



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



**VALDIMEIRE MARQUES DA COSTA CARVALHO**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE  
ESPÉCIES METÁLICAS E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE TURFA:  
UMA ALTERNATIVA PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS  
SUPERFICIAIS NA REGIÃO DO AGRESTE SERGIPANO**

**São Cristóvão – SE**

**2011**

**VALDIMEIRE MARQUES DA COSTA CARVALHO**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE  
ESPÉCIES METÁLICAS E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE TURFA:  
UMA ALTERNATIVA PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS  
SUPERFICIAIS NA REGIÃO DO AGRESTE SERGIPANO**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Iramaia Corrêa Bellin**

**São Cristóvão – SE**

**2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C331c Carvalho, Valdimeire Marques da Costa  
Caracterização e avaliação da interação entre espécies metálicas e substâncias húmicas de turfa : uma alternativa para remediação de solos e águas superficiais na região do Agreste sergipano / Valdimeire Marques da Costa Carvalho. – São Cristóvão, 2011.  
71 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2011.

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Iramaia Corrêa Bellin.

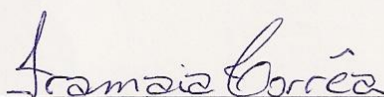
1. Química analítica. 2. Turfa. 3. Humo. 4. Fertilizantes. I. Título.

CDU 543.392

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

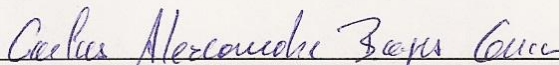
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Valdimeire Marques da Costa Carvalho apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 20/12/2011.



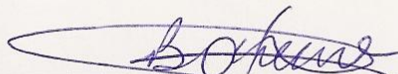
---

Profa. Dra. Iramaia Correa Bellin  
DQCI, UFS



---

Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia  
DQI, UFS



---

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero  
UFAL

*Ao meu Deus amado, por seu  
imenso amor e por sua constante  
presença em minha vida, imensa  
bondade, proteção, pela força e coragem  
a mim concedida.*

*Ao meu esposo João Vitor,  
aos meus filhos Victor Gabriel e  
Vitor Samuel por seu amor,  
compreensão e apoio.*

## AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal de Sergipe pela oportunidade de realizar um sonho.

A minha orientadora, Profa. Dra. Iramaia Corrêa Bellin, por sua bondade, compreensão, paciência e por seus ensinamentos preciosos os quais contribuíram muito para o meu crescimento pessoal e profissional.

A Petrobrás pelas análises realizadas em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia por ter me indicado a Profa. Dra. Iramaia, pela realização das análises, enfim por todo seu apoio durante este curso.

Aos membros da banca examinadora (da defesa e da qualificação), os quais contribuíram para a melhoria deste trabalho.

Aos colegas de mestrado, em especial José Augusto, Adnivia e Cristiane.

Aos colegas da pesquisa Arnaldo, Luana, Jandyson, Ionai e Ellen Mayane.

Aos colegas de laboratório Edivaldo, Jonas, Roberta, Jeisi, Rosangela, Diego, Rafael Pina e Valéria.

Aos técnicos Augusto, Rosi, Normélha e Janine pela maneira tão atenciosa que me trataram e pela amizade.

Ao meu amado esposo João Vitor por fazer parte da minha vida, por sua compreensão e ajuda em todos os momentos.

Aos meus filhos Victor Gabriel e Victor Samuel por sua compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus pais Valmiro e Edna por seu amor incondicional e por torcerem por mim.

A Minha irmã Ivone e minha cunhada Cátia pelo apoio constante.

A Minha amiga e irmã Creuziane, pelo apoio, quando precisei ficar em Aracaju.

A Minha amiga Profa Patriciana pelas aulas de Inglês.

Em fim a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho os nossos agradecimentos.

*O temor do Senhor é o princípio da sabedoria. Pv. 1.7*



## DADOS CURRÍCULARES

### Valdimeire Marques da Costa Carvalho

#### Dados Pessoais

Nome Valdimeire Marques da Costa Carvalho

Nome em citações bibliográficas CARVALHO, V. M. C.

