

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS EXTRAÍDAS DOS RIOS ITAPANHAÚ E RIBEIRA DE IGUAPE

Danielle Goveia e Julio Cesar Rocha

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Francisco Degni, s/n, 14800-900 Araraquara - SP, Brasil

Luciana Camargo de Oliveira

Universidade Federal de São Carlos – Campus de Sorocaba, Rod. SP 264, km 110, 18052-780 Sorocaba - SP, Brasil

Leandro Cardoso de Moraes, Valquiria de Campos, Leonardo Fernandes Fraceto e André Henrique Rosa*

Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Estadual Paulista, Av. 3 de Março, 511, 18087-180 Sorocaba - SP, Brasil

Recebido em 28/3/10; aceito em 7/12/10; publicado na web em 25/3/11

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AQUATIC HUMIC SUBSTANCE EXTRACTED FROM ITAPANHAÚ AND RIBEIRA DE IGUAPE RIVERS. The knowledge of the structure characteristic of the Organic Matter is important for the understanding of the natural process. In this context aquatic humic substances (principal fraction) were isolated from water sample collected from the two distinct rivers, using procedure recommended for International Humic Substances Society and characterized by elemental analysis, electron paramagnetic resonance and nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR). The results were interpreted using principal component analysis (PCA) and the statistical analyses showed different in the structural characteristics of the aquatic humic substances studied.

Keywords: aquatic humic substances; structural characterization; principal component analysis.

INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) representam a principal forma de matéria orgânica (MO) distribuída no planeta Terra. A quantidade de carbono presente na Terra na forma de SH (60×10^{11} t) excede àquela presente em organismos vivos (7×10^{11} t).¹ Sua estrutura e comportamento químico têm sido objeto de estudo nos últimos anos.^{2,3}

As SH possuem diferentes grupos funcionais presentes em sua estrutura, inclusive grupos oxigenados como, por exemplo, alcoólicos, fenólicos, carbonílicos e carboxílicos, podendo interagir com substâncias orgânicas e/ou inorgânicas.⁴ Assim, as características estruturais das SH influenciam no comportamento de várias espécies no ambiente, incluindo os metais.⁵

Os metais pertencem a uma classe interessante de espécies a serem estudadas, pois não são degradados e possuem ampla aplicabilidade em diferentes setores. Uma vez no ambiente, o transporte, armazenamento e ação de metais dependem principalmente da estabilidade do complexo metal-SH.⁶

As diversidades no ambiente de formação e nos compostos de origem fazem as SH apresentarem diferenças peculiares. A natureza da água (rios, lagos ou mar) e a estação do ano são fatores determinantes nos processos de formação e de humificação das substâncias húmicas aquáticas (SHA).⁷ Assim, estudos que verificam a influência de fatores sazonais na formação de SH são relevantes para serem utilizadas em várias investigações, incluindo trabalhos de modelagem matemática para monitoramento ambiental, uma vez que as SH são os principais complexantes orgânicos naturais presentes nos diferentes sistemas e influenciam diretamente no comportamento de diversas espécies no ambiente.

Iguape é parte do Complexo Estuarino-Lagunar do Mar Pequeno, também conhecido como Lagamar. Neste complexo se pratica intensa atividade pesqueira, principalmente artesanal, que envolve mais de

três mil pescadores, oriundos dos municípios de Iguape, Cananéia e Ilha Comprida. Metais decorrentes do passivo ambiental das empresas mineradoras que atuaram nesta região no passado, ainda podem estar presentes em alguns trechos de rios.

Bertioga apresenta 85% da sua área de preservação ambiental permanente, em longas áreas de Mata Atlântica. O Rio Itapanhaú, importante por ajudar a formar os cerca de 30 km do canal da Bertioga, conhecido pela sua piscosidade na pesca do robalo, pescada e outros peixes esportivos, atrai muitos pescadores em torno de suas margens. O Rio Itapanhaú drena uma área de 363 km² e tem como afluentes principais os rios Jaguareguava, da Praia e Itatinga, desaguando no Canal de Bertioga. Além da pesca que exerce papel fundamental no desenvolvimento econômico das comunidades locais, o turismo e a agricultura também são atividades econômicas destas regiões litorâneas.⁸ São caracterizadas por um clima temperado tropical, índices pluviométricos de 2.692 mm ano⁻¹, umidade 81,2% e tempo de exposição ao sol de 152,5 h por mês em Janeiro e 96,8 h por mês em Julho.

