrutura do AH que não foram removidos pelo processo de extração e purificação do método de Oliveira. Pois, de acordo com Edergon et al. (2007), a intensidade da banda localizada nessa região em um complexo AH-Metal é maior quando comparada ao AH puro. Esse efeito pode ser entendido considerando que, os íons metálicos e o AH reagem com a água produzindo um aqua-complexo, que possui uma absorção mais intensa nessa região.

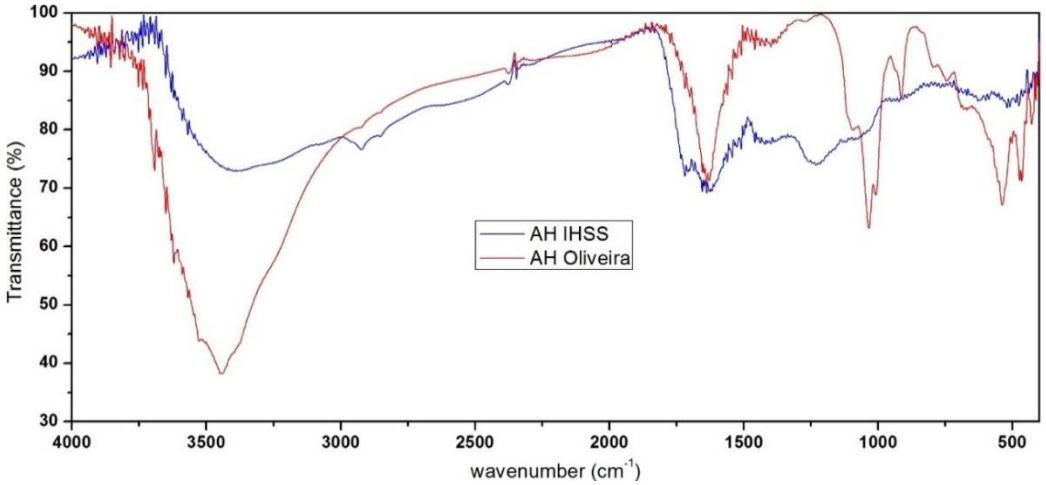

Figura 21 - Comparação entre o espectro de FTIR para o AH Oliveira e o AH IHSS.

Apesar de método da IHSS discutido nesse estudo ter apresentado melhores resultados, é importante mencionar que ele não é necessariamente um método superior ao método proposto por Oliveira (2009). De acordo com a própria IHSS, responsável por propô-lo, ele não constitui um método aprovado ou método recomendado como padrão para extração das SH. Ele constitui um método que tem sido satisfatório na extração das SH em diferentes tipos de solos e tem sido largamente empregado em diversos laboratórios.

Além disso, esse método comumente apresenta bons rendimentos de extração e apresenta a vantagem de poder ser empregado para fins de comparação entre resultados obtidos em laboratórios distintos. Contudo, o método da IHSS é complexo e laborioso exigindo longos tempos para extração e purificação do material desejado (CANELLAS et al., 2005; OLIVEIRA, 2009). Em virtude disso, existem na literatura vários outros métodos alternativos para extração e isolamento das SH, desenvolvidos visando: minimizar efeitos de alterações das estruturas das SH durante os processos de extração e purificação; maior rapidez dos processos de extração e purificação; menores custos e não geração rejeitos tóxicos as pessoas e ao meio ambiente (CANELLAS et al., 2005; OLIVEIRA, 2009).

Oliveira (2009) propôs um método de extração de AH de menor custo, demandando menor tempo de processamento objetivando desenvolver uma estratégia menos laboriosa que o método da IHSS. Para o estudo desenvolvido por ela (extração de AH de solo turfa e latossolo amarelo húmico álico), a metodologia de extração desenvolvida apresentou bons resultados quando comparado com a o método IHSS. Contudo esta primeira, não apresentou resultados satisfatórios para extração do AH da matriz estudado nesta pesquisa (sedimento).

5.4 Análise elementar e razão E4/E6

A análise elementar foi realizada para o AH extraído segundo a metodologia da IHSS, sendo que a composição elementar encontrada para o mesmo está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Teor (em massa) de C, H, N, O e razões elementares para amostra de AH IHSS.