Sexo feminino

Filiação Valmiro Marques da Costa e Mariedina Menezes da Costa

Nascimento 24/10/1970 - Nossa Senhora da Glória/SE - Brasil

Endereço residencial Rua Senador Leite Neto Nº 342  
centro - Nossa Senhora da Gloria  
49680-000, SE - Brasil  
Telefone: 79 34112611

Endereço profissional Prefeitura Municipal de Nossa Senhora da Glória, Escola Municipal Tiradentes  
Avenida Lourival Batista  
Divinea - Nossa Senhora da Gloria  
49680-000, SE - Brasil  
Telefone: 79 34111722

Endereço eletrônico e-mail para contato : meire.quimica@hotmail.com

#### Formação Acadêmica/Titulação

2009 - 2011 Mestrado em Química.  
Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristovão, Brasil

2002 - 2003 Especialização em Química.  
Universidade Federal de Lavras - Minas gerais, UFS, Brasil

1998 - 2002 Graduação em Química.  
Universidade Federal de Sergipe, UFS, São Cristovão, Brasil

## Atuação profissional

1. Escola Municipal Tiradentes - EMT

### Vínculo institucional

1996 - Atual Vínculo: Estatutária, Enquadramento funcional: Professora, Carga horária: 160. Regime: Integral

2. Colégio Estadual Maria Montessori - CEMM

### Vínculo institucional

2004 - 2007 Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professora , Carga horária: 25, Regime: Parcial

3. Colégio Estadual Manuel Messias Feitosa - CEMMF

### Vínculo institucional

2002 - 2002 Vínculo: Contrato temporário , Enquadramento funcional: Professora , Carga horária: 25, Regime: Parcial

## Produção bibliográfica

- COSTA, j. A. S., SANTOS, J. M., Santos dos, L. O.;, Santos, I. V., **CARVALHO, V. M. C.**, OLIVEIRA JUNIOR, J. A., BELLIN, I. C.  
Avaliação da Concentração de Metais em Amostras de Água Coletadas no Parque Nacional da Serra de Itabaiana – SE In: IX Latin American Symposium on
1. Environmental and Sanitary Analytical Chemistry Salvador-Brazil, 2011, 2011  
**BOOK of ABSTRACTS.** , 2011. p.01 - 264  
Áreas do conhecimento : Química,Química Analítica,Análise de Traços e Química Ambiental  
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso  
Oliveira Jr., J. A., **CARVALHO, V. M. C.**, COSTA, j. A. S., SANTOS, J. M., Santos dos, L. O.; Santos, I. V., BELLIN, I. C.  
Avaliação da Concentração de Metais em Amostras de Águas Residuais de um Curtume Artesanal em Nossa Senhora da Glória In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry Salvador-Brazil, 2011, 2011,
  2. Salvador - Ba.  
**BOOK of ABSTRACTS.** , 2011. p.01 - 264  
Áreas do conhecimento : Química,Química Analítica, Análise de Traços e Química Ambiental  
Referências adicionais : Brasil/Português.  
COSTA, j. A. S., SANTOS, J. M., Santos dos, L. O.;, Santos, I. V., **CARVALHO, V. M. C.**, OLIVEIRA JUNIOR, J. A., BELLIN, I. C.
  3. Caracterização de Substâncias Húmicas Aquáticas de Amostras de Água Coletadas no Parque Nacional da Serra de Itabaiana-SE In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry Salvador-Brazil, 2011, 2011, Salvador - Ba.

