

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS (SHA) EXTRAÍDAS DE AMOSTRAS COLETADAS NO PARQUE NACIONAL SERRA DE ITABAIANA, SERGIPE, BRASIL

José Arnaldo Santana Costa¹

Jandyson Machado Santos²

Luana Oliveira Dos Santos²

Iramaia Corrêa Bellin³

RESUMO

Este trabalho descreve o estudo da capacidade de complexação (CC) das substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas de amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana (Sergipe) pelos íons metálicos Mn, Ni, Zn, Cu e Pb, bem como a avaliação da concentração dos metais totais das amostras de água. Os parâmetros físicos e químicos das amostras de água foram determinados por pH, temperatura, condutividade elétrica e COD, assim como a determinação dos metais totais foram quantificados por ICP OES. As SHA foram extraídas com resina XAD 8, segundo o procedimento reconhecido pela International Humic Substances Society (IHSS), e foram caracterizadas por TGA, análise elementar e por FTIR. Posteriormente foi estudado a CC das SHA pelos íons metálicos Cu, Mn, Ni, Pb e Zn pelo método de ultrafiltração. O valor do pH da amostra estudada apresentou valor abaixo dos estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357. No entanto, o valor da condutividade elétrica está em conformidade com a Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde. As concentrações dos metais totais estão em acordo com a Resolução CONAMA N° 357, exceto para o Pb. As SHA apresentaram três processos principais de perda de massa (de acordo com as curvas TGA/DTGA), e o espectro FTIR apresentou bandas características de SHA. A CC das SHA por íons metálicos estabeleceu a seguinte ordem decrescente: Mn(II) > Ni(II) > Zn(II) >> Cu(II) > Pb(II). Esses resultados reforçam que as SHA podem ser classificadas como agentes complexantes naturais que desempenham uma função importante no meio ambiente.

Palavras-chave: Substância Húmicas Aquáticas; Íons Metálicos; Parque Nacional Serra de Itabaiana.

ABSTRACT

Extraction and Characterization of Aquatic Humic Substances (AHS) Extracted from Samples Collected in Serra de Itabaiana National Park, Sergipe State, Brazil. This work describes the study of the complexation capacity (CC) of the aquatic humic substances (AHS) extracted from water samples collected in the Serra de Itabaiana National Park (Sergipe) by the metal ions Mn, Ni, Zn, Cu, and Pb, as well as the evaluation of the concentration of total metals of the water samples. The physical and chemical parameters of the water samples were determined: pH, temperature, electrical conductivity, and DOC, as well as the determination of the total metals were quantified by ICP OES. The AHS was extracted with XAD 8 resin according to the procedure recognized by the International Humic Substances Society (IHSS), and were characterized by TGA, elemental analysis, and FTIR, subsequently was studied the CC of the AHS by the

¹ PPG em Química, Depto. de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos, SP, Brasil. E-mail para correspondência: josearnaldo23@yahoo.com.br

² PPG em Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, Brasil.

³ Universidade Federal de Sergipe – UFS, São Cristóvão, SE, Brasil.

metallic ions Cu, Mn, Ni, Pb. and Zn by the ultrafiltration method. The pH value of the sample studied presented a value below the values established by CONAMA Resolution No 357, however the electrical conductivity value is in accordance with Ordinance No 2914 of the Ministry of Health. The concentrations of the total metals are in accordance with the CONAMA Resolution No. 357, except for Pb. The AHS showed three main processes of mass loss (according to the TGA/DTGA curves), the FTIR spectra showed the characteristic bands of the AHS. The CC of the AHS by metal ions established the following decreasing order: Mn(II) > Ni(II) > Zn(II) >> Cu(II) > Pb(II). These results reinforce that the AHS can be classified as natural complexing agents that play an important role in the environment.

Keywords: Aquatic Humic Substances; Metal Ions; Serra de Itabaiana National Park.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural (MON) presente em águas naturais pode ser subdividida em matéria orgânica dissolvida (MOD) e matéria orgânica particulada (MOP). A MOD é operacionalmente definida como a fração que atravessa o filtro com poros de 0,45 µm, e essa fração constitui a maior parte da matéria orgânica presente em águas naturais (aproximadamente 80%) (Abbt-Braun et al., 1989). A MOD possui vários compostos orgânicos, como proteínas, aminoácidos, ácidos graxos, polímeros e substâncias húmicas aquáticas (SHA), sendo que a maior parte está na forma de SHA, as quais correspondem cerca de 50 a 70% da MOD (Aiken, 1985; Burba et al., 1998; Liang et al., 2009; Scapinia et al., 2013).

As SHA possuem a maior quantidade de carbono orgânico refratário existente em ambientes aquáticos (Nifant'Éve et al., 1999; Burba et al., 2000; Rocha et al., 2000; Lu et al., 2001). De acordo com Romão et al. (2003), a matéria orgânica refratária, presente no ecossistema aquático, desempenha um papel importante no transporte, na reatividade e na biodisponibilidade de metais no meio ambiente. Devido à natureza heterogênea e complexa das SHA, pouco se sabe sobre sua estrutura química, as quais se apresentam como misturas heterogêneas de moléculas polidispersas com elevada massa molecular, alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (Senesi e Miano, 1994; Nifant'Éva et al., 1999; Samios et al., 2007; Serudo et al., 2007; Rodrigues et al., 2014). Assim, as SHA podem interagir com espécies metálicas e compostos orgânicos como pesticidas, herbicidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no ambiente (Nifant'Éva et al., 1999; Zhou et al., 2000; Roger et al., 2013; Scapina et al., 2013; Lüring et al., 2014; Zhou et al., 2014;). Devido à presença desses grupos funcionais nas SHA, essas substâncias podem formar diferentes complexos estáveis com as espécies metálicas a partir da interação por diferentes pontos de coordenação (Aster et al., 1997).

Várias espécies metálicas de origens naturais ou antropogênicas podem estar presentes no ambiente aquático. No entanto, essas espécies metálicas não existem isoladamente, pois as águas naturais contêm uma variedade de substâncias, orgânicas e/ou inorgânicas, capazes de formar complexos com as espécies metálicas dissolvidas. Assim, durante esse processo de complexação, pode ocorrer uma competição natural entre as diferentes espécies metálicas pelos locais de ligação disponíveis, logo, podendo modificar o balanço dessas espécies no ambiente aquático (Santos et al., 2011).

