

INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE SEDIMENTOS NA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PARA O SISTEMA AQUÁTICO**Wander Gustavo Botero^{a,*}, Shenia de Oliveira Souza^a, Oseas Silva Santos^a, Luciana Camargo de Oliveira^b e Cristine Bastos do Amarante^c**^aUniversidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, Av. Manoel Severino Barbosa, s/n, 57309-005 Arapiraca – AL, Brasil^bUniversidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, Rodovia João Leme dos Santos km 110, 18052-780 Sorocaba – SP, Brasil^cMuseu Paraense Emilio Goeldi, Coordenadoria de Ciências da Terra e Ecologia, Av. Perimetral, 1901, Terra Firme, 66077-530 Belém – PA, Brasil

Recebido em 17/07/2013; aceito em 18/03/2014; publicado na web em 17/06/2014

INFLUENCE OF SEDIMENT HUMIC SUBSTANCES ON THE BIOAVAILABILITY OF METALS IN THE AQUATIC SYSTEM.

In rivers, sediments act as sinks for retaining contaminants. This study evaluated the influence of sediment humic substances (HS) on the bioavailability of metals. The levels of metals in sediments and HS indicated that most are complexed with HS. Characterization of HS showed a high degree of humification. The complexation capacity of HS for metals established the affinity order: $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+}$. Chemometric analysis demonstrated a correlation between the structural characteristics of HS and complexation capacity of metals.

Keywords: humic substances; sediment; Niquim River.

INTRODUÇÃO

Em rios, os sedimentos atuam como um compartimento ambiental dinâmico, agindo como reservatório, no qual as espécies químicas são acumuladas no decorrer do tempo, e/ou como fonte de aporte de contaminantes para o ambiente aquático.¹⁻³

Os sedimentos comportam-se como meios complexos e heterogêneos, apresentando registro útil para que se possa avaliar o nível de contaminação ambiental,^{1,3} principalmente devido à presença de carbonatos, hidróxidos, silicatos, sulfetos, fosfatos e material orgânico em sua composição, em diferentes estágios de cristalização, estequiometria ou hidratação.³

Dentre os diferentes contaminantes presentes no ambiente destacam-se os metais que não se degradam de maneira física nem biológica, ciclando pelos diferentes compartimentos ambientais.⁴ Como os sedimentos possuem capacidade de reter e concentrar diferentes espécies, inclusive espécies metálicas, atuando como um depósito de contaminantes, é de fundamental importância avaliar as interações ocorridas neste compartimento.³ Vale ressaltar que mesmo após o encerramento da liberação de contaminantes pelas fontes de determinado processo impactante, e mesmo que a água atenda aos padrões de qualidade, os sedimentos ainda podem se manter contaminados, promovendo processos de bioacumulação por muito tempo.

Em sedimentos, os metais geralmente encontram-se associados a fração particulada e quando pouco solúveis estão na forma de óxidos ou imobilizados em matéria orgânica.³ A matéria orgânica, por ser um dos principais complexantes orgânicos naturais, podem definir a biodisponibilidade desses metais para o ambiente.^{1,5,6} Os efeitos deletérios da toxicidade do metal podem ser reduzidos por essa complexação do metal com ligantes inorgânicos ou orgânicos, podendo afetar sua especiação e solubilidade no ambiente.⁷⁻⁹ Nesse processo, os sulfetos exercem papel fundamental na biodisponibilidade, especiação e toxicidade de metais no ambiente aquático.³

A matéria orgânica (MO) é indicadora da qualidade de solos e sedimentos, da sustentabilidade e qualidade ambiental em

ecossistemas, pois apresenta uma forte inter-relação com quase todas as características físicas, químicas e biológicas do ambiente.^{10,11} Em sedimentos, o material orgânico é oriundo de um processo conhecido como humificação, sendo composto por componentes vivos e não-vivos; os resíduos de plantas em estado de decomposição, as substâncias humificadas e as não-humificadas compreendem os componentes não-vivos.¹⁰ As substâncias húmicas (SH) correspondem aos principais complexantes orgânicos naturais presentes nos diferentes sistemas.¹² Essas são misturas heterogêneas, originadas pela degradação biológica de resíduos animais e vegetais e da atividade de micro-organismos. As SH possuem diferentes grupos funcionais presentes em sua estrutura, inclusive grupos oxigenados, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos, fornecendo propriedades que influem diretamente na complexação de diferentes espécies metálicas.¹¹⁻¹³

A bacia hidrográfica do Rio Niquim (BHRN), uma das principais do estado de Alagoas, apresenta uma extensão de 27 km entre 3 cidades do estado (São Miguel dos Campos, Marechal Deodoro e Barra de São Miguel) com uma área de drenagem de 155 km². As águas dessa bacia são utilizadas para abastecimento público de um dos balneários mais importantes do litoral sul do estado.¹⁴ Entretanto, são poucas as informações na literatura quanto às características dos sedimentos nessa bacia e sua importância na complexação de espécies metálicas.

Assim, este trabalho teve por objetivo avaliar a influência das substâncias húmicas de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Niquim na biodisponibilidade de metais, Cu, Fe, Cd, Co, Pb, Mn, Ni e Zn, para o sistema aquático. Utilizou-se análises quimiométricas para o melhor entendimento das relações existentes entre as variáveis em estudo e as características da Bacia hidrográfica em estudo.