- BOOK of ABSTRACTS.** , 2011. p.1 - 264  
Áreas do conhecimento : Química,Química Analítica,Análise de Traços e Química Ambiental  
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso
- CARVALHO, V. M. C., COSTA, j. A. S., SANTOS, J. M., Santos dos, L. O.;**, Santos, I. V., OLIVEIRA JUNIOR, J. A., BELLIN, I. C.  
Caracterização de Substâncias Húmicas Extraídas de Turfas Coletadas na Serra de Itabaiana – SE In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry Salvador-Brazil, 2011, 2011, Salvador - Ba.
4. **BOOK of ABSTRACTS.** , 2011. p.01 - 264  
Áreas do conhecimento : Química,Química Analítica,Análise de Traços e Química Ambiental  
Referências adicionais : Brasil/Português.
- CARVALHO, V. M. C., COSTA, j. A. S., SANTOS, J. M., Santos dos, L. O.;**, Oliveira Jr., J. A., BELLIN, I. C.  
Determinação da Concentração de Metais em Amostras de Solo com Efluentes de Curtume Artesanal na Cidade de Nossa Senhora da Glória–SE In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry Salvador-Brazil, 2011, 2011, Salvador - Ba.
5. **BOOK of ABSTRACTS.** , 2011. p.01 - 264  
Áreas do conhecimento : Química,Química Analítica,Análise de Traços e Química Ambiental  
Referências adicionais : Brasil/Português. Meio de divulgação: Impresso

### **Participação em eventos**

- Apresentação de Poster / Painel no(a) **IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry**, 2011. (Simpósio)
1. Caracterização de Substâncias Húmicas Extraídas de Turfas Coletadas na Serra de Itabaiana - SE.
- Apresentação Oral no(a) **III Encontro Estadual de Química e I Jornada de iniciação: Docência, Pesquisa e extensão**, 2011. (Seminário)
2. Concentrações de Metais potencialmente tóxicos no solo do entorno da bacia hidrográfica do açude Marcela.
- Apresentação de Pôster / Painel no(a) **IX Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas**, 2011. (Encontro)
3. Determinação da capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas de turfas e espécies metálicas.
- Apresentação de Pôster / Painel no(a) **II Encontro Estadual de Química I Seminário " Iniciação a Docência e Pesquisa no Ensino de Química**, 2010. (Seminário)
4. " Determinação de Fe (II) em água da torneira da Universidade Federal de Sergipe.
5. **I ENCONTRO ESTADUAL DE QUÍMICA-ENESQUIN**, 2009. (Congresso).

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	I	
LISTA DE FIGURAS	li	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	lii	
RESUMO	lv	
ABSTRACT	v	
<b>1</b>	<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	Metais potencialmente tóxicos no ambiente	18
1.2	Turfa	21
1.3	Substâncias húmicas	23
1.4	Importância das substâncias húmicas no ambiente	26
1.5	Interações entre substâncias húmicas de turfas e espécies metálicas	27
1.6	Ultrafiltração com fluxo tangencial	29
<b>2</b>	<b>RELEVÂNCIA DO TRABALHO</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>31</b>
3.1	Objetivos específicos	32
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>32</b>
4.1	Localização e descrição das áreas em estudo	32
4.1.1	Turfeira do Parque Nacional Serra de Itabaiana	32
4.1.2	Açude Macela, Itabaiana-SE	33
4.2	Equipamentos	34
4.3	Reagentes e solventes	35

<b>4.4</b>	<b>Preparo das soluções</b>	<b>35</b>
<b>4.5</b>	<b>Coletas e preparo das amostras de turfa, solos e fertilizantes orgânicos e inorgânicos</b>	<b>36</b>
<b>4.6</b>	<b>Coletas e preparo das amostras de água</b>	<b>37</b>
<b>4.7</b>	<b>Caracterização das amostras</b>	<b>38</b>
<b>4.7.1</b>	<b>Determinações de metais biodisponíveis originalmente complexados às amostras de turfa, solo e fertilizantes</b>	<b>38</b>
<b>4.7.2</b>	<b>Determinação de metais presentes nas amostras de água do açude Macela, Itabaiana - SE</b>	<b>39</b>
<b>4.7.3</b>	<b>Teores de matéria orgânica das amostras de turfa, solo e fertilizantes orgânicos</b>	<b>40</b>
<b>4.7.4</b>	<b>Análise elementar das amostras de turfa, solo e fertilizantes orgânicos</b>	<b>40</b>
<b>4.7.5</b>	<b>Determinação do pH das amostras de turfa, solo e fertilizantes orgânicos</b>	<b>40</b>
<b>4.7.6</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho das amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE</b>	<b>40</b>
<b>4.7.7</b>	<b>Extração de substâncias húmicas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE</b>	<b>41</b>
<b>4.7.8</b>	<b>Capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, e íons de metais potencialmente tóxicos (Mn, Pb, Cu, e Ni)</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das amostras de turfa, solo e fertilizantes</b>	<b>43</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Teor de matéria orgânica, razões atômicas e pH das amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE</b>	<b>43</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Teor de metais biodisponíveis originalmente complexado a turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE</b>	<b>45</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Determinação do pH, teor de matéria orgânica e razão atômica de amostras de solo e fertilizantes orgânicos</b>	<b>47</b>