As SHA podem ser formadas diretamente no meio aquático por decomposição de plantas e pela atividade sintética de microrganismos, bem como as substâncias húmicas encontradas em solos (SHS) e sedimentos podem ser transportadas para as águas naturais por processos de escoamento superficial (Standley e Kaplan, 1998; Rocha e Rosa, 2003; Dänicke et al., 2012; Burlakovs et al., 2013). A coloração escura

das águas naturais é o principal indício da presença das SHA (Tan, 2003). A definição SHA está baseada em métodos cromatográficos de extração. Thurman e Malcolm (1981) definiram SHA como a porção não específica, amorfa, constituída de COD em pH 2 e adsorvente em coluna de resina XAD 8, não iônica, com altos valores de coeficiente de distribuição.

Situado na Mesorregião do Agreste de Sergipe, Nordeste do Brasil, o Parque Nacional Serra de Itabaiana (PNSI) (10°40'52" S e 37°25'15" W) abrange os municípios de Areia Branca, Laranjeiras, Itaporanga d'Ajuda e Campo do Brito. O clima local é quente e úmido, com chuvas de outono-inverno (1200 a 1300 mm ano⁻¹) e temperaturas médias mensais oscilando entre 17 e 23 °C. A unidade de conservação protege as nascentes de dois rios importantes, o Cotinguiba e o Poxim, que responde pelo abastecimento de água de grande parte da capital sergipana, Aracaju. Os riachos do Coqueiro, da Água Fria, dos Negros e da Cachoeira do Cipó integram a paisagem hidrológica que acabam por formar o Ribeirão do Coqueiro, que é o manancial de captação para o sistema de abastecimento de água para consumo humano e projetos de irrigação, da região agreste, envolvendo principalmente os municípios de Itabaiana e Areia Branca (Bezerra et al., 2008; Santos et al., 2011).

A coloração escura da água, no lago do Cipó, evidencia a presença significativa de MON proveniente das SHA, o que propiciou as investigações realizadas neste trabalho. Assim, este estudo teve como objetivo avaliar a concentração de metais totais originalmente presentes nas amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana. Para tanto, foram extraídas e caracterizadas as SHA dessas amostras, bem como foi determinada a capacidade de complexação das SHA presentes nas amostras de água pelas espécies metálicas a partir do estudo de troca iônica entre espécies metálicas originalmente complexadas nas SHA e íons metálicos adicionados (Cu, Mn, Ni, Pb e Zn).

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e as soluções preparadas com água purificada em sistema Milli-Q (Millipore). As soluções ácidas e alcalinas necessárias para a extração das SHA foram preparadas com HCl PA (Synth) e NaOH (Synth). A resina adsorvente XAD 8 (*Ambrelite*), necessária para a extração das SHA, foi previamente purificada por bateladas sucessivas com soluções HCl (0,5 mol L⁻¹), NaOH (0,5 mol L⁻¹) e metanol (duração de 24h cada batelada). Para digestão das amostras, foi necessário HNO₃ concentrado (Synth) e peróxido de hidrogênio (32%, Synth). Solução padrão diluída dos íons Cu(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) foi preparada a partir de solução estoque dos respectivos íons metálicos (1000 mg L⁻¹) em 1% (v/v) de HNO₃ (Synth).

Caracterizações Preliminares das Amostras de Água

Os parâmetros pH, temperatura e condutividade elétrica foram determinados diretamente, em quatro pontos diferentes, no lago do Cipó no Parque Nacional Serra de Itabaiana, utilizando medidores portáteis após a devida calibração: pHmetro Microprocessado PHTEK pH-100 e condutímetro PHTEK CD-203.

Coleta e Preservação das Amostras

Foram coletados aproximadamente 100 L de amostra de água, em quatro pontos diferentes, no lago localizado no Parque Nacional Serra de Itabaiana, município de Itabaiana, estado de Sergipe, sendo que as amostras coletadas foram misturadas em um único recipiente, com o intuito de obter uma amostragem representativa. Em seguida, elas foram armazenadas em recipientes de polietileno com tampas lacráveis previamente lavados com água purificada. Após a coleta, parte das amostras de água foram acidificadas com HCl concentrado até pH ~ 2,0 para posterior procedimento de extração das SHA com resina XAD 8. O restante das amostras não recebeu reagente, sendo mantidas sob refrigeração a uma temperatura de ~ 5 °C, para serem utilizadas nos ensaios de troca iônica, bem como para a determinação do COD e da concentração dos metais totais originalmente presentes na MOD. É importante mencionar que os dois tipos de amostras (acidificadas e não acidificadas) passaram por um processo de filtração a vácuo através de uma membrana de 0,45 µm, a qual estava acoplada em um suporte asséptico de poli(sulfona) para membranas de 0,45 µm (KP 47 S).

Determinação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O COD foi determinado pelo método da combustão catalítica sob atmosfera de oxigênio em um equipamento Shimadzu TOC-5000A Analyser de acordo com a metodologia realizada por Cunha et al. (2015).

Extração das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) com Resina XAD 8

Para extração das SHA, foi realizado o procedimento utilizado pela “*International Humic Substances Society*” (IHSS) (Malcolm e Thurman, 1995). Por gravidade, as amostras foram percoladas através de colunas de vidro (2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura) empacotadas com resina XAD 8, com fluxo de aproximadamente 22 mL min⁻¹. Após saturação, verificada pelo escurecimento da resina, 10 mL de solução de ácido clorídrico (0,01 mol L⁻¹) foram utilizados para a remoção de impurezas, e a eluição foi feita com solução de hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹). Após a eluição, a resina foi purificada por procedimento em batelada, com soluções de ácido clorídrico (0,5 mol L⁻¹), hidróxido de sódio (0,5 mol L⁻¹) e metanol, respectivamente (24 horas cada batelada) (Junior et al., 2001). Por fim, o extrato húmico foi concentrado em evaporador rotativo e depois seco em estufa com circulação de ar a 50 °C.