MATERIAL E MÉTODOS**Reagentes**

Utilizaram-se reagentes com grau e pureza analítica (Merck, Sigma e Vetec) e as soluções foram preparadas com água desionizada (sistema Milli-Q, Millipore).

*e-mail: wander_iq@yahoo.com.br

Coleta e preparo das amostras

Foram selecionados 10 pontos de coleta localizados no Rio Niquim, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Niquim (BHRN) (Figura 1).

A BHRN recebe aporte de contaminantes, entre esses se destacam os metais, podendo ser de origem natural ou antrópica.¹⁴ A origem desses contaminantes são as mais diversas possíveis, da ocupação de forma desordenada do solo a despejos de efluentes tanto industriais como domésticos. De maneira geral, tais fons potencialmente tóxicos podem afetar as atividades fisiológicas normais da biota levando à perda de determinadas funções vitais, deformidade de órgãos ou até mesmo à morte.²

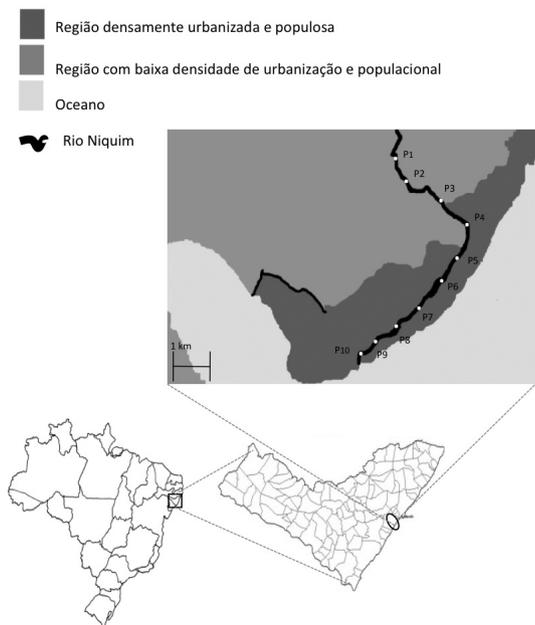


Figura 1. Pontos de coleta de amostras de água superficial e sedimentos no Rio Niquim. Localização Geográfica dos Pontos de amostragem: P1- 9°49'30.91"S 35°53'41.08"O, P2- 9°49'42.11"S 35°53'40.47"O, P3- 9°49'48.63"S 35°53'28.47"O, P4- 9°49'55.81"S 35°53'19.88"O, P5- 9°50'2.41"S 35°53'16.32"O, P6- 9°50'8.84"S 35°53'18.98"O, P7- 9°50'15.08"S 35°53'24.00"O, P8- 9°50'21.73"S 35°53'32.80"O, P9- 9°50'26.80"S 35°53'39.94"O, P10- 9°50'32.79"S 35°53'47.16"O

As amostras de águas superficiais foram coletadas em 10 pontos na Bacia hidrográfica do Rio Niquim (BHRN) (Figura 1), levando em consideração atividade antrópica nas margens do rio. As amostras de água foram armazenadas em frascos de polietileno descontaminados com ácido diluído, conservadas em gelo e levadas ao laboratório para análise físico-química.⁵

As amostras de sedimentos foram coletadas nos pontos correspondentes à coleta de amostras de água da BHRN, na profundidade de 0-20 cm, com auxílio de uma draga de aço de acordo com as recomendações feitas por Mozeto *et al.*¹⁵ As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e, no laboratório, secas em estufa de renovação de ar a 50 °C, desagregadas e peneiradas a 2 mesh.^{15,16}

A amostragem de águas superficiais e sedimentos foram realizadas em Janeiro de 2011.

Extração de substâncias húmicas de sedimentos

Na extração das substâncias húmicas foi utilizada extração alcalina, que de acordo com a Sociedade Internacional de Substâncias

Húmicas (IHSS) é um procedimento amplamente utilizado pelos cientistas da área, com NaOH 0,1 mol L⁻¹ como extrator na razão sedimentos:extrator 1:10 (m v⁻¹) em agitação por 4 h em atmosfera inerte.^{17,18}

Purificação das substâncias húmicas

As amostras de SH extraídas foram purificadas por meio de diálise, empregando membranas para diminuição do teor de sais oriundos da extração. A água externa foi trocada até que a condutividade da mesma fosse igual à da água deionizada inicial. Após a extração as amostras foram secas a 55 °C em estufa de renovação de ar.¹⁸

Caracterização das substâncias húmicas de sedimentos

As amostras das substâncias húmicas foram caracterizadas por análise elementar (C, H, N, O, S) em equipamento ThermoFiningan Flash EA1112 nas melhores condições sugeridas pelo fabricante. O grau de humificação das amostras de SH de sedimentos foi estimado por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) em espectrômetro EMX Bruker e espectroscopia na região do visível nos comprimentos de onda 465 e 665 nm, obtendo-se a razão E_v/E_o em espectrômetro Rack DR 3500.¹⁸

Análise físico-química das amostras de água

Os parâmetros pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), oxigênio dissolvido (OD), íons cloreto (Cl⁻) e o teor de carbono orgânico total (COT) das amostras de água coletadas na Bacia hidrográfica do Rio Niquim foram determinados de acordo com a resolução CONAMA n. 357 de 17 de março de 2005 e as análises foram feitas baseadas nos procedimentos do Standart Methods.¹⁹

Digestão e determinação de metais nas amostras de sedimentos e nas SH extraídas dos sedimentos

As digestões das amostras de sedimentos e substâncias húmicas foram feitas em triplicata, utilizando 2,0 g de sedimentos e 1,0 g de SH de sedimentos, respectivamente. Adicionaram-se às massas de amostras, 15,0 mL de ácido nítrico concentrado e, sob aquecimento, 5,0 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). Aqueceu-se a mistura a 120 °C até oxidação completa da matéria orgânica. Após filtração, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100,00 mL.¹⁹ Para cada digestão foi realizada a avaliação do branco dos reagentes, para acompanhar possíveis contaminações nas amostras.