Neste trabalho compararam-se as características estruturais das SHA extraídas de dois rios diferentes e verificou-se variações nas suas estruturas e, conseqüentemente, nas interações com espécies metálicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta de amostras

Foram feitas coletas de amostras de água, em afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape em períodos alternados. No Rio Itapanhaú, as coletas foram feitas nos meses de outubro e fevereiro e denominadas ITAP-01 e ITAP-02, respectivamente. No Rio Ribeira de Iguape, as coletas foram feitas nos meses de outubro e abril e denominadas RI-01 e RI-02, respectivamente.

O Rio Itapanhaú localiza-se no Parque Estadual da Serra do

*e-mail: ahrosa@sorocaba.unesp.br

Mar, situando-se na 7ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHIs) - Baixada Santista, município de Bertioga-SP. Já o Rio Ribeira de Iguape localiza-se próximo à Estação Ecológica da Jureia, situando-se na 11ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - Ribeira do Iguape-litoral Sul, município de Iguape-SP. As coordenadas geográficas dos pontos onde foram feitas as coletas são: latitude 23°50'23" e longitude 46°08'21" para o Rio Itapanhaú e latitude 24°41'59" e longitude 47°33'05" para o Rio Ribeira de Iguape.

Caracterizações preliminares das amostras de água

Os parâmetros pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido foram determinados diretamente nos mananciais, utilizando medidores portáteis após a devida calibração: pHmetro WTW pH 315i, condutivímetro WTW LF 330 com célula de condutividade TetraCon® 325 e oxímetro WTW Oxi 315i com sensor CelloX 325. Medidas de absorvância foram feitas em espectrofotômetro para leituras nas regiões do UV-Vis., Femto Mod. 700Plus.

Coleta e preservação das amostras

Coletaram-se aproximadamente 100 L de amostra de água na profundidade de 0 a 1,0 m da superfície do manancial. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em galões de polietileno, acidificadas com ácido clorídrico 6,0 mol L⁻¹, até pH menor que 2,0 e transportadas para o laboratório em temperatura ambiente.

Determinação de metais

A digestão das amostras de água foi feita de acordo com método 3005A da *Environmental Protection Agency*.⁹

As determinações dos metais foram feitas por espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (Varian, AA240FS) e forno de grafite (Varian, AA240Z), dependendo da concentração original do elemento e seguindo as recomendações do fabricante.

Extração das substâncias húmicas aquáticas

As SHA foram extraídas por cromatografia adsorviva em coluna, procedimento proposto por Thurman e Malcolm e descrito pela *International Humic Substances Society*.¹⁰

Determinação de carbono orgânico

As determinações do conteúdo de carbono orgânico total (COT) nas SHA foram feitas por combustão catalítica em corrente de oxigênio e subsequente detecção IR por analisador Shimadzu TOC-500 com limite de detecção de (3 s) 0,1 mg L⁻¹ COT.

Determinação da composição elementar

As composições elementares das amostras de SHA foram determinadas a partir da quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, utilizando-se analisador elementar Thermo Finigan Flash EA1112.

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

Espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos, na Embrapa – Instrumentação Agrícola CNPDIA em São Carlos-SP, a partir de amostras secas de SHA, utilizando espectrômetro Bruker EMX operando na banda X (~9 GHz), a temperatura ambiente. Utilizou-se potência de micro-ondas de 0,2 mw, amplitude de modulação

de 1 Gauss e frequência de modulação de 100 kHz. Radicais livres do tipo semiquinona foram detectados e quantificados utilizando-se a aproximação $I \propto (\Delta H)^2$, onde I é a intensidade do sinal e ΔH é a largura de linha do sinal tomada pico a pico.¹¹