Digestão e Determinação de Metais Totais Originalmente Presentes nas Amostras de Água por ICP OES

Inicialmente, todas as vidrarias foram descontaminadas com solução de HNO₃ 25% (v/v). Após 24 horas, o ácido foi removido, e as vidrarias foram lavadas exaustivamente com água deionizada.

As análises foram realizadas em triplicata. Foram utilizados 500 mL da amostra de água e adicionados 10 mL de HNO₃ concentrado, 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% e levadas à ebulição, em chapa aquecedora, até a solução tornar-se límpida. Para análise em branco, foi realizado o mesmo procedimento, porém a partir da utilização de 500 mL de água deionizada em substituição a amostra real.

Após a digestão, as amostras foram filtradas em papel filtro quantitativo com maioria de poros de 8 μm , para filtração lenta, e transferidas para balões de 25 mL para análise de bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), molibdênio (Mo), chumbo (Pb), níquel (Ni) e sódio (Na) por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Jobin Ivon–Horiba, modelo Ultima 2).

Análise Termogravimétrica (TGA) das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA)

A análise termogravimétrica (TGA) das SHA foi realizada segundo a nossa metodologia desenvolvida anteriormente (Costa et al., 2017), a partir da utilização de uma balança da TGA-50 (Shimadzu) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 40 mL min^{-1} , na faixa de temperatura de 30 a 900 °C, razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} e uma massa de aproximadamente 5 mg em um porta amostra de platina.

Determinação da Composição Elementar das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA)

Foi determinada, de acordo com a metodologia descrita por Santos et al. (2015), a composição elementar das SHA em relação ao conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em analisador elementar CHNS–O; Thermo Finnigan Flash EA 1112 séries. O teor de oxigênio foi estimado por diferença entre a soma dos outros elementos.

Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA)

O espectro FTIR foi obtido em uma análise direta na faixa espectral de 650-4000 cm^{-1} , em pastilha de KBr de acordo com a nossa metodologia (Costa e Paranhos, 2018), a partir da utilização de um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (Jasco, modelo FT/IR-4200), operado à temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Determinação da Capacidade de Complexação (CC) das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) e Íons Metálicos Adicionados (Cu, Mn, Ni, Pb e Zn)

Foi utilizado o sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial (*Sartorius Ultrasart X*), equipado com membrana de porosidade para tamanhos moleculares correspondentes a 1 kDa (*polyethersulfone, Gelman Pall-Filtron OMEGA*) segundo esquema experimental realizado por Dos Santos et al. (2007). Esse procedimento analítico foi proposto por Burba et al. (2001). Desse modo, a membrana impede a passagem das SHA e dos complexos SHA-M com tamanho molecular maior que 1 kDa. Logo, os íons metálicos livres não complexados às SHA passam pela membrana. Assim, alíquotas de 100 a 5000 μL de cada solução padrão dos íons metálicos (600 mg L^{-1}) foram adicionadas, separadamente, a 250 mL de amostra de água *in natura* filtrada em membrana de 0,45 μm , até concentração final de 12 mg L^{-1} e pH ajustado em 5,0, sendo que esse procedimento foi realizado para cada espécie metálica. Em intervalos pré-estabelecidos de 15 min,

foram coletados 2 mL do filtrado, os quais foram acidificados com solução diluída de HNO_3 , e, em seguida, os metais totais foram determinados por ICP OES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação dos Parâmetros Físicos e Químicos das Amostras de Água Coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana

A tabela 1 mostra os valores dos parâmetros físicos e químicos das amostras de água coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana.

Tabela 1. Determinação dos parâmetros físicos e químicos das amostras de água coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana.

Parâmetros Analisados	Valores		Referências
pH	4,6	6,0-9,0	Resolução CONAMA Nº 357
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	50	<100	Portaria MS Nº 2914
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	26	-	
Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1})	10,01	23,60	Cunha et al. (2014)

Segundo a classificação das águas doces, estabelecida pela resolução CONAMA Nº 357, a água coletada no lago do Cipó pode ser classificada como água doce de classe 1, ou seja, água destinada ao abastecimento para consumo humano, à proteção das comunidades aquáticas e à irrigação de hortaliças e frutas que são consumidas cruas. Assim, o valor do pH da amostra estudada apresentou valor abaixo dos estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 357 para águas doces (Classe 1), indicando uma água de característica ácida, sendo que a faixa ideal de pH varia entre 6,0-9,0. Logo, é possível observar que o valor de pH encontrado no presente trabalho foi maior do que os encontrados nos trabalhos realizados por Cunha et al. (2014 e 2015), Santos et al. (2011) e Cruz et al. (2017) em águas naturais provenientes do Parque Nacional Serra de Itabaiana, em que os valores encontrados foram 3,9; 3,8; 3,76; e 3,89. A condutividade elétrica apresentou valor que está em conformidade com a Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde, porém valores maiores de condutividade elétrica podem ser encontrados em períodos de seca, pois ocorre a diminuição do volume de água, ocasionando o aumento da concentração dos íons.

O resultado de COD apresentou valor abaixo dos valores reportados por Cunha et al. (2014) ($23,6 \text{ mg L}^{-1}$) e Santos et al. (2011) ($22,5 \text{ mg L}^{-1}$) para amostras de águas naturais da Serra de Itabaiana. As amostras de água que foram utilizadas para a extração das SHA foram acidificadas com ácido clorídrico até pH $\sim 2,0$ para evitar a decomposição da matéria orgânica durante o tempo de armazenamento e, também, para permitir a protonação dos grupos funcionais das SHA e consequente adsorção na resina macroporosa XAD 8 (Sloboda et al., 2009).

Determinações de Metais Totais Originalmente Presentes nas Amostras de Água por ICP OES

A tabela 2 apresenta os valores de concentrações dos metais totais Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Pb, Ni e Na originalmente presentes nas amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana determinada pela técnica de ICP OES.