As determinações das espécies metálicas foram feitas em espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP OES), marca: ThermoJarrelAsh modelo: IRIS – DUO nas melhores condições operacionais indicadas pelo fabricante. Soluções padrão mistas foram utilizadas para a curva de calibração preparadas a partir do padrão para emissão atômica Titrisol®, Merck.^{18,19}

Capacidade complexante de SH de sedimentos por metais

Para a determinação da capacidade complexante das substâncias húmicas de sedimentos por íons metálicos utilizou-se o procedimento analítico de ultrafiltração em fluxo tangencial.^{20,21} Este procedimento baseia-se na utilização de um sistema de ultrafiltração tangencial (SartoriusUltrasart X), equipado com membrana de 1 kDa (GelmanPall-Filtron OMEGA.), a qual impede a passagem das SH e dos complexos SH/íons metálicos com tamanho molecular maior que 1 kDa. Logo, os íons metálicos não complexados às SH ou trocados por elas passam através da membrana.

As titulações foram feitas em volume de 200 mL de solução de SH de sedimentos 20 mg L⁻¹, ajustou-se o pH em 5,50 com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Antes da adição da solução dos íons metálicos (um por vez), deixou-se o sistema bombeando por cerca de cinco minutos para condicionamento da membrana. A seguir filtrou-se a primeira alíquota (cerca de 2 mL), a qual é correspondente ao tempo zero, ou seja, antes da adição da solução dos íons metálicos. Adicionaram-se alíquotas de solução de íons metálicos à solução de SH de sedimentos para atingir concentrações finais 0,5; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45; 0,55; 0,65 e 0,75 mg L⁻¹ em íons metálicos. Entre cada adição deixou-se a mistura sob agitação por 30 minutos para atingir o equilíbrio de troca. Coletaram-se alíquotas (cerca de 2,0 mL) e as concentrações dos íons metálicos foram determinadas por ICP-OES.^{20,21}

A capacidade complexante das SH de sedimentos foi determinada representando graficamente a concentração dos íons metálicos adicionados pelos íons metálicos “livre” (não complexado às SH de sedimentos e separado pelo sistema de ultrafiltração).

Análises quimiométricas

Na análise quimiométrica, os tratamentos dos dados experimentais relativos às características das SH de sedimentos e capacidades complexantes foram feitos utilizando-se o programa MINITAB (MINITAB, 2012).²² As análises estatísticas foram feitas normalizando os dados, utilizando distância euclidiana e “linkage” simples.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Águas superficiais

As caracterizações das águas superficiais podem fornecer informações quanto à ação de possíveis descartes de contaminantes de origem antrópica na qualidade dessas águas. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos dos parâmetros pH, DBO, OD, Cl⁻ e COT.

De acordo com as análises físico-químicas, o pH variou de 5,3 a 6,2 nas amostras de águas superficiais analisadas e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) apresentou uma variação de 4,32 a 10,73 mg L⁻¹. De acordo com Gomes *et al.*,²³ a DBO refere-se à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica presente nos corpos d'água pela decomposição microbiana aeróbia. Elevados valores de DBO em um corpo d'água são geralmente causados pelo lançamento de cargas orgânicas, principalmente esgotos domésticos. Segundo a resolução CONAMA 357/2005, para rios de classe 2 o máximo permitido para DBO deverá ser de 5,00 mg L⁻¹. Nos resultados obtidos, observa-se

um aumento dos valores de DBO nos pontos P4, P5 e P6. Esses pontos recebem aporte de esgotos domésticos da população que vive em seu entorno, justificando o aumento da DBO.

Elevados valores de DBO acarretam uma diminuição dos valores de OD na água, podendo ocasionar a mortandade de peixes e eliminação de outros organismos aquáticos.²³ Os teores de OD nas amostras de águas superficiais variaram de 5,24 a 10,50 mg L⁻¹, sendo menores para os pontos com elevados valores de DBO, evidenciando o impacto pelo lançamento de carga orgânica, originária principalmente por esgotos domésticos. A Resolução CONAMA 357/05, que trata da qualidade dos corpos hídricos superficiais, referencia o valor mínimo permitido de 5 mg L⁻¹ para mananciais de classe 2. Assim, apesar da elevada carga orgânica lançada nos pontos de coleta analisados, a BHRN apresenta níveis de OD que não afetam a vida aquática.