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear ¹³C

Os experimentos de RMN ¹³C com polarização cruzada (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) com amplitude variável (VA) foram feitos no Instituto de Química da UNESP-Araraquara, em um espectrômetro Varian (modelo Unity Inova 400). As amostras foram acondicionadas em um rotor cilíndrico de zircônia com 5 mm de diâmetro, girando a 6 kHz em uma sonda Doty Supersonic para amostras no estado sólido. Os espectros de RMN ¹³C VACP/MAS foram obtidos nas seguintes condições experimentais: frequência de ressonância de 100,6 MHz para ¹³C, banda espectral para polarização cruzada de 20 kHz, pulso de preparação do próton de 3,8 μs, tempo de contato de 1 ms, tempo de aquisição de 12,8 ms e tempo de espera para relaxação de 500 ms. Os valores de deslocamento químico foram referenciados ao hexametil benzeno (HMB), o qual possui linha bem definida em 17,2 ppm.

Análise estatística multivariada

Os métodos estatísticos de análise exploratória, análise de componente principal (ACP), foram utilizados, com prévia normalização dos dados, para interpretação dos dados experimentais gerados a partir das diferentes determinações utilizando o software Statistica 6.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As coletas das amostras de água foram feitas em dois diferentes rios com elevadas concentrações de MO, para comparar as características estruturais das substâncias húmicas extraídas de diferentes rios, verificando a influência local nas características estruturais das SHA.

Comparando-se os parâmetros pH, condutividade, oxigênio dissolvido e COT (Tabela 1) verificam-se algumas variações em função da época de amostragem para as amostras analisadas. Observa-se para o Rio Ribeira de Iguape menores valores de pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido, no período de outubro em relação a abril. Provavelmente este comportamento deve estar relacionado à menor ocorrência de chuva no período, verificado pela alteração da vazão dos rios. De acordo com os relatórios de qualidade das águas anuais apresentados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB)¹² a vazão dos rios da 7ª UGRHI foi maior em abril/05 (14,0 m³ s⁻¹) do que em outubro (8,0 m³ s⁻¹). Para os rios da 11ª UGRHI, os relatórios de qualidade das águas anuais apresentaram o mesmo comportamento, a vazão esteve muito maior em fevereiro/06 (587,0 m³ s⁻¹) do que em outubro/04 (4,93 m³ s⁻¹), porém os valores dos parâmetros analisados não apresentaram comportamento semelhante. Neste caso, como a vazão é muito maior ocorre a suspensão do material acumulado no fundo do rio aumentando a concentração de COT, apresentando menores valores de pH e oxigênio dissolvido, os quais se associam diretamente à presença de matéria orgânica aquática.

Os elevados valores obtidos para condutividade nas amostras RI-01 e RI-02 estão associados à presença de sais oriundos da água do mar, recebida pelo Rio Ribeira de Iguape durante a cheia das marés. Já os baixos valores de condutividade observados para as amostras de água do Rio Itapanhaú mostram pouca influência da salinidade marinha neste manancial.

Observa-se também pela Tabela 1 que o rio Ribeira de Iguape apresenta elevada e, praticamente, constante concentração de COT no período estudado. Os valores para este parâmetro estão bem acima

Tabela 1. Caracterizações preliminares das amostras de água coletadas nos afluentes dos rios Itapanhaú em outubro/2004 (ITAP-01) e em fevereiro/2006 (ITAP-02) e Ribeira do Iguape em abril/2005 (RI-02) e outubro/2005 (RI-01)

| Parâmetros analisados | Amostras de água | | | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | Itapanhaú | | Ribeira de Iguape | |
| | ITAP-01 ¹³ | ITAP-02 ¹⁴ | RI-01 | RI-02 ¹⁵ |
| pH | 5,2 | 4,4 | 4,0 | 5,8 |
| Temperatura (°C) | 22,2 | 23,0 | 19,6 | 21,0 |
| Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$) | 73,2 | 39,0 | 169,0 | 303,0 |
| Oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) | 3,7 | 2,2 | 3,1 | 5,1 |
| Carbono orgânico total (mg L^{-1}) | 12,3 | 15,3 | 38,5 | 37,8 |
| Absorbância a 436 nm (A) | $6,9 \times 10^{-2}$ | $8,5 \times 10^{-2}$ | $2,3 \times 10^{-1}$ | $2,2 \times 10^{-1}$ |
| Absortividade molar estimada pela Lei de Beer (A L/cm mol) | 67,0 | 66,7 | 70,5 | 71,4 |

dos valores encontrados em outros mananciais que reconhecidamente possuem elevada concentração de COT, por exemplo, o Rio Negro-AM (em média cerca de 15 mg L^{-1}). Os resultados determinados para ambos mananciais estudados em duas épocas de amostragens corroboram as observações de Thurman,⁷ de que a distribuição de carbono orgânico varia de 5 a 60 mg L^{-1} em águas naturais, sendo dependente das condições locais.