C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C	C/N
34,34	4,04	3,33	58,29	1,41	1,28	11,95

Segundo Yonebaishi e Hattori (1988) as informações a respeito da composição elementar das SH isoladas são pouco conclusivas, assim, as razões atômicas (H/C, O/C e C/N) são preferencialmente utilizadas para obter informações a respeito da condensação, transformações diagenéticas e condições ambientais da formação das SH.

A razão H/C está diretamente relacionada a porcentagem de saturação em moléculas orgânicas, quanto menor esta razão maior o grau de aromaticidade (BOTERO, et al., 2014; GIOVANELA, 2010; KUMADA, 1987; STEVENSON, 1994). Golebiowska e Mielnik (1996), Hur, Lee e Shin (2009), Ishiwatari (1973), encontraram os valores da razão H/C variando entre 1,4 - 1,6; 1,4 - 1,57; e 0,94 - 1,67 respectivamente, para AH extraídos de sedimentos de lago. Desta forma, o

valor de 1,41 encontrado é coerente com os valores encontrado na literatura.

Por outro lado, Botero et al. (2014), e Giovanela et al. (2010), encontraram valores para razão H/C de AH extraídos de sedimentos de lago variando entre 0,89 - 1,22 e 1,15 - 1,24 respectivamente. Isso indica que a amostra de AH extraído do lago Bonsucesso em Jataí possui maior caráter alifático que aquelas estudas por Botero, Giovanela e colaboradores.

A razão O/C é entendida como um indicador do conteúdo de carboidratos e ácidos carboxílicos das SH, essa razão é comumente utilizada para comparar SH de diferentes ambientes deposicionais (HE; SHI; LIN, 2008). Golebiowska e Mielnik (1996), encontraram valores para essa razão variando entre 0,5 - 1,0 para sedimentos de lago. He, Shi e Lin (2008), mediram valores variando entre 0,62 - 0,78, para sedimentos de lagos e rios.

Zhang, He e Shi (2009), por sua vez aferiram valores variando entre 0, 47 - 0,58 para sedimentos de rios. De maneira que, o valor da razão O/C encontrado para o AH extraído de sedimentos (1,28) do lago Bonsucesso pode ser considerado elevado.

Valores elevados para razão O/C sugerem a presença de alto conteúdo de grupos carboxílicos ou oxigênios ligados a grupos alquílicos nas SH extraídas. Além desses apontamentos, de acordo com Ibarra e Juan (1985), a razão O/C também fornece informações a respeito do estado de humificação das SH, baixos valores desta razão sugere um aumento no grau de condensação de aromática das SH. Desta forma, o elevado valor encontrado para essa razão sugere um baixo índice de humificação.

A razão C/N é um índice que muitas vezes é utilizado para se acompanhar o grau de maturidade da MO, pois está relacionada a capacidade de incorporação de nitrogênio nas moléculas, isto é, quanto maior essa razão, maior será a redução de nitrogênio presente nas substâncias não húmicas, indicando que houve degradação do material e, logo, aumento na formação das SH (BOTERO, et al. 2014; STEVENSON, 1994).

Giovanela et al. (2010) e Golebiowska e Mielnik (1996), encontraram valores da razão C/N variando entre 19,7 - 23,5 e 11,1 - 13,7 respectivamente, para AH extraídos de sedimentos de lago. He, Shi e Lin (2008), encontraram valores variando entre 8,1 - 14 para sedimentos de lago e rio. O valor encontrado para essa razão foi de 11,95 no AH extraído de sedimentos do lago Bonsucesso.

Esse valor sugere um menor grau de maturação do AH quando comparado com obtido por Giovanela et al. (2010) e na mesma faixa daqueles medidos por Golebiowska e Mielnik (1996) e He, Shi e Lin (2008). Por outro lado, Dobbss et al. (2009), sugeriu que baixos valores da razão C/N podem ser encontrado em regiões com mineralogia rica em óxidos de ferro, pois esses impedem a evolução das SH, uma vez que levam a um baixo acumulo de carbono e complexação de formas de nitrogênio em reações com OH fenólicos.