Foi observado, a partir da análise da tabela 2, que as concentrações de Cr e Fe para as amostras de água coleta no Parque Nacional Serra de Itabaiana estão abaixo da faixa apresentada pela Resolução CONAMA N° 357. Assim, ao confrontarmos esses resultados obtidos com os valores reportados por Cunha et al. (2014), para análise de metais presentes na água coletada na cachoeira de Liana no Parque Nacional Serra de Itabaiana, é possível observar que os valores das concentrações de Cr (0,5 mg L⁻¹) e Fe (94,8 mg L⁻¹) encontrados por Cunha et al. (2014) são bem maiores do que os reportados neste trabalho. No entanto, as concentrações de Ba, Cd, Ni, Mn e Mo não foram detectadas por esse método de análise, ou seja, os valores estão abaixo do valor mínimo detectável pela técnica de ICP OES, porém os valores encontrados por Cunha et al. (2014), para esses metais, foram de 9,3; 0,11; 0,7; 1,5 e 0,09 mg L⁻¹, respectivamente.

Tabela 2. Concentração de bário (Ba), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), potássio (K), manganês (Mn), molibdênio (Mo), chumbo (Pb), níquel (Ni) e sódio (Na) originalmente presentes nas amostras de água coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana, determinado por ICP OES. ND = Não detectado, (NC) = nada consta, n = 3.

Metais	Concentração (mg L ⁻¹)	Valores de Referência
Bário	ND	0,700
Cádmio	ND	0,001
Cromo	0,010 ± 0,004	0,050
Cobre	ND	0,009
Ferro	0,05 ± 0,01	0,300
Potássio	0,4 ± 0,1	NC
Manganês	ND	0,100
Molibdênio	ND	NC
Chumbo	0,014 ± 0,005	0,010
Níquel	ND	0,025
Sódio	3,60 ± 0,05	200

Resolução CONAMA N° 357
Portaria MS N° 2914 de 12 de dezembro de 2011

A Resolução CONAMA N° 357 não apresenta valor de referência para a concentração de K e Mo. Já a concentração de Na apresentou valor em conformidade com o valor máximo apresentado pela Portaria N° 2914 do Ministério da Saúde. No entanto, o alto grau de concentração de Na (4909,03 mg L⁻¹) encontrado no trabalho de Cunha et al. (2014) foi bem maior. Por fim, o nível de concentração de Pb foi o único que se apresentou maior que o valor da Resolução CONAMA N° 357. No entanto, é bem menor que o valor de 1,9 mg L⁻¹ reportado por Cunha et al. (2014). Contudo, é muito importante afirmar que as amostras de água neste trabalho e no reportado por Cunha et al. (2014) foram coletadas em pontos diferentes na Serra de Itabaiana, bem como em épocas distintas.

Diante dos resultados encontrados neste estudo, bem como no reportado por Cunha et al. (2014), para as concentrações dos metais, é possível sugerir que as concentrações desses metais nas águas do Par-

que Nacional Serra de Itabaiana são influenciadas diferentemente pela atividade humana, pois, segundo relatado no trabalho de Teles et al. (2013), é comum encontrar resíduos sólidos armazenados de maneira incorreta às margens dos riachos e das cachoeiras, os quais são gerados por visitantes do Parque durante os finais de semana. Já a atividade de lavagem de roupa desenvolvida pela população, a qual ocorre dentro da unidade de conservação, pode alterar significativamente as concentrações desses metais nos corpos hídricos da Serra de Itabaiana. Logo, o controle dessas espécies em ecossistemas aquáticos é de suma importância, uma vez que elas podem apresentar efeitos acumulativos para algumas espécies de organismos aquáticos.

Análise Termogravimétrica (TGA) das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA)

A figura 1 mostra as curvas TGA/DTGA obtidas para as SHA extraídas de amostra de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana. A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de determinar a estabilidade térmica das SHA extraídas, bem como para obter informações a respeito do grau de seu humificação e da estabilidade térmica dos complexos formados entre as SHA e as espécies metálicas (SHA-M) presentes no ecossistema aquático estudado.

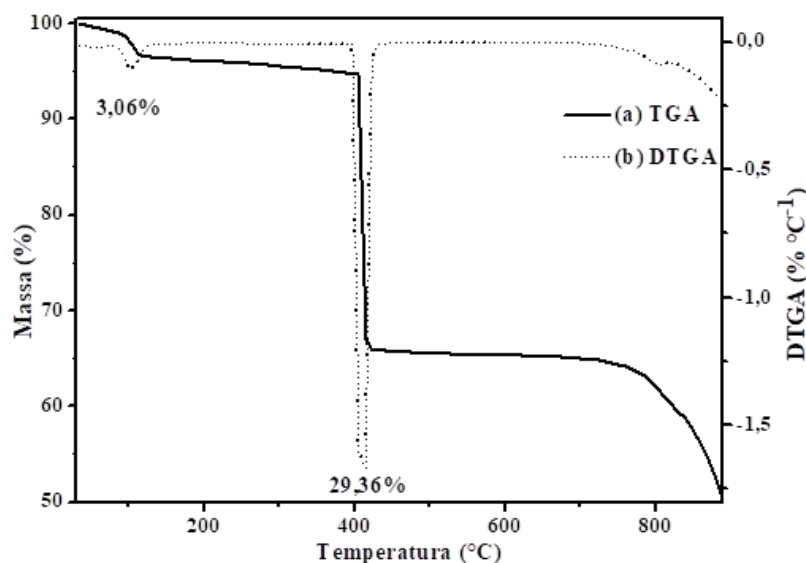


Figura 1. Curvas (a) TGA e (b) DTGA para as substâncias húmicas aquáticas (SHA) de amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana, extraída com resina XAD 8.

A partir da análise das curvas TGA/DTGA da Figura 1, é possível observar que as SHA apresentaram um evento de perda de massa na faixa de temperatura entre 77–146 °C referente à desidratação (Dos Santos et al., 2007). O segundo evento térmico, entre 300–587 °C, ocorreu a partir de uma perda de massa abrupta, a qual pode ser atribuída à decomposição térmica da parte orgânica com formação de óxidos e/ou carbonatos como resíduo. Segundo Leinweber e Shulten (1992), e Stevenson (1994), perdas entre 290–310 °C ocorrem devido à liberação de compostos alifáticos e descarboxilação, ou seja, referente à volatilização de compostos leves e, entre 400–500 °C, é referente à decomposição de compostos aromáticos de alta

massa molecular (Santos et al., 2018). No entanto, como essas perdas de massas ocorreram no mesmo evento térmico, não é possível estimar o grau de humificação das SHA por termogravimetria. Assim, o grau de humificação será melhor avaliado a partir da análise elementar realizada para as SHA. Por fim, o último evento de perda de massa foi observado em temperaturas superiores a 700 °C, que são referentes à decomposição de carbonatos minerais (Leinweber e Shulten, 1992; Almeida et al., 2003). Esse aumento na estabilidade térmica de parte das SHA deve-se aos complexos SHA-M formados, pois a formação deles pode estar relacionada à reorganização das frações das SHA após a quebra das ligações intermoleculares provocadas pelas espécies metálicas (Santos et al., 2018).