5.1.4	Teor de metais biodisponíveis presente no solo do entorno do açude Macela Itabaiana – SE	50
5.1.5	Teores de metais em fertilizantes orgânicos utilizados nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE	52
5.1.6	Teores de metais em fertilizante inorgânico utilizados nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE	54
5.1.7	Análise espectroscópica na região do infravermelho das amostras de turfa e substância húmica do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE	55
5.2	Caracterização das amostras de água coletadas no açude Macela, Itabaiana - SE	56
5.2.1	Avaliação dos parâmetros físicos e químicos na água do açude Macela, Itabaiana – SE	56
5.2.2	Teores de metais na água do açude Macela, Itabaiana – SE	57
5.3	Capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE com metais potencialmente tóxicos	58
6	<b>CONCLUSÕES</b>	61
7	<b>PROPOSTAS FUTURAS</b>	62
8	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Determinação do pH, teor de MO, razão atômica (C/N e C/H) das amostras de turfa coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 – 40 e 40 – 60 cm) na região do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE	<b>43</b>
<b>Tabela 2</b>	Concentrações dos metais biodisponíveis naturalmente presentes nas amostras de turfa coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 – 40 e 40 – 60 cm) região do Parque Nacional Serra de Itabaiana-SE	<b>45</b>
<b>Tabela 3</b>	Determinação do pH, teor de MO, e razão atômica (C/N e C/H), das amostras de solo e fertilizantes coletadas no entorno do açude Macela, Itabaiana - SE	<b>47</b>
<b>Tabela 4</b>	Determinação dos teores de metais nas amostras coletadas no solo do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE	<b>50</b>
<b>Tabela 5</b>	Determinação dos teores de metais em fertilizantes orgânicos utilizados nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana - SE	<b>52</b>
<b>Tabela 6</b>	Determinação dos teores de metais no fertilizante inorgânico (NPK) utilizado nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana - SE	<b>54</b>
<b>Tabela 7</b>	Determinação dos parâmetros físicos e químicos da água do Açude Macela, Itabaiana - SE	<b>56</b>
<b>Tabela 8</b>	Determinação dos teores de metais em amostras de água coletadas em quatro pontos distintos do açude Macela, Itabaiana – SE	<b>57</b>
<b>Tabela 9</b>	Capacidades de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, pelas espécies metálicas Pb, Cu, Ni, e Mn e alguns valores reportados na literatura	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Esquema de fracionamento do material orgânico e das substâncias húmicas presentes no solo tipo turfa adaptado de (ROSA, 1998)	<b>24</b>
<b>Figura 2</b>	Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos (SCHULTEN, 1995)	<b>25</b>
<b>Figura 3</b>	Modelo estrutural proposto para o ácido húmico proposto por (SEIN <i>et al.</i> , 1999)	<b>25</b>
<b>Figura 4</b>	Esquema do procedimento analítico utilizado para estudo de complexação dos metais potencialmente tóxicos (Adaptado de Rocha e Rosa, 2003)	<b>30</b>
<b>Figura 5</b>	Turfeira no Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE	<b>33</b>
<b>Figura 6</b>	Açude Macela, Itabaiana - SE	<b>34</b>
<b>Figura 7</b>	Coleta de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE	<b>36</b>
<b>Figura 8</b>	Local da coleta do solo no entorno do açude Macela, Itabaiana – SE	<b>37</b>
<b>Figura 9</b>	Foto tirada por satélite do açude Macela, Itabaiana – SE <b>Fonte:</b> Google Earth	<b>37</b>
<b>Figura 10</b>	Digestão das amostras das amostras de turfa, solo e fertilizantes	<b>38</b>
<b>Figura 11</b>	Digestão das amostras das amostras de água do açude Macela, Itabaiana-SE	<b>39</b>
<b>Figura 12</b>	Experimento montado para a extração das substâncias húmicas de amostras de turfas em atmosfera de nitrogênio	<b>41</b>
<b>Figura 13</b>	Espectros na região do Infravermelho de amostras de turfa e substâncias húmicas extraídas de amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 – 40 e 40 e 60 cm) na região do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE	<b>55</b>
<b>Figura 14</b>	Curva da capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas de amostra de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE com o íon metálico Cu	<b>59</b>