A razão C/N também é considerada um indicador da origem das SH em ambientes naturais. Plantas aquáticas não vasculares tipicamente geram SH com valores da Razão C/N entre 2,0 e 10. Por outro lado, plantas terrestres vasculares, as quais contém celulose, ligninas e taninos, geram comumente SH com razões C/N próximos a 20 ou maiores (GIOVANELA, et al. 2010; HE; SHI; LIN, 2008).

O valor encontrado para a razão C/N foi levemente superior as razões encontradas para SH originadas de plantas aquáticas não vasculares. Esse fato indica que o AH extraído do sedimento do lago Bonsucesso possui marcada contribuição deste tipo de material em sua formação.

Polak e colaboradores encontraram valores das razões E_4/E_6 para AH extraídos de sedimentos de lago variando entre 3,03 a 5,33, próximo de outros valores apontados por outros pesquisadores para sedimentos que variam de 3,7 a 6,9 (POLAK, et al., 2011). Logo, o valor da razão E_4/E_6 de 4,102 encontrado no AH extraído de sedimentos do lago Bonsucesso, Tabela 7 - Razão E4/E6 e ΔlogK para a amostra de AH IHSS, foi condizente com a faixa esperada pela literatura.

Tabela 7 - Razão E4/E6 e ΔlogK para a amostra de AH extraído.

E4/E6	ΔlogK
4,102 ± 0,002	0,613 ± 0,001

Baixos valores de razões E_4/E_6 (menores que 4) estão diretamente relacionadas com o aumento da conjugação de ligações químicas simples e duplas, que geralmente em AH de solos, ou sedimentos mais antigos, correspondem à condensação de grupos aromáticos. Contudo, em sedimentos jovens (como no caso do sedimento do lago Bonsucesso), também podem representar ligações químicas conjugadas de cadeias alifáticas insaturadas (BOTERO, 2010; BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; NETO; ANDRIULO; TRAGHETA, 1994).

De maneira inversa, valores maiores que 4 indicam a presença de poucas estruturas aromáticas condensadas e consequentemente um menor grau de humificação (BOTERO, 2010; BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004; NETO; ANDRIULO; TRAGHETA, 1994). Assim, o valor da razão E_4/E_6 (4,102) no AH do lago Bonsucesso indica a presença de estruturas com um maior caráter alifático. Essa afirmação é corroborada pelo valor ΔlogK encontrado para o mesmo AH (0,613) na tabela 7 - Razão E4/E6 e ΔlogK para a amostra de AH IHSS.

De acordo com Kumada (1987), valores menores que 0,6 para ΔlogK indicam a presença de estruturas com grande grau de humificação. Por outro lado, valores maiores indicam uma maior tendência a alifaticidade, logo um menor grau de humificação.

Tantos as análises espectroscópicas realizadas por UV-Vis como as razões atômicas apontaram um maior caráter alifático para o AH extraído do sedimentos do lago Bonsucesso, indicando um menor grau de humificação do mesmo. Segundo Botero (2010), Botero et al., (2014), e Minderman (1968) as informações sobre as características (H/C, C/N e E_4/E_6) das SH extraídas de sedimentos podem

fornecer importantes indícios sobre as propriedades de complexação dessas. Esses trabalhos e vários outros recentes têm relatado uma correlação direta entre o grau de humificação e capacidade complexantes de metais das SH.

Botero (2010), encontrou que quanto maior o grau de humificação maior a capacidade interação/complexação de espécies metálicas. Assim, os resultados indicando o baixo grau de humificação do AH extraído apontam para uma menor capacidade de interação/complexação de metais. Consequentemente, gerando uma menor retenção de espécies metálicas no ambiente, tornando maiores sua biodisponibilidade para o ambiente aquático.

Uma vez que o AH é o principal componente responsável pela interação/complexação com espécies metálicas em sedimentos, o dado obtido merece importante atenção. Já que a análise por EDXRF para o sedimento do qual este AH foi extraído apontou elevados concentrações de Cr, Cu e Zn.

6 CONCLUSÃO

A análise gravimétrica da PMI e pH para o sedimento do lago Bonsucesso apontou a presença respectivamente de baixo teor de MO e pH ácido. Essas condições favorecem uma baixa capacidade de retenção de espécies metálicas pelo sedimento.