Na literatura, há poucas pesquisas sobre o estudo da estabilidade térmica das substâncias húmicas aquáticas (SHA). Logo, comparando a estabilidade térmica das SHA extraídas da Serra de Itabaiana com as SHA extraídas por Esteves e Duarte (1999) (Portugal), e Calace et al. (2006) (Itália), é possível observar que todas as amostras apresentam uma perda de água próxima de 100 °C. No entanto, o valor da temperatura máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x}$) do segundo evento térmico encontrado para as SHA da Serra de Itabaiana foi de aproximadamente 400 °C, valor maior que aqueles reportados por Esteves e Duarte (1999), e Calace et al. (2006). Finalmente, para o último evento térmico, é possível observar que o valor da $T_{m\acute{a}x}$ para as SHA da Serra de Itabaiana ($T_{m\acute{a}x} = 800$ °C) foi muito superior aos valores reportados por Esteves e Duarte (1999), e Calace et al. (2006). Contudo, é importante mencionar que essas diferenças de estabilidade térmica estão diretamente influenciadas pelas diferentes origens das SHA, bem como pelo grau de humificação das mesmas.

Análise Elementar das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA)

Embora bastante utilizada, a análise elementar é uma técnica limitada quanto a informações sobre a estrutura de caracterização das SHA. Assim, diante dessa análise, é possível fazer comparações entre classes e origens de diferentes materiais húmicos, bem como avaliar a eficiência dos procedimentos de extração e purificação. Ainda, há a possibilidade de realizar a estimativa do conteúdo de grupos funcionais oxigenados (Junior et al., 2001), os quais são responsáveis pela interação das SHA com espécies metálicas e/ou com compostos orgânicos.

Os valores encontrados para a composição elementar e as razões atômicas C/H e C/O para SHA extraídas de amostra de água coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana estão listados na Tabela 3, cuja análise permite observar que as SHA são constituídas principalmente de C, H, S e O. Entretanto, o teor de O é muito superior aos demais, e isso se deve à presença de grupos funcionais oxigenados nas SHA. Dentre eles estão os grupos fenólicos, carboxílicos, carbonílicos e metoxílicos (Zhang et al., 2011), os quais são os principais sítios ativos para coordenação com as espécies metálicas. No entanto, com o aumento do grau de decomposição das SHA, o teor de O tende a diminuir, e, de maneira oposta, os teores de C e H tendem a aumentar (Cocozza et al., 2003).

A razão atômica C/H geralmente tem sido utilizada para estimativa do grau de aromaticidade de substâncias húmicas (Araujo et al., 2002). O conteúdo de hidrogênio está relacionado com o grau de saturação, logo, um aumento no teor de hidrogênio indica maior número de carbonos alifáticos (CH_2) que

carbonos aromáticos (C=C) (Leenheer, 1980). A razão atômica C/H calculada para SHA indica carbonos de caráter mais alifáticos que carbonos aromáticos, em consonância com os resultados encontrados por Leenheer (1980) e Junior et al. (2001) para SHA extraídas de amostras de água do Rio Negro/AM. Isso indica, portanto, uma baixa aromaticidade das substâncias húmicas aquáticas (SHA) extraídas das amostras de água da Serra de Itabaiana.

Já a razão atômica C/O está relacionada ao conteúdo de carboidratos presentes nas SHA. Assim, valores altos dessa razão indicam um maior grau de humificação das SHA, causado pela diminuição do conteúdo de carboidratos (Dos Santos et al., 2007). O valor da razão atômica C/O encontrado no presente trabalho, que foi de 0,05, está abaixo do valor encontrado por Watanabe et al. (2017) para as SHA extraídas do Rio Sorocabinha/SP, no qual o valor encontrado foi de 1,17, indicando que apresentam um baixo grau de humificação.

Tabela 3. Composição elementar e razão atômica C/H e C/O das SHA extraídas de amostras de água coletadas na região do Parque Nacional Serra de Itabaiana. ND = Não detectado. *Calculada por diferença entre a soma dos outros elementos.

Amostra	Massa (%)					Razão atômica	
	C	H	N	S	O*	C/H	C/O
SHA	3,39	0,29	ND	0,94	95,38	0,95	0,05

Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA)

A tabela 4 mostra as bandas de absorção na região do infravermelho observadas no espectro das substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostra de água coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana.

Tabela 4. Bandas de absorção na região do infravermelho observadas no espectro FTIR das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) extraída de amostras de água coletada no Parque Nacional Serra de Itabaiana.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3400-3300	estiramento OH de álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos e/ou NH (Stevenson, 1994; Araújo <i>et al.</i> , 2002)
1720	estiramento C=O, de grupos carboxílicos e/ou carbonílicos (Stevenson, 1994; Araújo <i>et al.</i> , 2002)
1620-1600	estiramento C=C de anel aromático (Stevenson, 1994; Araújo <i>et al.</i> , 2002)
1590-1517	estiramento C=C de anel aromático, deformação N-H de aminoácidos e estiramento C=N (Stevenson, 1994; Araújo <i>et al.</i> , 2002)
1450	deformação CH de alifáticos (-CH ₂ ; -CH ₃) (Rosa <i>et al.</i> , 2000)
1400-1370	deformação O-H, deformação C-H (-CH ₂ ; -CH ₃), estiramento simétrico do COO ⁻ (Rosa <i>et al.</i> , 2000)
1170-950	estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos, impurezas de silicatos (Si-O) (Rosa <i>et al.</i> , 2000)
~ 900	deformações fora do plano de CH de aromáticos (Rosa <i>et al.</i> , 2000)

O espectro FTIR obtido das substâncias húmicas aquáticas está apresentado na figura 2. As principais bandas de absorção estão na região de 3400-3300 cm^{-1} , que é caracterizada por uma banda atribuída ao estiramento O-H (álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos); a banda em torno de 1720 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O, de grupos carboxílicos e/ou carbonílicos; a banda que aparece em 1620–1600 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=C de anel aromático; e a banda em torno de 1590–1517 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=C de anel aromático, deformação N-H de aminoácidos e estiramento C=N (Stevenson, 1994; Araújo et al., 2002).