A concentração de metais em um manancial sem interferência antrópica depende do teor destes na rocha/solo de origem e do grau de intemperização que este material sofreu. Quando os valores encontrados estão acima desse *background*, considera-se que houve a influência de atividades antrópicas por meio do transporte de metais para o manancial, contribuindo para a elevação de suas concentrações. Os metais podem se encontrar na forma solúvel, insolúvel, adsorvida em materiais em suspensão ou complexada com a matéria orgânica aquática natural. A Tabela 2 apresenta os teores de metais determinados para os afluentes dos Rios Ribeira de Iguape e Itapanhaú.

Os teores de metais determinados estão dentro do intervalo obtido para mananciais com águas ricas em hidrocolóides húmicos, apresentando Fe e Mn como macroconstituintes e Cu, Pb e Ni como microconstituintes (Tabela 2).

Caracterização estrutural das substâncias húmicas aquáticas extraídas

Determinação da composição elementar, razões atômicas C/H, C/N, C/O e concentrações de radicais livres do tipo semiquinona

Uma das principais informações a respeito das SHA é a medida

do grau de humificação, o qual está associado à estabilidade e complexidade das moléculas das SHA. O processo de decomposição da matéria orgânica ocorre pela ação de enzimas específicas e, de acordo com Minderman e Rosa,^{20,21} tem a seguinte ordem crescente de dificuldade de decomposição: açúcares, hemicelulose, celulose, lignina, graxas e fenóis. A decomposição da MO presente no ambiente tende a levar à formação de estruturas fenólicas derivadas de lignina, devido ao fato destas serem mais difíceis de sofrer degradação do que açúcares e proteínas. Assim, as razões atômicas C/H, C/N e C/O têm sido utilizadas como indicadores da aromaticidade e grau de decomposição. De acordo com Stevenson, elevados valores de razões atômicas C/H, C/O e C/N estão associados ao maior grau de humificação, devido à diminuição da acidez e teores de carboidratos e aminoácidos/proteínas.²² Altos valores de C/N também podem indicar grande quantidade de material original lignocelulósico em detrimento de material proteico.

A Tabela 3 apresenta dados da literatura e resultados de composição elementar das amostras em estudo. Comparando-se os dados da composição elementar das SHA extraídas de amostras de água em estudo, observa-se que não há grande variação nos valores percentuais de C, H, N e O e os valores encontrados estão próximos aos encontrados na literatura.²³ Quando se analisam as correspondentes razões atômicas C/H e C/O, também se verifica similaridade entre os valores, indicando que as amostras de SH extraídas de água do Rio Ribeira de Iguape possuem uma característica levemente mais aromática que as SH extraídas de água do Rio Itapanhaú. Analisando-se os valores das razões atômicas C/O observa-se uma proporção muito semelhante na distribuição de grupos oxigenados nas estruturas das

Tabela 2. Comparação de dados da literatura com os teores de metal total das amostras de água coletadas nos afluentes dos Rios Itapanhaú, em outubro/2004(ITAP-01) e em fevereiro/2006 (ITAP-02), e Ribeira do Iguape, em abril/2005 (RI-02) e outubro/2005 (RI-01)