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SH	Substância Húmica
MO	Matéria Orgânica
pH	Potencial Hidrogênio- iônico
UF-FT	Ultrafiltração por Fluxo Tangencial
CC	Capacidade de Complexação
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido
CVAAS	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
MPT	Metais Potencialmente Tóxicos
UF	Ultrafiltração
IHSS	<i>International Humic Substances Society</i>
Ni	Níquel
Pb	Chumbo
Cu	Cobre
Mn	Manganês
O	Oxigênio
N	Nitrogênio
H	Hidrogênio
Al	Alumínio
Cr	Cromo
Cd	Cádmio
Mo	Molibdênio

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo compreender as interações entre substâncias húmicas extraídas de turfas e espécies metálicas, do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, visando uma posterior aplicação na remediação de solos, águas superficiais contaminadas com metais potencialmente tóxicos pelas atividades agrícolas na região do açude Macela, Itabaiana - SE. Foram coletadas amostras de solo, fertilizantes e turfa e caracterizadas por meio do teor de matéria orgânica, análise elementar, pH e concentrações de metais, sendo que, para a turfa foi feita análise espectroscópica na região do infravermelho e a capacidade de complexação das substâncias húmicas de turfa com metais potencialmente tóxicos (Ni, Pb, Cu e Mn). Foram coletadas amostras de águas superficiais e analisados os principais parâmetros físico-químicos e as concentrações de metais. As amostras de solo (2,62 %) e esterco de aves (13,77 %), analisadas apresentaram baixos teores de matéria orgânica, as de esterco caprino (72,72 %) e as da mistura torta de mamona e esterco caprino (75,56 %) apresentaram altos teores de matéria orgânica. As concentrações dos metais Ni, Cr e Cd nas amostras de solo, fertilizantes, exceto na amostra torta de mamona, nas amostras de águas superficiais Pb, Ni, Cd, Al, Cu e Mn excederam os limites apresentados pelas legislações. As amostras de turfa coletadas em profundidade mais elevada (40 - 60 cm) apresentaram teor de matéria orgânica e a razão C/N mais elevada indicando que a matéria orgânica está mais decomposta e humificada. Os espectros na região do infravermelho das substâncias húmicas apresentaram bandas de absorção mais intensas do que as de turfa. Os metais Fe, K e Na apresentaram concentrações superiores na profundidade 0 - 20 cm, enquanto outros (Cd, Mo e Pb) ficaram abaixo do limite de quantificação, o Ni manteve-se constante em todas as profundidades (0 – 20; 20 – 40; 40 - 60 cm). Os valores da capacidade de complexação das substâncias húmicas de turfa por espécies metálicas neste trabalho foi 1,06; 1,53; 1,84; 2,06 mmol g<sup>-1</sup> SH; para o Pb, Cu, Ni e Mn respectivamente indicando uma ótima interação das substâncias húmicas extraídas de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana-SE.