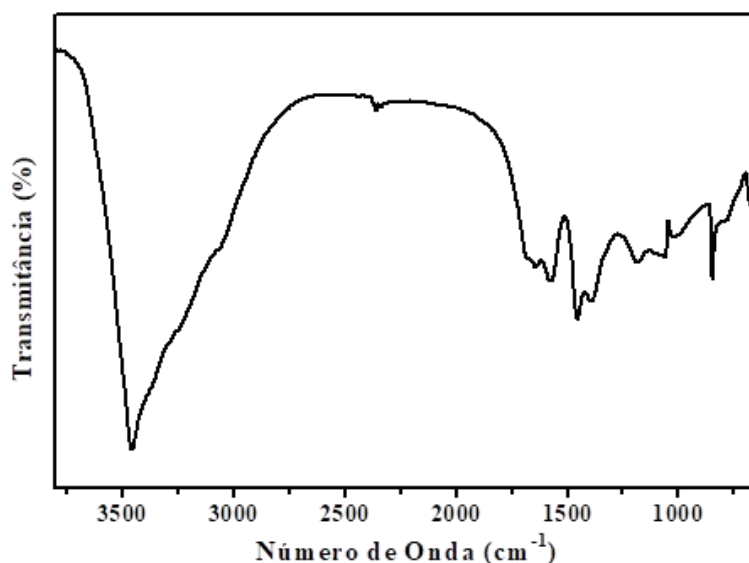


Figura 2. Espectro FTIR das substâncias húmicas aquáticas (SHA) de amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana, extraída com resina XAD 8.

A banda em torno de 1450 cm^{-1} corresponde à deformação CH de alifáticos ($-\text{CH}_2$; $-\text{CH}_3$) e a banda em torno de 1400–1370 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação O-H, deformação C-H ($-\text{CH}_2$; $-\text{CH}_3$) e ao estiramento simétrico do COO^- . E por fim, a banda em 1170–950 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e/ou carboidratos e a banda em $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às deformações fora do plano de CH de aromáticos (Rosa et al., 2000).

Determinação da Capacidade de Complexação (CC) das Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) e Íons Metálicos Adicionados (Cu, Mn, Ni, Pb e Zn)

A capacidade de complexação (CC) de SHA é um importante parâmetro de qualidade ambiental, pois permite estimar a quantidade máxima que as SHA podem complexar de um determinado metal. A figura 3 exemplifica uma curva típica de titulação de solução de SHA por íons Cu(II). A CC foi obtida pelo gráfico de metal livre (mmol L^{-1}) versus logaritmo da concentração de metal total adicionado (mmol L^{-1}).

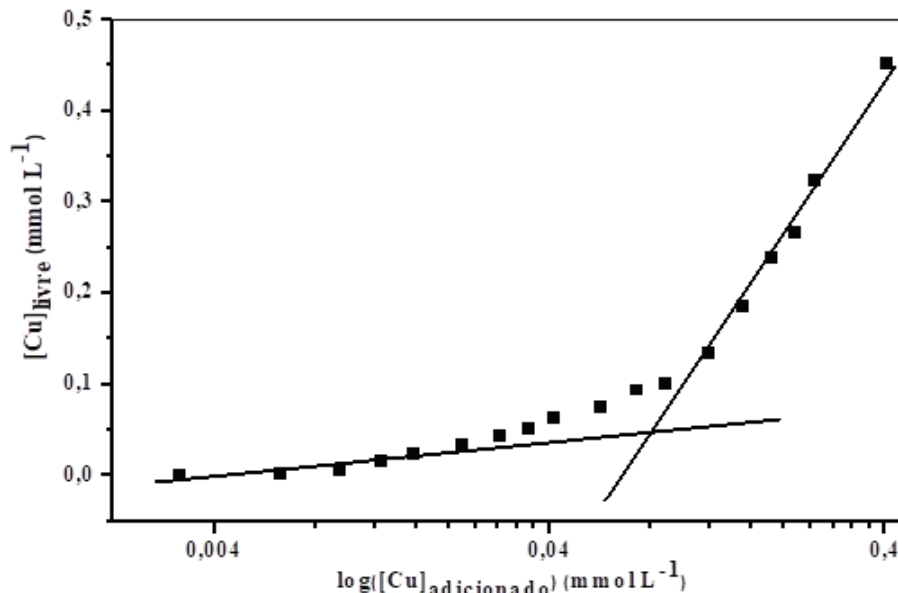


Figura 3. Capacidade de complexação das substâncias húmicas aquáticas originalmente presentes na matéria orgânica das amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana, utilizando a técnica de ultra-filtração com fluxo tangencial. Condições: 250,0 mL de água *in natura* filtrada em membrana de 0,45 μm , a 25 °C e pH 5,0.

A figura 3 apresenta uma mudança da inclinação na porção final. A CC foi obtida pela interseção das tangentes das duas porções lineares do gráfico, as quais correspondem ao aparecimento dos íons metálicos livres (Tuschall e Brezonik, 1983; Morrison e Florence, 1989). A capacidade de complexação de SHA por íons metálicos é convencionalmente expressa em mmol metal g^{-1} do COD. Os resultados apresentados na tabela 5 representam os valores da CC das SHA pelos íons metálicos Pb, Cu, Ni, Mn e Zn.

Tabela 5. Capacidade de complexação das substâncias húmicas aquáticas originalmente presentes na matéria orgânica das amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana.