Os teores de cloreto variaram entre 3,2 a 18,5 mg L⁻¹ (Tabela 1), sendo os valores superiores determinados nos pontos de amostragem P4, P5 e P6, pontos que recebem aporte de contaminantes residenciais. Sodré *et al.*²⁴ sugerem que concentrações de cloretos em águas são comumente utilizadas como indicativo de lançamento de esgoto bruto em águas tropicais, e elevadas concentrações de cloreto são consequência da presença na urina humana lançada diretamente no ambiente aquático.^{24,7}

Com relação ao teor de carbono orgânico total (COT), seus valores estão compreendidos entre 7,80 a 8,89 mg L⁻¹, tendo alguns rios como rio Negro (AM) o teor de COT de 15 mg L⁻¹ e o Rio Itapanhaú (SP) de 12,3 mg L⁻¹, cujos resultados estão na dependência da vazão do Rio, do clima, da vegetação, da atividade microbiológica e das estações do ano.¹⁸

Sedimentos e substâncias húmicas de sedimentos

As substâncias húmicas presentes nos sedimentos exercem papel fundamental na retenção de espécies potencialmente tóxicas. Em rios, agem principalmente como complexantes, não permitindo que essas espécies fiquem biodisponíveis para o ambiente aquático.^{1,2}

As características das substâncias húmicas extraídas dos sedimentos fornecem informações importantes quanto o grau de humificação dessas SH. Recentes estudos tem demonstrado a correlação direta existente o grau de humificação das SH e complexação de metais.^{12,25,26}

A razão C/N é indicativa do grau de decomposição da matéria orgânica, isto é, quanto maior a razão C/N, há diminuição na quantidade de nitrogênio presente nas substâncias não húmicas, indicando que houve degradação do material e, conseqüentemente, aumento na formação das substâncias húmicas. Os valores das razões C/N para

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos (pH, demanda bioquímica de oxigênio-DBO, oxigênio dissolvido-OD, íons cloreto-Cl⁻ e carbono orgânico total-COT) determinados nas amostras de águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Niquim

Amostras de águas superficiais	pH	DBO / (mg L ⁻¹)	OD / (mg L ⁻¹)	Cl ⁻ / (mg L ⁻¹)	COT / (mg L ⁻¹)
P1	6,0	4,32±0,05	10,20±0,10	3,20±0,06	8,15±0,05
P2	6,2	4,21±0,09	10,50±0,09	3,90±0,07	7,80±0,03
P3	5,9	6,12±0,06	8,33±0,08	2,87±0,07	7,98±0,02
P4	5,5	9,45±0,05	5,98±0,12	15,10±0,08	8,01±0,04
P5	5,6	10,70±0,04	5,24±0,09	18,50±0,04	8,12±0,03
P6	5,3	10,60±0,03	5,33±0,11	13,70±0,05	7,85±0,03
P7	5,8	8,19±0,04	7,12±0,10	11,40±0,03	8,89±0,02
P8	5,7	7,11±0,03	6,18±0,05	9,45±0,07	7,94±0,04
P9	6,2	6,13±0,05	5,99±0,08	6,11±0,08	8,05±0,05
P10	6,0	4,21±0,07	6,01±0,07	4,84±0,02	7,81±0,06

as amostras de SH de sedimentos estão entre 19,7 e 22,6, indicando pouca diferença quanto à decomposição das SH de sedimentos (Tabela 2). A literatura apresenta valores de razão C/N para sedimentos no intervalo de 9,09-12,5, indicando que as amostras neste estudo possuem maior grau de humificação.²⁷

A razão H/C é um indicativo do grau de aromaticidade das SH. Giovanela *et al.*²⁸ sugerem que razões H/C maiores que 1 são indícios de que as SH são, provavelmente, originárias de plantas vasculares.

Silva²⁷ avaliou razões atômicas de sedimentos de mangues determinando valores que variaram de 1,29-1,57 para razões H/C. As razões H/C obtidas nestes estudos variaram de 0,89 a 1,22, indicando SH mais aromáticas que as obtidas por Silva,²⁷ podendo-se inferir que as amostras nestes estudos são mais humificadas.

Tabela 2. Razões atômicas (C/H e C/N), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e razão E_4/E_6 das amostras de SH extraídas de sedimentos da Bacia Hidrográfica do Rio Niquim

Amostras de SH de sedimentos	H/C	C/N	EPR spin g^{-1} C	E_4/E_6
P1	1,22	19,80	$2,5 \times 10^{18}$	3,22
P2	1,12	21,49	$2,32 \times 10^{18}$	3,12
P3	0,99	22,15	$2,4 \times 10^{18}$	3,08
P4	1,03	21,89	$2,23 \times 10^{18}$	3,18
P5	0,89	20,49	$9,48 \times 10^{17}$	3,26
P6	1,10	19,67	$8,23 \times 10^{17}$	3,48
P7	1,25	20,46	$9,74 \times 10^{17}$	3,50
P8	1,08	20,64	$2,01 \times 10^{18}$	3,66
P9	0,96	18,76	$2,38 \times 10^{18}$	3,19
P10	0,98	19,88	$2,12 \times 10^{18}$	3,44

As razões E_4/E_6 inferiores a 4 são um indicativo de maior presença de estruturas aromáticas condensadas, indicando maior grau de humificação do material húmico.^{28,29} Assim, pode-se inferir que as amostras de SH de sedimentos analisadas apresentam elevado grau de humificação, corroborando com os resultados das razões atômicas. As concentrações de radicais livres do tipo semiquinona, estimadas por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), sugerem um indicativo do grau de humificação.²⁹ Pelos resultados obtidos (Tabela 2) pode-se observar uma média de $1,87 \times 10^{18}$ spins g^{-1} C, a qual é elevada e similar a valores relatados por Martin-Neto *et al.*²⁹ e Rosa *et al.*¹⁸ Esses elevados teores de radicais livres do tipo semiquinona corroboram com os dados da razão E_4/E_6 . Assim, pelo estudo das características estruturais das SH observa-se que as amostras apresentam elevado grau de humificação, entretanto, não se observa diferenças significativas nas características das SH em estudo em função dos pontos de coleta.