A análise por EDXRF para o sedimento apontou a presença de três metais regulados pela resolução Conama 454/2012. Estes metais foram Cr, Cu e Zn, sendo que os dois primeiros excederam respectivamente em 3,7 e 1,6 os valores máximos tolerados pelo nível 2 para essa. Assim os mesmos possuem concentrações acima da quais há maior probabilidade de efeitos prejudiciais a biota. Já o Zinco excedeu o nível 1 estando em uma zona de alerta onde já existe uma probabilidade de danos a biota embora seja menor que a probabilidade quando excede-se o nível 2.

A comparação entre a eficiência de extração/purificação do AH de sedimentos pelo método proposto por Oliveira e o método proposto pela IHSS revelou que a extração pelo método de Oliveira não foi eficiente. Esse método de extração levou a valores de cinzas no AH da ordem de 37,07 %, mesmo após sucessivas repetições das etapas de purificação. Por outro lado, o método proposto pela IHSS levou a teores de cinza menor do que 1% com apenas uma etapa de purificação.

A análise estrutural do AH IHSS por UV-Vis usando-se a razão E_4/E_6 e Δ log k e análise elementar através das razões elementares (H/C, O/C e C/N) apontou que o AH presente no sedimento do lago Bonsucesso possui um baixo grau de humificação. Essa conclusão aponta uma tendência desse para menor capacidade complexante de espécies metálicas, o que é um dado preocupante visto que a análise por EDXRF encontrou elevados teores de Cr, Cu e Zn no sedimento do qual o AH foi extraído.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para conhecer-se mais rigorosamente os efeitos dos elevados níveis de metais no sedimento, sua biodisponibilidade e a capacidade complexante do AH extraído é necessário avaliar-se a formação das monocamadas de ligação entre o sedimento e metais e o AH e metais. E não apenas avaliar o valor total de espécies metálicas presentes. Dentro deste contexto se propõe como perspectivas futuras para desenvolvimento desta pesquisa a construção das isotermas de adsorção tanto para o sedimento como para o AH extraído.

As isotermas serão construídas para avaliar os processos de adsorção dos três metais (Cr, Cu e Zn) regulados pela resolução Conama 454/2012 encontrados no sedimento do lago Bonsucesso e possivelmente para outros metais de interesse ambiental. Essas isotermas avaliaram a estabilidade termodinâmica de complexação destes metais de forma isolada e/ou competitiva.

Além da construção das isotermas, realizara-se quantificação dos metais presentes no sedimento pela técnica de EDXRF por meio do método dos parâmetros fundamentais com a utilização de padrões. Esse procedimento, conferira maior rigor e confiabilidade a medida realizada, permitindo-se que obter uma melhor leitura das reais concentrações de metais que oferecem risco a biota presente no sedimento estudado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Compostos a base de Cobre**, Brasília, DF, 2012.

AGUIAR NETO, A. B; GOMES, D. F; FREIRE, G. S. S. Origem da Deposição da Matéria em Sedimentos de Manguezal na Porção Nordeste da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista de Geologia**, v. 25, n. 1, p. 7-17, 2012.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**, New York: Springer, 1990.

AUBERT, H.; PINTA, M. **Trace elements in soils**. Amsterdan: Elsevier Scientific, 1977.

BAIGORRI, R.; FUENTES, M.; GAITANO-GONZÁLEZ, G.; GÁRCIA-MINA, J. M. Analysis of molecular aggregation in humic substances in solution. **Colloids and Surfaces A**. v. 302, n. 1-3, p. 301-306, 2007.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BENITES, V. M. et al. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise temordifencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 23, p. 543-551, 1999.

BJERREGAARD, P.; ANDERSEN, O. Ecotoxicology of Metals – Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. In NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. T. **Handbook on the Toxicology of Metals**, 3rd edition**,** Waltham: Academic Press, 2007, p. 251-280.

BOTERO, W. G. **Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes**. 2010. 75 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

BOTERO, W. G.; SOUZA, S. O.; SANTOS, O. S.; OLIVEIRA, L. C.; AMARANTE, C. B. Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 943-949, 2014.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n° 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob a jurisdição

Nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 08 de novembro de 2012, Seção 1. P. 66.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agencia Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos. Portaria n° 2914, de 12 de dezembro de 2011. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 de dezembro de 2011. Seção 1. p. 39.