Metal	Capacidade de Complexão (mmol metal g^{-1} COD)	
	Este trabalho	Botero et al. (2010)
Pb(II)	4,54	8,33
Cu(II)	7,94	13,75
Ni(II)	15,79	4,58
Mn(II)	20,46	4,52
Zn(II)	15,66	2,10

De acordo com a tabela 5, é possível observar que a CC das SHA pelos íons Pb(II) e Cu(II) apresentaram valores mais baixos quando comparados com os encontrados por Botero et al. (2010). No entanto, a CC das SHA pelos íons Ni(II), Mn(II) e Zn(II) apresentou valores superiores aos encontrados na literatura. A capacidade de complexação das SHA pelos íons metálicos estabeleceu a seguinte ordem decrescente: $\text{Mn(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Zn(II)} \gg \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)}$. Logo, quanto mais elevada for a capacidade de complexação das SHA por um determinado metal, maior será a tendência desse metal formar complexos estáveis com as substâncias húmicas aquáticas (SHA-M).

Esse comportamento na CC pode estar relacionado com as propriedades de ácidos e bases duros e macios, pois, segundo Pearson (1963), ácidos duros ligam-se a bases duras e ácidos macios ligam-se a bases macias. Dessa forma, como as SHA apresentam alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, os quais atuam como agentes complexantes, elas podem ser classificadas como base dura, enquanto que o Mn(II) é considerado um ácido duro e o Ni(II), Zn(II), Cu(II) e Pb(II) são considerados ácidos intermediários (Pearson, 1963; Cunha et al., 2015). Assim, diante das características apresentadas para as SHA e para os íons metálicos, é possível formular uma teoria acerca da ordem dos valores de CC encontrados para os íons metálicos estudados, pois, como observado, o valor de CC foi maior para a remoção do Mn(II). Isto é, as SHA tendem a formar complexos SHA-Mn(II) mais estáveis em comparação com as demais espécies, pois elas e o Mn(II) são base e ácido duros, respectivamente.

Já para os íons metálicos considerados ácidos intermediários, sobretudo para o Ni(II), Zn(II) e Pb(II), é possível sugerir que a ordem dos valores de CC encontrados foi governada pelo raio iônico desses íons, ou seja, aquele que tem maior raio iônico tende a ocupar maior volume entre os grupos funcionais das SHA. Assim, tendem a formar complexos menos estáveis com as SHA. Dessa maneira, a tendência de valores de CC encontradas para esses três íons metálicos deve-se ao fato do Ni(II) ter um menor raio iônico que o Zn(II), o qual, por sua vez, tem menor valor que o Pb(II). Entretanto, o Cu(II) foi o único íon metálico que não seguiu essa tendência, pois tem menor raio iônico do que Zn(II), porém apresentou menor valor de CC.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que as concentrações da maioria dos metais totais analisados nas amostras de água coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana estão abaixo dos valores legislados pela Resolução CONAMA N° 357 e pela Portaria do Ministério da Saúde, exceto para o metal Pb, que apresentou concentração maior que o permitido. O método de extração das SHA com resina XAD 8 mostrou-se eficiente, conforme comprovado pelas técnicas de caracterização utilizadas, pois as SHA apresentaram um comportamento térmico, composição química e bandas de absorção característicos de substâncias húmicas aquáticas.

Os ensaios de CC mostraram que a natureza heterogênea das SHA contribuiu significativamente para a complexação dos íons metálicos estudados, sugerindo que os complexos SHA-M formados apresentam boa estabilidade e certa seletividade frente às espécies metálicas testadas, sendo que os valores da CC das SHA pelos íons metálicos estabeleceu a seguinte ordem decrescente: Mn(II) > Ni(II) > Zn(II) >> Cu(II) > Pb(II).

Finalmente, a distribuição de metais totais em águas naturais possibilita um melhor entendimento dos fenômenos de transporte, acúmulo e biodisponibilidade das várias espécies metálicas no ambiente aquático, fazendo-se necessário um estudo de monitoramento por um período mais longo e com maior área de estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico–CNPq (processos 109331/2009–5 e 109631/2010–2) pelo apoio financeiro e à concessão de bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- ABBT-BRAUN, G.; FRIMMEL, F. H.; SCHULTEN, H. R. 1989. Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. **Water Research**, **23**(12):1579-1591.
- AIKEN, G. R. 1985. **In humic substances in soil, sediment and water**. Geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, 363p.
- ALMEIDA, R. N. H. M. et al. 2003. Extração de matéria orgânica aquática por abaixamento de temperatura: Uma metodologia alternativa para manter a identidade da amostra. **Química Nova**, **26**(2):208-212.
- ARAÚJO, A. B. et al. 2002. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química Nova**, **25**(6B):1103-1107.
- ASTER, B.; VON BOHLEN, A.; BURBA, P. 1997. Determination of metals and their species in aquatic humic substances by using total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, **52**(7):1009-1018.
- BEZERRA, M. de F. de A. et al. 2008. Mixobiota do Parque Nacional Serra de Itabaiana, SE, Brasil: Physarales. **Acta Botanica Brasilica**, **22**(4):1044-1056.
- BOTERO, W. G. et al. 2010. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **Journal of Hazardous Materials**, **177**(1-3):307-311.
- BRASIL. 2011. Portaria MS Nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, art. 87 da Constituição, Ministério da Saúde: controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano, 2011. Disponível em: <<http://www.acquasolo.com.br/upload/Portaria%20MS%202914%20de%2012%20122011.pdf>>. Acesso em: 8 ago. 2015.
- BURBA, P. et al. 1998. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration. **Talanta**, **45**(5):977-988.
- BURBA, P. et al. 2000. Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron(III)-loaded ion exchangers. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **368**(7):689-696.
- BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. 2001. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, **371**(5):660-669.
- BURLAKOV, J. et al. 2013. The Impact of Humic Substances as Remediation Agents to the Speciation Forms of Metals in Soil. **APCBEE Procedia**, **5**:192-196.
- CALACE, N. et al. 2006. Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice. **Water Research**, **40**:1109-1118.
- COCOZZA, C. et al. 2003. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. **Organic Geochemistry**, **34**: 49-60.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, DOU 18.03.2005. Disponível em: <<http://www.rj.gov.br/web/seobras/exibeconteudo?article-id=200367>>. Acesso em: 8 ago. 2015.