**Palavras chaves:** Turfa, substâncias húmicas, metais, capacidade de complexação, água, solo e fertilizantes.

## ABSTRACT

This study aimed to understand the interactions between humic substances extracted from peat and metallic species, of the National Park of Itabaiana - SE, seeking a further application in the remediation of soil, surface water contaminated by agricultural activities. We collected samples of soil, fertilizer and peat and characterized by the organic matter content, elemental analysis, pH and concentrations of metals, and for peat analysis was performed in the infrared spectroscopic and complexation capacity of humic substances peat with potentially toxic metals (Ni, Pb, Cu and Mn). In surface water samples were analyzed for major physico-chemical parameters and metal concentrations. Soil samples (2.62%) and poultry manure (13.77%) analyzed showed low levels of organic matter, the goat manure (72.72%) and the mixture of castor bean and goat manure (75.56%) showed high levels of organic matter. The concentrations of the metals Ni, Cr and Cd in samples of soil, fertilizers, except for the castor-oil sample, surface water Pb, Ni, Cd, Al, Cu and Mn exceeded the limits provided by law. The peat samples collected at depth higher (40 to 60 cm) had organic matter content and C / N ratio higher indicating that the organic matter is more decomposed and humified. The infrared spectra in the region of humic substances showed absorption bands more intense than those of peat. The metals Fe, K and Na showed higher concentrations at depth 0-20 cm, while others (Cd, Pb and Mo) were below the limit of quantification, the Ni remained constant at all depths (0-20, 20-40 , 40 - 60 cm). The values of complexing capacity of humic substances of peat for metal species in this study was 1.06, 1.53, 1.84, 2.06 mmol g<sup>-1</sup> SH; for Pb, Cu, Ni and Mn respectively indicating a optimal interaction of humic substances extracted from peat of the National Park of Itabaiana-SE.

Keywords: peat, humic substances, metals, complexing, water, soil and fertilizers.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Metais potencialmente tóxicos no ambiente

Atualmente o nível de contaminação do meio ambiente com metais potencialmente tóxicos tem aumentado assustadoramente, estas contaminações são advindas de fontes antropogênicas como: mineração, efluentes industriais e domésticos e pelas atividades agrícolas, que a cada dia aumentam sua parcela de contribuição na contaminação dos solos agrícolas, águas, superficiais e subterrâneas, com metais potencialmente tóxicos os quais são introduzidos ao ambiente através dos insumos agrícolas. O termo metal potencialmente tóxico denomina uma classe de elementos que em química refere-se a uma classe de elementos químicos, muitos dos quais extremamente perigosos aos seres humanos. Entre esses metais, o chumbo (Pb) é um dos que apresentam o maior risco ambiental, em razão de seu uso intenso, toxicidade e ampla distribuição (BAIRD, 2002).

Na lista dos metais potencialmente tóxicos estão com maior frequência os seguintes elementos: Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Ni, Cd, Cr e Pb. Entre os micronutrientes aparecem vários metais potencialmente tóxicos classificados como: **essenciais**: Cu, Fe, Mn e Mo, são elementos benéficos e indispensáveis para o desenvolvimento das plantas; **benéficos**: Co e Ni são elementos que colaboram com o desenvolvimento das plantas, mas sua falta não é considerada um fator limitante; **não essenciais ou tóxicos**: Cd, Cr, Pb, entre outros, sendo elementos prejudiciais às plantas (MALAVOLTA, 1994).

O comportamento e a distribuição dos metais potencialmente tóxicos nos solos estão associados às diferentes fontes de poluentes (SICHOROVA et al., 2004), o que representa um dos maiores problemas ambientais, ou potencialmente um dos maiores. Sua movimentação no solo pode ocorrer tanto no sentido vertical como no horizontal, podendo provocar contaminação em diferentes compartimentos do solo, obviamente dependendo das características ambientais, geoquímica e a

fonte do contaminante, que é fator determinante na biodisponibilidade (SCHULIN et al., 2007).

No Brasil, há casos de solos de áreas de vinícolas no Rio Grande do Sul, com concentração de Cu em torno de  $3200 \text{ mg kg}^{-1}$ , com grande possibilidade de contaminarem a água subterrânea (MIRLEAN et al, 2007).

A origem dos metais potencialmente tóxicos presentes no solo pode ser litogênica ou antropogênica. Na origem litogênica eles ocorrem como constituintes de minerais primários em rochas ígneas ou em rochas sedimentares. A introdução de metais potencialmente tóxicos no solo pelo homem é denominada fonte antropogênica e trata-se da principal forma de poluição, sendo que os mais altos teores de metais potencialmente tóxicos encontrados na superfície do solo são normalmente devido a esta ação (JORGE, 2009).