Os teores de íons metálicos determinados nas amostras de sedimentos e substâncias húmicas extraídas desses sedimentos evidenciam a contribuição das SH de sedimentos na retenção desses metais no ambiente (Figuras 2 e 3). De maneira geral, tanto para sedimento como para as SH, os dados dos pontos de coleta P4, P5, P6, P7 e P8 foram os que apresentaram os teores mais elevados de metais, uma vez que estão localizados nos arredores do município de Barra de São Miguel, local onde o rio recebe aporte dos efluentes de origem residencial e industrial, evidenciando assim o *input* de contaminantes. Os pontos P1, P2 e P3 apresentaram os menores teores de metais, uma vez que correspondem a pontos anteriores a fontes antrópicas de poluição. Os dois últimos pontos, P9 e P10, por estarem localizados

à foz do rio, apresentaram uma diminuição na concentração desses metais, pois passam por um processo de diluição, devido ao encontro da água do rio com o mar.

Os teores de metais determinados nos sedimentos da BHRN corroboram com aqueles determinados por Cotta *et al.*³⁰ para o Rio Betari, no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira em Petar-SP, entretanto, são superiores nos pontos P4, P5 e P6, deste estudo, devido ao aporte de contaminantes.

As concentrações de Cd e Fe determinadas neste trabalho foram superiores a determinadas por Luiz-Dias *et al.*,³¹ em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão, São Paulo, entretanto, os teores de Cu, Mn e Pb apresentaram concentrações menores nos sedimentos da BHRN.

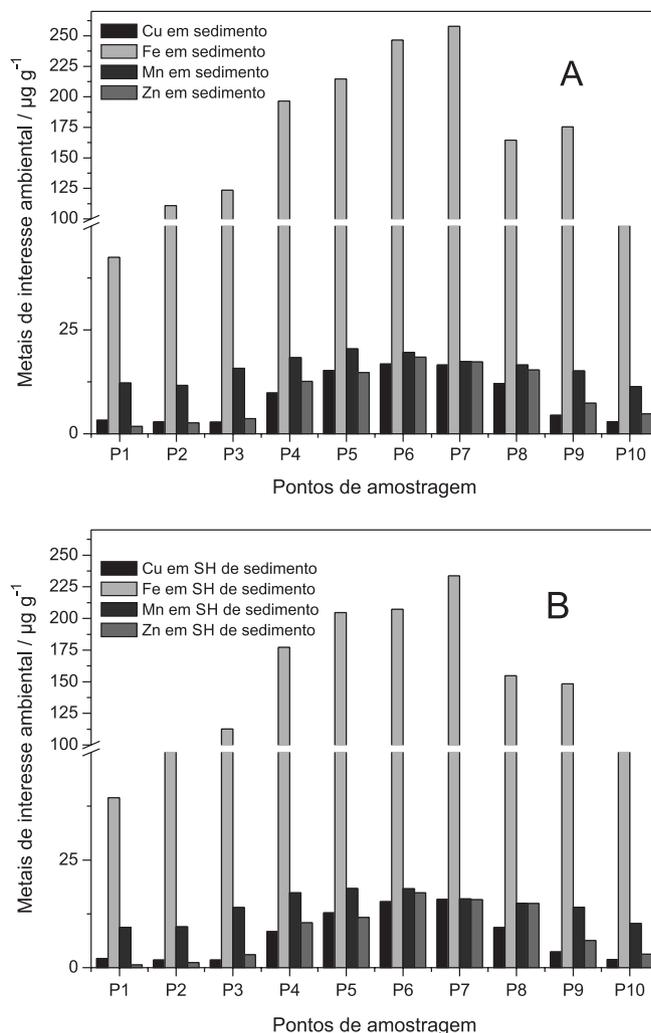


Figura 2. Teores de metais (Cu, Fe, Mn e Zn) nos sedimentos (A) e nas substâncias húmicas (B) de sedimentos coletados na Bacia Hidrográfica do Rio Niquim-AL

Quando se compara os teores de íons metálicos presentes nos sedimentos com aqueles determinados nas SH de sedimentos, verifica-se que aproximadamente 90% dos íons metálicos presentes nos sedimentos estão presentes nas SH (Figuras 2 e 3), possivelmente, devido às grandes quantidades de grupos funcionais presentes nas estruturas das SH, corroborando com dados da literatura^{28,29} e enfatizando a importância da SH no transporte e biodisponibilidade de contaminantes para o ambiente. Assim, pode-se inferir que os elevados teores de íons metálicos presentes nas amostras de sedimentos não estão biodisponíveis para o ambiente.