- COSTA, J. A. S. et al. 2017. Photoluminescent properties of the europium and terbium complexes covalently bonded to functionalized mesoporous material PABA-MCM-41. **Journal of Luminescence**, **192**:1149-1156.
- COSTA, J. A. S.; PARANHOS, C. M. 2018. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, **192**:688-697.
- CRUZ, D. R. S. et al. 2017. Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. **Journal of Hazardous Materials**, **334**:76-85.
- CUNHA, G. C. et al. 2015. Effect of the competition of Cu(II) and Ni(II) on the kinetic and thermodynamic stabilities of Cr(III)-organic ligand complexes using competitive ligand exchange (EDTA). **Journal of Environmental Management**, **154**:259-265.
- CUNHA, G. C.; ROMÃO, L. P. C.; MACEDO, Z. S. 2014. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Powder Technology**, **254**:344-351.
- DÄNICKE, S. et al. 2012. Systemic and local effects of the Fusariumtoxin deoxynivalenol (DON) are not alleviated by dietary supplementation of humic substances (HS). **Food and Chemical Toxicology**, **50**(3-4):979-988.
- DOS SANTOS, A. et al. 2007. Interaction between Humic Substances and Metallic Ions: a Selectivity Study of Humic Substances and their Possible Therapeutic Application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, **18**(4):824-830.
- ESTEVES, V. I.; DUARTE, A. C. 1999. Thermogravimetric properties of aquatic humic Substances. **Marine Chemistry**, **63**:225-233.
- JUNIOR, É. S. et al. 2001. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, **24**(3):339-344.
- LEENHEER, J. A. 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. **Acta Amazonica**, **10**(3):513-526.
- LEINWEBER, P.; SHULTEN, H.-R. 1992. Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter. **Thermochimica Acta**, **200**:151-167.
- LIANG, Z.; LIU, J.-X.; LI, J. 2009. Decomposition and mineralization of aquatic humic substances (AHS) in treating landfill leachate using the Anammox process. **Chemosphere**, **74**(10):1315-1320.
- LU, X. Q.; HANNA, J. V.; JOHNSON, W. D. 2001. Evidence of chemical pathways of humification: a study of aquatic humic substances heated at various temperatures. **Chemical Geology**, **177**(3-4):249-264.
- LÜRLING, M.; WAAJEN, G.; OOSTERHOUT, F. V. 2014. Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication. **Water Research**, **54**:78-88.
- MALCOLM, R.; THURMAN, E. M. 1995. **In Aquatic and terrestrial humic materials**. Christman, R. F.; Gjessing, E. T.; Eds.; An Arbor Science; An Arbor, p. 1-24.
- MORRISON, G. M. P.; FLORENCE, T. M. 1989. Electrochemical speciation analysis of metals at membrane-coated electrodes. **Electroanalysis**, **1**(6):485-491.
- NIFANT'EVA, T. I. et al. 1999. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. **Talanta**, **48**(2):257-267.
- PEARSON, R. G. 1963. Physical and Inorganic Chemistry. **Journal of The American Chemical Society**, **85**(22):3533-3539.
- ROCHA, J. C. et al. 2000. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro)-A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, **53**(3):551-559.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. 2003. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: UNESP, 120p.

- RODRÍGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. 2014. A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part I: Structural characterization of humic substances. **Science of The Total Environment**, **476-477**:718-730.
- ROGER, G. M. et al. 2013. Effect of ionic condensation and interactions between humic substances on their mobility: An experimental and simulation study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, **436**:408-416.
- ROMÃO, L. P. C. et al. 2003. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, **375**:1097-1100.
- ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. 2000. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, **23**(4):472-476.
- SAMIOS, S. et al. 2007. Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds. **Desalination**, **210**(1-3):125-137.
- SANTOS, A. C. et al. 2011. Characterization of Interactions between Natural Organic Matter and Metals by Tangential-Flow Ultrafiltration and ICP OES. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, **22**(1):98-103.
- SANTOS, A. M. P. et al. 2018. The stability and mechanism of cerium complexation with humic substances from poultry manure – A combined experimental/theoretical approach. **Journal of Molecular Structure**. No Prelo.
- SANTOS, J. M. et al. 2015. Caracterização Geoquímica Orgânica e Inorgânica de Sedimentos de Manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe. **Revista Virtual de Química**, **7**(6):2139-2153.
- SCAPINIA, M. DEL C. et al. 2013. F. Determination of the molar mass of the humic substances of the Chubut River (Argentina) by electrospray ionization mass spectrometry. **Microchemical Journal**, **110**:530-532.
- SENESI, N.; MIANO, T. M. 1994. **Humic substances in the global environment and applications on human health**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 1368p.
- SERUDO, R. L. et al. 2007. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, **138**(3-4):229-236.
- SLOBODA, E. et al. 2009. Influência das características das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com o cloreto férrico. **Química Nova**, **32**(4):976-982.
- STANDLEY, L. J.; KAPLAN, L. A. 1998. Isolation and analysis of lignin-derived phenols in aquatic humic substances: improvements on the procedures. **Organic Geochemistry**, **28**(11):689-697.
- STEVENSON, F. J. 1994. **Húmus chemistry: Genesis, composition and reaction**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 512p.
- TAN, K. H. 2003. **Humic matter in soil and the environment: Principles and controversies**. New York, USA: Marcel Dekker, 408p.
- TELES, H. F. 2013. Avaliação Ambiental dos Recursos Hídricos no Parque Nacional Serra de Itabaiana-Sergipe. **Scientia Plena**, **9**(5):1-14.
- THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. 1981. Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances. **Environmental Science & Technology**, **15**(4):463-466.
- TUSCHALL, J. J. R.; BREZONIK, P. L. 1983. Application of continuous-flow ultrafiltration and competing ligand/differential spectrophotometry for measurement of heavy metal complexation by dissolved organic matter. **Analytica Chimica Acta**, **149**:47-58.
- WATANABE, C. H. et al. 2017. Toxicity assessment of arsenic and cobalt in the presence of aquatic humic substances of different molecular sizes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **139**:1-8.
- ZHANG, Y. et al. 2011. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments:

The Qinglan area of Hainan Island, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, **93**:220-227.

ZHOU, Q.; CABANISS, S. E.; MAURICE, P. A. 2000. Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. **Water Research**, **34**(14):3505-3514.

ZHOU, Y. et al. 2014. Comparative study on the adsorption interactions of humic acid onto natural magnetite, hematite and quartz: Effect of initial HA concentration. **Powder Technology**, **251**:1-8.