| Amostras | Metal ($\mu\text{g L}^{-1}$) | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------|------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| | Fe | Mn | Cu | Pb | Ni |
| ITAP-01 ¹³ | $880,0 \pm 2,6$ | $428,0 \pm 2,8$ | $3,5 \pm 0,1$ | $2,7 \pm 0,2$ | $7,7 \pm 1,0$ |
| ITAP-02 ¹⁴ | $909,0 \pm 0,4$ | $250,1 \pm 0,6$ | $0,83 \pm 0,1$ | $7,3 \pm 0,5$ | $30,8 \pm 0,7$ |
| RI-01 | $1087,5 \pm 0,2$ | $430,1 \pm 2,2$ | $0,9 \pm 0,1$ | $7,7 \pm 0,5$ | $35,0 \pm 0,7$ |
| RI-02 ¹⁵ | $1455,0 \pm 5,8$ | $50,6 \pm 0,3$ | $3,2 \pm 0,1$ | $1,3 \pm 0,2$ | $6,8 \pm 0,6$ |
| Itapanhaú (1999) ¹⁶ | nd | $18,7 \pm 0,11$ | $79,9 \pm 0,59$ | $\leq 0,25$ | $11,6 \pm 0,08$ |
| Rio Negro ¹⁶ | nd | 49 | 7,3 | nd | 28 |
| Ribeirão Cambé (PR) ¹⁷ | 2733 | $364,7 \pm 31,9$ | 1,56 | $2,2 \pm 0,9$ | $27,1 \pm 18,7$ |
| Danúbio (Alemanha) ¹⁸ | nd | nd | $1,4 \pm 0,22$ | nd | $2,6 \pm 0,10$ |
| Hohlohsee (Alemanha) ¹⁹ | 1835 | 76,6 | 9,7 | nd | 11,3 |

nd = não determinado.

Tabela 3. Comparação entre dados da literatura e resultados de composição elementar (C, H, N, O e S) livre de cinzas, razões atômicas C/H, C/O, C/N e radicais livres do tipo semiquinona de substâncias húmicas aquáticas extraídas de amostras de água coletadas nos afluentes dos Rios Itapanhaú, em outubro/2004 (ITAP-01) e em fevereiro/2006 (ITAP-02) e Ribeira do Iguape, em abril/2005 (RI-02) e outubro/2005 (RI-01)

| Parâmetros | Amostras de água | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------|-------|-------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | ITAP-01 | ITAP-02 | RI-01 | RI-02 | Itapanhaú ²³ | Itapitanguí ²³ | Rio Negro ^{6,23} |
| C (%) | 46,1 | 42,6 | 44,5 | 43,3 | 44,3 | 43,4 | 49,2 |
| H (%) | 4,6 | 4,2 | 4,5 | 3,8 | 5,2 | 5,7 | 4,5 |
| N (%) | 1,0 | 1,4 | 0,8 | 1,9 | 1,4 | 1,0 | 3,1 |
| O (%) | 48,3 | 51,8 | 50,2 | 51,0 | 49,1 | 49,9 | 43,2 |
| S (%) | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD |
| Razão atômica C/H | 0,84 | 0,84 | 0,97 | 0,95 | 0,71 | 0,63 | 0,91 |
| Razão atômica C/O | 1,3 | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,5 |
| Razão atômica C/N | 54,1 | 35,5 | 72,7 | 26,5 | 37,0 | 51,4 | 18,6 |
| Radicais livres do tipo semiquinona (spins (g C) ⁻¹)×10 ¹⁷ | 5,0 | 3,6 | 8,8 | 6,6 | nd | nd | 0,5-2,8 |

LD = limite de detecção da técnica utilizada; nd = não determinado.

SH estudadas. A partir dos valores de carbono e nitrogênio e cálculo das razões atômicas C/N verificam-se diferenças significativas entre os valores encontrados para as SH estudadas em função das duas épocas de amostragem. Essas diferenças provavelmente estão associadas às variações nas condições ambientais ocorridas ao longo do ano nos dois sítios estudados, tais como temperatura, processo de desfolhação e índice de pluviosidade. Estes fatores influenciam diretamente no processo de geração e decomposição da matéria orgânica, bem como em sua correspondente lixiviação para os corpos d'água. Estudos associados à identificação/quantificação da ciclagem do carbono orgânico para os mananciais estudados nos períodos de cheias e vazantes seriam interessantes e permitiriam mais precisamente o entendimento dos processos ecológicos envolvidos. Porém, o estudo com este enfoque não estaria dentro os objetivos do presente projeto e a verificação das variações das razões atômicas C/N das SH extraídas das amostras de água dos dois mananciais estudados é suficiente para indicar variações nas proporções de C e N, em função das duas épocas de amostragem consideradas.