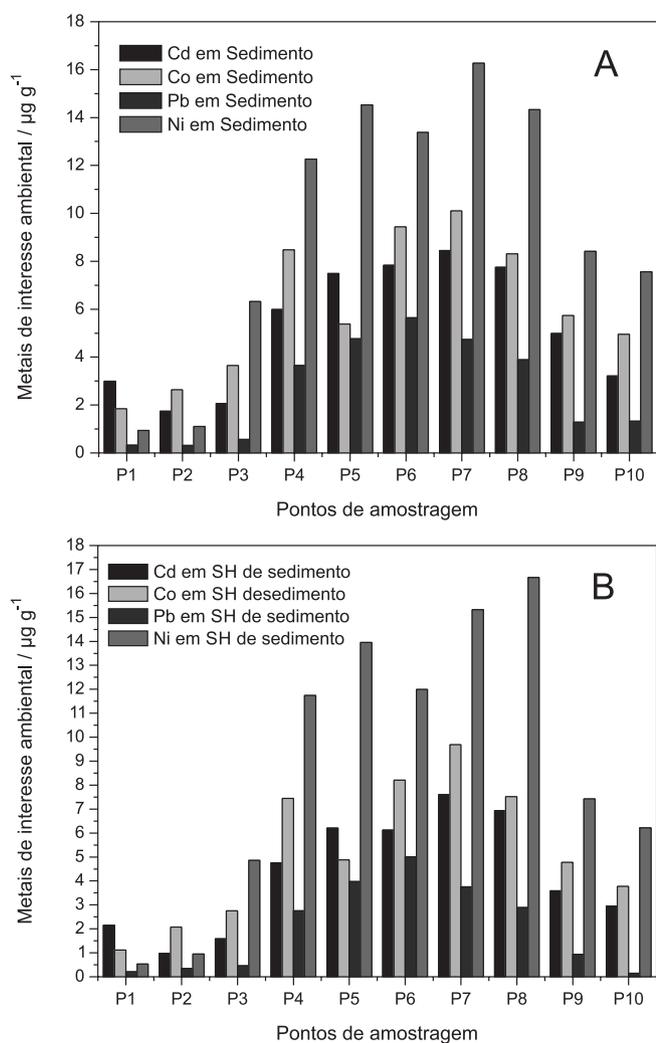


Figura 3. Teores de metais (Cd, Co, Pb e Ni) presentes nos sedimentos (A) e nas substâncias húmicas (B) de sedimentos coletados na Bacia Hidrográfica do Rio Niquim-AL

Para avaliar qual a contribuição das SH extraídas de sedimentos na complexação de íons metálicos e consequente retenção dos mesmos, observadas nas Figuras 2 e 3, foram determinadas as capacidades complexantes das SH de sedimentos pelos íons metálicos.³²

Na determinação da capacidade complexante das SH extraídas de sedimentos por íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}

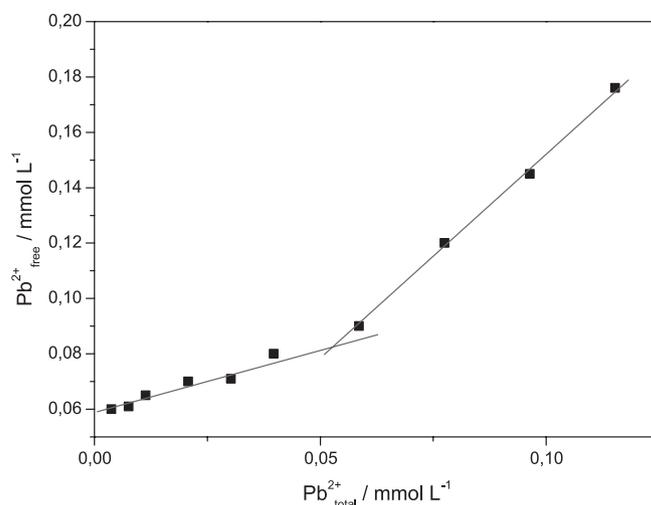


Figura 4. Curva para determinação da capacidade complexante de SH de sedimentos por íons Pb^{2+} utilizando o sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial

e Fe^{2+}) foi feita uma titulação com a espécie metálica de interesse e a solução de SH utilizando-se o sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial equipado com membrana de 1kDa.^{21,32}

Os valores da capacidade complexante (CC) são obtidos plotando a concentração do íon metálico livre ($mmol L^{-1}$) em função da concentração do íon metálico total ($mmol L^{-1}$). A CC é determinada pela intersecção das duas seções lineares do gráfico (Figura 4).³²

A CC das SH de sedimentos por íons metálicos (Tabela 3) reflete sobre a máxima afinidade dos sítios ligantes das SH pelas espécies metálicas, responsáveis pela biodisponibilidade dessas espécies para o ambiente.

Na determinação da capacidade complexante ocorre a saturação dos sítios complexantes das SH, assim, o valor determinado refere-se ao número total de sítios disponíveis na estrutura das SH. Observa-se pelos resultados de CC (Tabela 3) que os valores obtidos são muito similares quando se avalia um metal, independente do ponto de coleta, uma vez que não há diferenças significativas nas características das SH analisadas. Entretanto, quando se faz a comparação entre os metais, nota-se uma diferença significativa entre os valores determinados, resultado da afinidade que as SH apresentam por diferentes espécies metálicas. Assim, as CC evidenciam a afinidade existente entre as SH e os íons metálicos.