BUDZIAK, C, R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

BUFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems**: an analytical approach. New York: Ellis Horwood, 1990.

CAMPAGNA, et al. Analyses of the sediment toxicity of Monjolinho River, São Carlos, São Paulo, Brazil, using survey, growth and gill morphology of two fish species (Danio rerio and Poecilia reticulata). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 51, n. 1, p. 193-201, 2008.

CAMPBELL, I., XIAO, Y., VREBOS, B., KEMPENAERS, L., COLER, D., MACCHIAROLA K. The Use of EDXRF for Pharmaceutical Material Elemental Analysis. **American Pharmaceutical Review**, v. 5, n. 7, Nov. 2012, Disponível em: http://www.americanpharmaceuticalreview.com/1504-White-Papers-Application-Notes/124874-The-Use-of-EDXRF-for-Pharmaceutical-Material-Elemental-Analysis/

CANELLAS, L. P.; BUSATO, J. G.; CAUME, D. J. O uso e manejo da matéria orgânica humificada sob a perpectiva da Agroecologia. In CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

CANELLAS, L. P.; RUMJANEK, V. M.; Espectroscopia na região do infravermelho. In CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A. Modelos estruturais de substâncias húmicas. In CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

CANELLAS, L.P.; GURIDI, F.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Isolamento, purificação e métodos químicos de análise de substâncias húmicas. In CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera**: Tratado Preliminar Sobre a Química das Substâncias Húmicas. Campos dos Goyatacazes, 2005.

DIAS, J. C.; LIMA, W. N.; Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica do UFPA**, v. 4, n. 4, 2004.

DOBBSS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. Viçosa, **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 33, n. 1, p. 51-63, 2009.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, RJ, 1997.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2°ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

ERDOGAN, S. BAYSAK, A. AKBA, O. HAMACI, C. Interaction of Metals with Humic Acid Isolated from Oxidized Coal. **Polish Journal of Environment Studies**, v. 16, n. 5, p. 671-675, 2007.

ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição, em amostras do Rio Grande o Sul. Viçosa, **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 31, n. 2, p. 247-255, 2007.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Liminologia**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2011.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W.; **Metal pollution in the aquatic** environment. 2nd ed. New York: Spring-Velarg, 1983.

FRANKLIN, R. L. **Determinação de mécurio total e orgânico e avaliação dos processos de metilação e desmestilação em sedimentos do Reservatório Rio Grande, Estado de São Paulo**. 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; ANTUNES, M.; ANAMATTI, D. S.; FERNANDES, A. N.; BARISON, A.; SILVA, C. W. P.; GUÉGAN, R.;

MOTELICA-HEINO, M.; SIERRA, M. M. D. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, n.1-3, p. 111-119, 2010.

GOLEBIOWSKA, D.; MIELNIK, L. Characteristics of humic acids in bottom sediments of lobelia lakes. **Environment International**, v. 22, n. 5, p. 571-578, 1996.

HAMBLIN, A. P.; GREENLAND, D. J. Effect of organic constintuents and complexed metal ions on aggregate stability of some east Anglian soils. **European Journal of Soil Science**, v. 28, n. 3, p. 410-416, 1977.

HAN, X. Y. ZHUO, S. J. SHEN, R. X. WANG, P. L. J. A Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. n. 1, 97, 68-74, 2006.

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

HE, M.; SHI, Y.; LIN, C. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 11, p. 1294-1299, 2008.

HERMUCHE, P. M., GUIMARÃES, G. M. A., CASTRO, S. S.; Análise dos Compartimentos Morfopedológicos Como Subsídio Ao Planejamento do Uso do Solo Em Jataí - GO. São Paulo, **GEOUSP - Espaço e Tempo**, nº 26, p. 113-131, 2009.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, p. 225-243, 2001.

HUFFMAN JR., E. W. D.; STUBER, H. A. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment and water**: Geochemistry, isolation and characterization. New York, John Wiley, 1985.

HUR, J.; LEE, D.; SHIN, H. Comparison of the structural, spectroscopic and phenanthrene binding characteristics of humic acids from soils and lake sediments. **Organic Geochemistry**, v. 40, n. 10, p. 1091-1099, 2009.