A técnica de EPR possibilita determinar a concentração de radicais livres, podendo-se estimar o grau de humificação das SHA. Os resultados referentes à concentração de spins das SHA extraídas (Tabela 3) mostraram baixos valores em relação aos encontrados para SH presentes em solos (0,04 a $5,38 \times 10^{18}$ spins g⁻¹),³ devido provavelmente à dinâmica diferenciada nos processos de decomposição da MO em solos e águas naturais. Comparando os valores obtidos com amostras de SHA extraídas do médio Rio Negro-AM,⁶ observa-se

maior nível de humificação das amostras de SHA extraídas dos rios Ribeira de Iguape e Itapanhaú, as quais apresentaram $3,6 \times 10^{17}$ e $8,8 \times 10^{17}$ spins por grama de carbono, respectivamente, comparado a valores de $0,49 \times 10^{17}$ a $2,81 \times 10^{17}$ spins por grama de carbono determinados para a região do Médio Rio Negro-AM.

Ressonância magnética nuclear (¹³C)

As variações nos tipos de carbonos das amostras, observadas por meio da análise dos espectros de RMN ¹³C, mostram diferenças estruturais das SHA extraídas dos diferentes mananciais em estudo. Essas diferenças estão associadas ao processo de decomposição da MO original, o qual tende a levar às transformações que dependem do tipo de substrato original, da presença e características de micro-organismos, além de outros fatores ambientais, tais como intensidade de radiação solar, temperatura, oxigênio, pH etc.

Comparando-se os resultados apresentados na Tabela 4, verificam-se diferenças entre os tipos de carbono presentes nas SHA extraídas das amostras de água, coletadas nos mananciais estudados em dois diferentes períodos. Comparando-se as amostras verifica-se que ocorre uma variação, em função das épocas de coleta, principalmente na distribuição dos carbonos ligados a grupos éter/hidroxilas (65-110 ppm) e aromáticos (110-140 ppm). Também é observada na Tabela 4 uma variação menos significativa nos teores de carbonos de grupos fenólicos (140-160 ppm), carboxílicos/ésteres (160-190 ppm) e carbonílicos (190-220 ppm). Pelos resultados obtidos para as amostras coletadas no mesmo manancial em diferentes períodos,

Tabela 4. Análise semiquantitativa de carbono através da comparação da área da região do espectro de interesse em relação à área total do espectro nas amostras de substâncias húmicas aquáticas, extraídas de amostras de água coletadas nos afluentes dos Rios Itapanhaú, em outubro/2004 (ITAP-01) e em fevereiro/2006 (ITAP-02) e Ribeira do Iguape, em abril/2005 (RI-02) e outubro/2005 (RI-01)

| Amostras | Deslocamento químico (ppm) / Atribuições | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|
| | 0-65 / alifático | 65-110 / éter, hidroxila | 110-140 / aromático | 140-160 / fenólico | 160-190 / carboxílico, éster | 190-220 / carbonila |
| ITAP-01 ¹³ | 36,4 | 28,3 | 12,5 | 6,1 | 9,4 | 4,5 |
| ITAP-02 | 34,2 | 20,0 | 23,1 | 3,2 | 13,7 | 5,8 |
| RI-01 ¹³ | 32,4 | 28,3 | 12,6 | 6,9 | 10,3 | 5,9 |
| RI-02 | 31,9 | 16,6 | 22,8 | 5,3 | 13,4 | 9,9 |
| Itapitanguí ²³ | 25,0 | 15,2 | 33,6 | 4,8 | 18,5 | 2,9 |
| Rio Negro ²³ | 23,1 | 12,3 | 38,0 | 6,2 | 15,4 | 5,0 |

têm-se comportamentos semelhantes, isto é, comparando-se ITAP-01 com ITAP-02 e RI-01 com RI-02, observa-se aumento nos teores de carbonos aromáticos, carboxílicos e carbonílicos, em detrimento de carbonos ligados a grupos hidroxilas, fenólicos e alifáticos. Estes resultados são interessantes, pois mostram que as condições ambientais influenciam fortemente e de maneira semelhante nos diferentes mananciais estudados, na distribuição e quantidade de grupos funcionais presentes nas SHA.