De maneira geral, pelas CC obtidas, pode-se determinar a ordem de afinidade das SH extraídas dos sedimentos pelas espécies metálicas: $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+}$, corroborando com

Tabela 3. Capacidade complexante ($mmol g^{-1}$ COT) de substâncias húmicas de sedimentos extraídas da Bacia Hidrográfica do Rio Niquim por íons metálicos

Amostras de SH de sedimentos	Cu^{2+}	Fe^{3+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}
P1	3,32±0,01	8,68±0,01	1,97±0,01	2,07±0,02	1,39±0,01	5,98±0,02	3,12±0,01	5,48±0,02
P2	3,28±0,02	8,97±0,03	1,89±0,01	2,10±0,03	1,53±0,01	5,75±0,03	3,17±0,02	5,65±0,02
P3	3,37±0,02	9,78±0,01	2,02±0,02	2,13±0,01	1,48±0,02	5,91±0,03	3,31±0,01	5,27±0,01
P4	3,45±0,01	11,47±0,01	2,07±0,01	2,17±0,02	1,59±0,03	7,12±0,02	3,38±0,01	5,93±0,02
P5	3,40±0,03	12,16±0,02	2,15±0,03	2,18±0,02	1,76±0,01	6,89±0,02	3,37±0,01	5,81±0,01
P6	3,43±0,02	10,15±0,01	2,12±0,01	2,20±0,01	1,63±0,01	6,85±0,02	3,40±0,01	5,93±0,03
P7	3,41±0,01	9,47±0,02	2,09±0,01	2,12±0,01	1,57±0,01	6,79±0,01	3,27±0,03	5,17±0,02
P8	3,40±0,02	9,35±0,03	1,91±0,02	2,01±0,02	1,44±0,02	6,93±0,02	3,18±0,01	5,23±0,02
P9	3,40±0,01	9,85±0,01	1,94±0,01	2,07±0,01	1,36±0,02	5,89±0,03	3,15±0,02	5,16±0,01
P10	3,31±0,01	9,77±0,02	1,78±0,01	2,03±0,01	1,28±0,02	5,76±0,03	3,06±0,01	5,23±0,02

o comportamento quanto aos teores de íons metálicos determinados em sedimentos e nas SH de sedimentos (Figuras 2 e 3).

Os íons metálicos que apresentaram os menores CC evidenciaram pouca afinidade com as SH de sedimentos e, assim, esses metais mostram-se mais disponíveis no ambiente e passíveis de sofrerem outros processos de retenção, como por exemplo com sulfetos. A ordem de afinidade das SH de sedimentos pelos íons metálicos foi diferente daquela para amostras de SH de turfas,³² nas quais as maiores capacidades complexantes foram para Mo^{2+} , Al^{2+} e Cu^{2+} . Esses resultados evidenciam as características diferentes de SH de sedimentos, mostrando as características que influem na retenção de íons metálicos no ambiente aquático.

Com objetivo de avaliar a relação existente entre as características das SH de sedimentos e as capacidades complexantes por íons metálicos utilizou-se a técnica de análise exploratória Análise hierárquica de agrupamento (AHA), auxiliando em uma interpretação multivariada dos dados apresentados neste trabalho.

A análise hierárquica de agrupamentos tem como objetivo observar a formação de agrupamentos naturais, em uma estrutura hierárquica em que as amostras são colocadas em um sistema de grupos e subgrupos dependendo do grau de similaridade entre elas.^{18,20}

Na Figura 5, observa-se a formação de um grupo que relaciona com similaridade em torno de 86% entre as capacidades complexantes das SH de sedimentos por íons metálicos e os valores de EPR. Essa similaridade pode estar associada à forte relação existente entre grau de humificação das SH e teor de grupos funcionais responsáveis pelos sítios de complexação com espécies metálicas. Quanto mais humificadas as amostras de SH, maior é a interação/complexação com espécies metálicas. Com uma similaridade elevada, pode-se notar a relação existente entre as outras características das SH (C/N, E_4/E_6 e H/C) com as capacidades complexantes. Assim, pode-se inferir que as características das SH de sedimentos influenciam de forma direta a complexação e, conseqüentemente, a retenção de espécies metálicas no ambiente, evitando sua biodisponibilidade para o ambiente aquático.

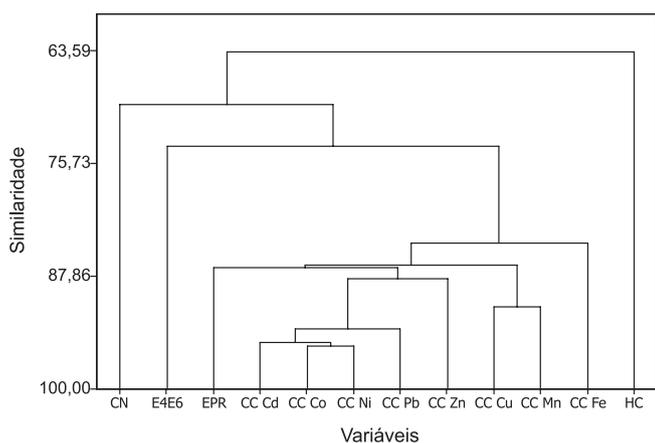


Figura 5. Dendrograma obtido pela análise estatística multivariada AHA das características das substâncias húmicas de sedimentos (C/N, H/C, E_4/E_6 e EPR) e capacidades complexantes (CC)

CONCLUSÃO

Os sedimentos apresentam papel fundamental atuando como sumidouro de contaminantes.