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), nas últimas décadas as atividades antropogênicas têm elevado, substancialmente, a concentração de alguns metais potencialmente tóxicos em diversos ecossistemas. Estes ocorrem naturalmente nos solos e alguns deles, como o cobre e cobalto, desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto outros, como cádmio, chumbo, arsênio e selênio exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera (ALLOWAY, 1995; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Atualmente existe uma grande preocupação em relação ao aporte destes elementos nos solos agrícolas e nas águas, superficiais e subterrâneas. Uma vez que o Brasil, em escala mundial, é um dos maiores produtores agrícolas e o seu potencial de crescimento é enorme: dos 330 milhões de hectares de área agricultável, apenas 14 % (45 milhões) estão em produção (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2009). Neste contexto surge uma preocupação crescente, com tendência a se acentuar num futuro próximo a deficiência de micronutrientes nos solos agrícolas.

Os micronutrientes, embora sejam substâncias importantes, para o crescimento das plantas, alguns podem ser tóxicos, como o Al(III) e o Mn(II) nos solos ácidos (LAPIDO-LOUREIRO et al, 2009). Além disso, metais potencialmente tóxicos usualmente são associados aos fertilizantes fosfatados, que os contêm em maior proporção (MALAVOLTA, 1994). Estes metais potencialmente tóxicos são importantes em diversos meios, alguns são usados industrialmente em países de tecnologia avançada. Muitos são fisiologicamente essenciais para plantas e animais,

como o Cu (formação de melanina nas plantas e pigmentação da pele dos animais) e, deste modo, contribuem na saúde humana e na produtividade agrícola, porém, muitos destes metais potencialmente tóxicos são poluentes de ecossistemas (MALAVOLTA, 1994).

Em solos agrícolas, observa-se aumento da concentração dos metais potencialmente tóxico, como resultado do uso de insumos ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura, bem como de deposição dos resíduos industriais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

De acordo com O'Neill, (1993) a aplicação de esterco de origem animal, dependendo de sua origem, também pode incorporar metais potencialmente tóxicos ao solo, provenientes dos aditivos usados na alimentação animal. Ogiyama e colaboradores (2005) relataram que a adubação com esterco suíno ocasionou aumento no teor de metais potencialmente tóxico no solo, em especial de Cu e Zn. A concentração desses elementos varia conforme o material utilizado como insumo agrícola, especialmente no lodo de esgoto e nos estercos de animais (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Segundo Gonçalves Jr. e colaboradores (2000) o aumento da dosagem das aplicações dos fertilizantes e dos sais contendo os metais potencialmente tóxicos aumenta a concentração destes metais nas plantas. O cultivo intensivo dos solos com utilização de insumos químicos (fertilizantes e pesticidas) pode aumentar o teor de metais potencialmente tóxicos disponíveis às culturas (verduras, frutas e legumes) (MENDES *et al.*, 2010). Portanto vários trabalhos têm demonstrado a presença de concentrações consideráveis de metais potencialmente tóxicos em fertilizantes minerais e corretivos de acidez de solos (MENDES *et al.*, 2006).

Segundo Stigliani apud Mendes e colaboradores (2010), os metais potencialmente tóxicos incorporados por insumos agrícolas se acumulam principalmente na camada superficial do solo, o que os torna potencialmente disponíveis à absorção pelas plantas, situação que se agrava quando a quantidade de metal acumulada excede a capacidade de retenção do solo, tornando-os facilmente lixiviáveis, com conseqüente contaminação de águas subterrâneas. Esses elementos podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da

possibilidade de transferência para a cadeia alimentar, por meio das próprias plantas ou pela contaminação das águas, superficiais e subterrâneas (CHANG *et al.*, 1987; SOARES *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2007). Em virtude destes problemas ambientais, o carvão ativado tem sido um dos materiais adsorventes mais empregados na remoção de metais potencialmente tóxicos, por causa de sua grande capacidade de adsorção, possuindo, entretanto um custo muito elevado. Devido a este fato muitos materiais naturais têm sido estudados como absorvedores de metais potencialmente tóxicos, tais como xantatos de amido, resíduos de casca de árvores, pneus usados, turfas ativadas com  $\text{Na}_2\text{S}$ , materiais ricos em tanino, lignina, quitina, biomassa morta, casca de arroz, zeólitas, argilas, cinzas volantes, areias com coberturas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lã, algodão modificado e turfas (FRANCHI, 2004), neste contexto a turfa tem surgido como alternativa de baixo custo para a remoção de metais potencialmente tóxicos em ecossistemas aquáticos e terrestres.