IBARRA, J. V.; JUAN, R. Structural changes in humic acids during the coalification process. **Fuel**, v. 64, n. 5, p. 650-656, 1985.

ISHIWATARI, R. Chemical characterization of fractionated humic acids from lake and marine sediments. **Chemical Geology**, v. 12, n. 2, p. 113-126, 1973.

JUNET, A. et al. Effects of hydrofluoric acid dissolution on organo-mineral associations in Cambisols and Andosols of Rénion. **European Journal of Soil Science**, v. 63, n. 5, p. 659-673, 2012.

KATAOKA, Y. Standardless X-Ray Fluorescence Spectrometry (Fundamental Parameter Method using Sensitivity Library). **The Rigaku Journal**, v. 6, nº 1, p. 33-40, 1989.

KONONOVA, M.M. **Matéria orgánica del suelo; su natureza, propiedades y métodos de investigación**. Barcelona: Oikos-tau, 1982.

KUMADA, K. **Chemistry of Soil Organic Matter**. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1987.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos - Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 753-756, 2002.

MACEDO, T. R.; PETRUCELLI, G. C.; AIROLDI, C. Sorption and themodynamic of cation-basic center interations of inorganic-organic hybrids synthesized from RUB-18. **Thermochimica Acta**, v. 502, n. 1-2, p. 30-34, 2010.

MAHIEU, N.; POWLSON, D.S.; RANDALL, E.W. Statistical Analysis of published carbon-13 CPMAS NMR Spectra of soil Organic Matter**. Soil Science Society of America Journal**, v. 63, n. 2, p. 307-319, 1999.

MARGALEF, R.; **Limnologia**, Barcelona: Ediciones Omega, 1983.

MARTINS, I. S. B. **Avaliação da Influência da Matéria Orgânica, na Determinação Quantitativa de Metais em Amostras de Sedimentos, Por Espectrometria de Absorção Atômica e Análise de Metais Traços Por Fluorescência de Raios-X**. 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Rio Grande do

Norte; Rio Grande do Norte, 2011.

MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MELO, W. J. Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola. In: BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Processos**. Brasília: MMA, CONAMA, 2004. 98p. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf. Acessado em 30 de maio de 2015.

MESSIAS, R. A. **Avaliação Estrutural de Ácidos Húmicos de Vermicompostos e Turfa Por Diferentes Técnicas de Caracterização**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B.; BROUCH, M. D.; JACQUIER, D. Models relating soil pH measurements in water and calcium chloride that incorporate electrolyte concetration. **European Journal of Soil Science**, v. 62, n. 5, p. 728-732, 2011.

MINDERMAN, G. Addition, decomposition and accumulation of organic matter in forests. **Journal of Ecology**, v. 56, n. 2, p. 355-362, 1968.

MORAES, L. M. B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. 2004. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, F. R; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação de Chumbo em Plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química nova**, v.27, n.2, P. 251-260, 2004.

NAGATA, N**. Avaliação das Propriedades Pré-Concentradoras de Metais das Sílicas Modificadas para Análise por Fluorescência de Raios-X**. 1997. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. **Química Nova**, v. 24, n. 4, 531-539, 2001.

NETO, L. M.; ANDRIULO, A. E.; TRAGHETA, D. G.; Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a mollisol. **Soil Science**,

v. 157, n. 6, p. 365-372, 1994.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. **Nature**, v. 333, n. 61-69, p. 134-139, 1988.

OLIVEIRA, A. P. **Estratégias de Extração em Química: Substâncias Húmicas em Solos e Cobre em Cachaça**. São Carlos, 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-x por Energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M. Dynmaic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 345, n. 2, p. 206-213, 2010.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 57-134, 2002.

POLAK, J.; BARTOSZEK, M.; ZADLO, M.; KOS, A.; SULKOWSKI, W. W. The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons. **Chemosphere**, v. 84, n. 11, p. 1584-1555, 2011.

PORTABLE ANALYTICAL SOLUTIONS, X Ray Fluorescence (XRF) Disnponível em : http://www.portableas.com/index.php/technique/x-ray-fluorescence/ , acessado em: 12 de Maio de 2015.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Humic acid-divalent cation interactions. **Thermochimica Acta**, v. 405, p. 287-292, 2003.