Os teores de metais presentes nos sedimentos e nas substâncias húmicas extraídas desses sedimentos evidenciaram que a maior parte dos metais estão complexados às substâncias húmicas, e a caracterização das mesmas mostraram elevados graus de humificação, sendo

principalmente originária de plantas vasculares.

Com as capacidades complexantes das SH de sedimentos com íons metálicos foi possível estabelecer uma ordem de afinidade das SH pelos íons metálicos. A análise quimiométrica (AHA) mostrou a associação existente entre as características estruturais das SH de sedimentos e a capacidade de complexar metais.

Assim, este trabalho evidencia a importância dos sedimentos na atuação como sumidouro de contaminantes no ambiente aquático e que as substâncias húmicas de sedimentos exercem papel fundamental na biodisponibilidade desses contaminantes para o ambiente, podendo-se inferir que as SH com elevado grau de humificação apresentam elevada capacidade complexante de metais.

AGRADECIMENTOS

UFAL, Fapeal e CNPq.

REFERÊNCIAS

- Gomes, M. V. T.; Costa, A. S.; Garcia, C. A. B.; Passos, E. A.; Alves, J. P. H.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 2088.
- Sodré, F. F.; Schnitzler, D. C.; Scheffer, E. W. O.; Grassi, M. T.; *Aquat. Geochem.* **2012**, *18*, 389.
- Fagnani, E.; Guimaraes, J. R.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1618.
- Oliveira, L. C.; Botero, W. G.; Santos, A.; Cordovil, M. C. O.; Rocha, J. C.; Silva, H. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1303.
- Ishikawa, D. N.; Noale, R. Z.; Ohe, T. H. K.; Souza, E. B. R.; Scarmínio, I. S.; Barreto, W. J.; Barreto, S. R. G.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1744.
- Santos, A. C.; Romão, L. P. C.; Oliveira, V. L. O.; Santos, M. C.; Garcia, C. B.; Pescara, I. C.; Zara, L. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 98.
- Scheffer, E. W.; Sodré, F. F.; Grassi, M. T.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 332.
- Florence, T. M.; *Talanta* **1982**, *29*, 345.
- Takács, M.; Alberts, J. J.; Egeberg, P. K.; *Environ. Int.* **1999**, *25*, 315.
- Primo, D. C.; Menezes, R. S. C.; Silva, T. O. *Scientia Plena* **2011**, *7*, 5.
- Rossi, C. Q.; Pereira, M. G.; Giacomo, S. G.; Betta, M.; Polidoro, J. C.; *Bragantia* **2011**, *70*, 622.
- Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; *Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas*, UNESP: São Paulo, 2003.
- Dobbss, L. B.; Rumjaneck, V. M.; Baldotto, M. A.; Velloso, A. C. X.; Canellas, L. P.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2009**, *33*, 51.
- Governo do estado de Alagoas; *Relatório técnico: plano diretor de recursos hídricos*, 2004.
- Mozeto, A. A.; Umbuzeiro, G. A.; Jardim, W. F.; *Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*, Cubo: São Carlos, 2006.
- Choueri, R. B.; Cesar, A.; Torres, R. J.; Abessa, D. M. S.; Morais, R. D.; Pereira, C. D. S.; Nascimento, M. R. L.; Mozeto, A. A.; Riba, I.; Delvalls, T. A.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2009**, *72*, 1824.
- <http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html>, acessada em 05/06/2013.
- Rosa, A. H.; Simoes, M. L.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; Martin-Neto, L.; Milori, D. M. B. P.; *Geoderma* **2005**, *127*, 1.
- Eaton, A. D.; Franson, M. A.; *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, Centennial Ed., Amer Public Health Assn.: Nova York, 2005.
- Santos, A. C.; Romão, L. P. C.; Oliveira, V. L. O.; Santos, M. C.; Garcia, C. B.; Pescara, I. C.; Zara, L. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 98.
- Pantano, G.; Tadini, A. M.; Bisinoti, M. C.; *Org. Geochem.* **2012**, *43*, 156.
- Minitab Inc. 16 ed. **2012**.
- Gomes, N. S.; Silva, G. A.; Pessôa Neto, A. R.; *Candombá - Revista Virtual* **2007**, *3*, 1.
- Sodre, F. F.; Grassi, M. T.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2006**, *178*, 103.

25. Minderman, G.; *J. Ecol.* **1960**, *56*, 360.
26. Rosa, A. H.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2001.
27. Silva, L; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2012.
28. Giovanela, M.; Crespo, J. S.; Antunes, M.; Adamatti, D. S.; Fernandes, A. N.; Barison, A.; Silva, C. W. P.; Guegan, R.; Motelica-Heino, M.; Sierra, M. M. D.; *J. Mol. Struct.* **2010**, *981*, 111.
29. Martin-Neto, L.; Andriulo, A. E.; Tragheta, D. G.; *Soil Sci.* **1994**, *151*, 365.
30. Cotta, J. A. O; Rezende, M. O. O.; Piovani, M. R; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 40.
31. Luiz-Silva, W.; Matos, R. H. R.; Kristosch, G. C.; Machado, W.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 256.
32. Botero, W. G.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Santos, A.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 30.