As análises estatísticas mostraram correlação entre parâmetros relacionados ao grau de humificação das SH e características físico-químicas da água que são influenciadas pelos locais de amostragem e possivelmente pela época de coleta (Figura 1), corroborando com estudos realizados por Oliveira *et al.* e Rodriguez-Zuniga *et al.* que estudaram a influência da sazonalidade nas características estruturais das SHA coletadas em amostras de águas do Rio Negro-AM.^{24,25} Quanto maior o grau de humificação das SH, indicado pelos parâmetros concentração de spins, carbonos aromáticos carboxílicos e fenólicos, maior é o valor do pH, condutividade, oxigênio dissolvido e maior a concentração total de metais como Cu, Mn e Fe (Figura 1). Comparando-se a Figura 1 com a Figura 2 pode-se inferir que as amostras RI-01 e RI-02 possuem maior grau de humificação devido à influência de fatores tais como pH, condutividade e oxigênio dissolvido, indicando características diferenciadas entre essas amostras. A temperatura da água está diretamente relacionada às amostras menos

humificadas; e os metais Pb e Ni interagem mais com as amostras menos humificadas (ITAP-01 e ITAP-02).

CONCLUSÃO

Os resultados das análises estatísticas indicaram características estruturais distintas das amostras ITAP-01/RI-01 e ITAP-02/RI-02; as amostras foram agrupadas em função do local de amostragem (componente principal 1), podendo-se verificar a influência local na formação das substâncias húmicas aquáticas influenciando diretamente na sua capacidade complexante e na labilidade das espécies metálicas. Este é um aspecto que torna ainda mais relevante o desenvolvimento de metodologias que permitam não apenas a quantificação da concentração total e/ou de metais dissolvidos em sistemas aquáticos, mas, principalmente, de sua “real reatividade”/labilidade, em função do local e período de estudo.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O mapa com a indicação dos locais de coleta está disponível em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPq e FUNDUNESP pelo auxílio financeiro. À EMBRAPA-CNPDIA e IQ, Campus Araraquara, pelos espectros de ressonância paramagnética eletrônica e de RMN ¹³C.

REFERÊNCIAS

- Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Sargentini Jr, E. Em *Understanding and managing organic matter in soils, sediments and waters*; Swift, R. S.; Spark, K. M., eds.; International Humic Substances Society: St. Paul, 2001.
- Ritchie, J. D.; Perdue, M.; *Org. Geochem.* **2008**, *39*, 783; Rosa, A. H.; Oliveira, L. C. de; Bellin, I. C.; Rocha, J. C.; Romão, I. P. C.; Dias Filho, N.; *Thermochim. Acta* **2005**, *433*, 81; Conte, P.; Spaccini, R.; Chiarella, M.; Piccolo, A.; *Geoderma* **2003**, *117*, 243.
- Rosa, A. H.; Simões, M. L.; Oliveira, I. C.; Rocha, J. C.; Martin-Neto, I.; Milori, D. P. M. B.; *Geoderma* **2005**, *127*, 1.
- Murphy, E. M.; Zachara, J. M.; *Geoderma* **1995**, *67*, 103; Thorn, K. A.; Cox, L. G.; *Org. Geochem.* **2009**, *40*, 484; Chang Chien, S. W.; Wang, M. C.; Huang, C. C.; *Chemosphere* **2006**, *64*, 1353.
- Havelcová, M.; Mizera, J.; Sýkorová, I.; Pekar, M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 559; Warnken, K. W.; Davison, W.; Zhang H.; Galceran, J.; Puy J.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3179; Sun, W. L.; Ni, J. R.; Liu, T. T.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2006**, *6*, 219.
- Dias Filho, N. L.; do Carmo, D. R.; Rosa, A. H.; *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 733; Rosa, A. H.; Oliveira, L. C.; Bellin, I. C.; Rocha, J. C.; Dias Filho, N. L.; *Thermochim. Acta* **2005**, *433*, 77; Serudo, R. L.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; Paterlini, W. C.; Rosa, A. H.; Silva, H. C.; Botero, W. G.; *Geoderma* **2007**, *138*, 229.
- Thurman, E. M. Em *Soil, Sediment And Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*; Aiken, G. R.; Mcknight, D. M.; Wershaw, R. L.; Maccarthy, P., eds.; Wiley: New York, 1985.
- <http://www.socioambiental.org/inst/camp/ribeira/historia>, acessada em Novembro 2009 e Fevereiro 2011.
- <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3005a.pdf>, acessada em Julho 2009 e Fevereiro 2011.
- Thurman, E. M.; Malcolm, R. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1981**, *15*, 463.
- Martin-Neto, L.; Rossel, R.; Sposito, G.; *Geoderma* **1998**, *81*, 305.
- <http://www.cetesb.sp.gov.br/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>, acessada em Julho 2010 e Fevereiro 2011.