PREZOTTI, L. C.; GOMES, J. A.; DADALTO, G. G.; OLIVEIRA, J. A. **Manual de recomendação de calagem e adubação para o Estado do Espírito Santo**. 5. ed. Vitória: SEEA/INCAPER/CEDAGRO, 2007.

PROCHNOW, T. R. **Biomonitoramento de metais em suspensão atmosférica na sub-bacia do Arroio Sapucaia, RS/Brasil**. 2005. 274 f. Tese (Doutorado em

Ciências) – Instituto de Biociências, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

RICE, J. A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 635-648, 1991.

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

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

ROSSA, Ü. B. **Estimativa de calagem pelo método SMP para alguns solos o Paraná**. 2006. 137 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

RUSSEL, J.D. infrared methods In: WILSON, M.J. **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**, London: Blackie & Sons, 1987.

SALLES, M. R. Espectroscopia Eletrônica dos Compostos de Coordenação. In FARIAS, R. F. **Química de Coordenação**: Fundamentos e Atualidades. Campinas: Átomo e Alínea, 2009.

SCHIAVO, J. A. et al. Revegetação de cava de extração de argila com Acacia mangium. II – caracterização química da humina. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 5, p. 1163-1171, 2007.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical Model Strutures for Soil Matter and Soils. **Soil Science**, v. 162, n. 2, p. 115-130, 1997.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept of humic substances. **Naturnwissinschaften**, v. 80, n. 1, p. 29-30, 1993.

SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. Copper (II) and Iron (III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study. **Science of the Total Environment**, v. 55, p. 351-362, 1986.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. Alfenas, **Revista da Universidade de Alfenas**, v. 5, p. 21-26, 1999.

SILVA, R. M. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R.

Fluorescência de Raios-X por dispersão em energia. 2006 (Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada. DFIS/CCE/UEL - LFNA - PT01/20043. Disponível em: http://www.uel.br/grupos/gfna/metodoedxrf.pdf. Acessado em: 07 Maio de 2015.

SILVA, S. A. **Avaliação do assoreamento do lago bonsucesso, jataí – go**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SILVA, W. T. L.; THOBIE-GAUTIER, C.; REZENDE, M. O. O.; EL MURR, N. Electrochemical Behavior of Cu (II) on Carbon Paste Electrode Modified by Humic Acid, Cyclic Voltammetry Study; **Electroanalysis***;* v. 14; n. 1; p. 71-77; 2002.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan, 1979.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOLOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in The Hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry**, 2nd ed., New York: CRC Press LLC, 2003.

STEHLICKOVA, J.; SVAB, M.; WIMMEROVA, L.; KOZLER, J. Intensification of phenol biodegradation by humic substances. **International Biodeterioration & Biodegradation.** v. 63, n.7, p. 923-927, 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**: Genesis, Composition, Reactions. 2ª ed. New York: John Wiley, 1994.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular Struture in Soil Humic Substances: The New View. **Environmental Sicience & technology**. Berkleley, v. 39, n. 23, p. 9009-9015, 2005.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TIPPING, E. **Cation Binding by Humic Substances.** Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Inductively Coupled Plasma – Absorption Emission Spectrometry, Method 6010B**. Revision 2, District of Columbia, USA, 1996.

WASTOWSKI, A. D.; DA ROSA, G. M.; CHERUBIN, M. R.; RIGON, J. P. G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1449-1452, 2010.

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

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution**. Copenhague, 2007.

YAGI, R.; FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da.; BARBOSA, J.C. Organic matter fractions and soil fertility under the influence of liming, vermicompost and cattle manure. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 3, p. 549-557, 2003.

YONEBAYASHI, K.; HATTORI, T. Chemical and biological studies on environmental humic acids: Composition of Elemental and Functional Groups of Humic Acids. **Soil Science and Plant Nutrition**, London, v. 34, n. 4, 571-584, 1988.

ZHANG, J.; HE, M.; SHI, Y. Comparative sorption of benzo[α]phrene to different humic acids and humin in sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 802-809, 2009.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, v. 23, n. 2, p. 229-239, 1989.