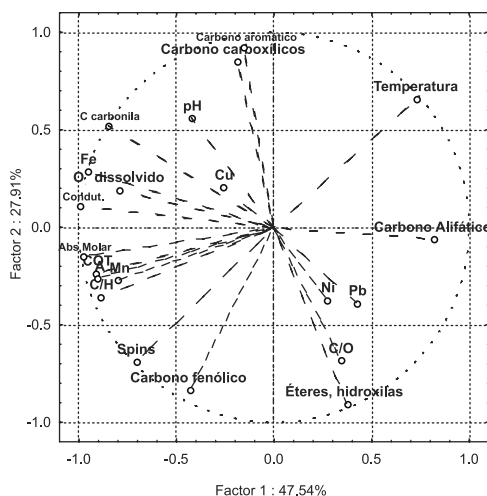


Figura 1. Pesos das variáveis nas componentes principais 1 e 2 obtidas nas determinações feitas nas amostras de água e de SHA

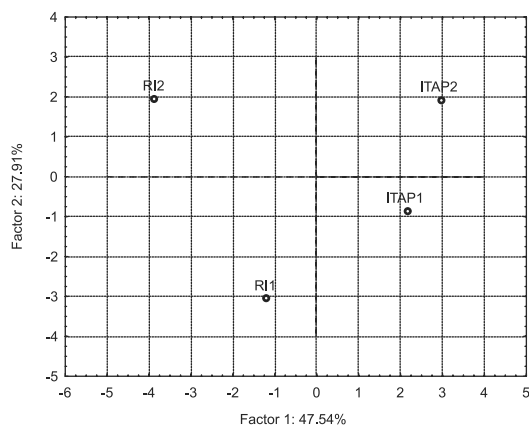


Figura 2. Escores dos fatores nas componentes principais 1 e 2 obtidas nas determinações feitas nas amostras de água e de SHA

13. Rosa, A. H.; Bellin, I. C.; Goveia, D.; Oliveira, L. C. de; Lourenço, R. W.; Dias Filho, N. L.; Burba, P.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *567*, 152.
14. Rosa, A. H.; Goveia, D.; Bellin, I. C.; Lessa, S. S.; Dias Filho, N. L.; Padilha, P. M.; *Anal. Bional. Chem.* **2006**, *386*, 2153.
15. Goveia, D.; Rosa, A. H.; Bellin, I. C.; Lobo, F. A.; Fraceto, L. F.; Roveda, J. A. F.; Romão, L. P. C.; Dias Filho, N. L.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, *390*, 1173.
16. Rocha, J. C.; Sargentini Jr., E.; Toscano, I. A. S.; Rosa, A. H.; Burba, P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 169.
17. Yabe, M. J. S.; Oliveira, E.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 551.
18. Rottman, L.; Heumann, K. G.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3709.
19. Aster, B.; Burba, P.; Broekaert, J. A. C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *354*, 722.
20. Minderman, G.; *J. Chem. Ecol.* **1960**, *56*, 360.
21. Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Furlan, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 472.
22. Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry*, 2nd ed., Wiley: New York, 1994.
23. Romão, L. P. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2001.
24. Oliveira, L. C.; Sargentini Jr., E.; Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Simões, M. L.; Martin-Neto, L.; Da Silva, W. T. L.; Serudo, R. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 860.
25. Rodríguez-Zúñiga, U. F.; Milori, D. M. B. P.; da Silva, W. T. L.; Martin Neto, L.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 1948.