## 1.2 Turfa

A turfa é um material geologicamente antigo, rico em matéria orgânica, formado pela decomposição lenta, tanto química como microbiológica, de materiais de origem vegetal em ambientes úmidos, ácidos, de pouca oxigenação como pântanos e várzeas de rios e lagos (SANCHES; CAMPOS; VIEIRA, 2007). É um material quimicamente complexo constituído por quatro grupos principais: betumes (ácidos graxos, ceras e esteróides), substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas), carboidratos (principalmente celulose e proteínas) e ligninas (substâncias polifenólicas, a exemplo dos ácidos húmicos). Os grupos funcionais polares existentes, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e éteres estão envolvidos na formação das ligações químicas e a ionização dos grupamentos ácidos, explicam a grande atração por cátions básicos (BROWN *et al.*, 2000).

A turfa por ser um material de baixo custo e com alta capacidade de complexar metais potencialmente tóxicos, devido seus grupos funcionais, tem sido estudada para ser aplicada com fins de remediação de áreas degradadas (PETRONI, 2000) Franchi e colaboradores (2003) afirmaram após testes laboratoriais, que a turfa é um valioso coadjuvante em programas de recuperação

ambiental de áreas degradadas por atividade mineradora. Deste modo, vários trabalhos têm demonstrado o uso de turfa na remediação de solos e águas superficiais (COUILLARD, 1994; BAILEY *et al.*, 1999; LAMIN *et al.*, 2001; BROWN *et al.*, 2000; RINGQVIST *et al.*, 2002; FINE *et al.*, 2005).

A formação das turfeiras tem por origem a sedimentação da areia, limo e argila oriundos dos terrenos à montante, a deposição de vegetais que crescem emergindo ou sobrenadando na água e a contribuição das plantas existentes nas bordas da região alagada. Estima-se que são necessários de 100 a 500 anos para produzir uma camada de 30 centímetros de turfa (LAMIM, *et al.*, 2001). São reconhecidas em todo mundo por desempenhar uma função vital nos processos biogeoquímicos da biosfera (FONG & MOHAMED, 2007).

As turfás brasileiras podem ser classificadas como: hídrica, fibrosa e lenhosa. A primeira é formada em ambiente aquoso ou subaquoso, produzindo uma espécie de turfa rudimentar à base de algas, polens, plânctons e flora aquática. A segunda, comum na região sudeste do Brasil, ocorre na superfície de terrenos, originada por acúmulos orgânicos naturais ou plantada pelo homem, compondo-se de fibras e filamentos pouco decompostos, imersos em matriz de aspecto gelatinoso, de coloração escura ou marrom. A terceira é formada por vegetais de grande porte e originada na superfície de terreno. Grande parte da matéria orgânica da turfa está humificada, mas ainda consiste de um material suscetível de fermentar e tornar-se estabilizado (LAMIM *et al.*, 2001).

Segundo a *International Peat Society – IPS* (1997), mais de 90 % das turfeiras no mundo situam-se nos cinturões frios e temperados do Hemisfério Norte; o remanescente concentra-se em latitudes tropicais e subtropicais, em sua maioria em ambientes de florestas densas ou pantanosas. Em todo o mundo existem cerca de 500 milhões de hectares de turfa (aproximadamente metade da área da Europa), contribuindo com cerca de 0,7 bilhões ton de carbono orgânico refratário nos ambientes (ROSA, 2001). Só o Brasil possui reservas estimadas em 1,6 bilhões de metros cúbicos de material turfeiro distribuído em mais de duzentas turfeiras ao longo de seu território (SANCHES *et al.*, 2007). O Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM - através da Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais - CPRM – fez a descoberta de inúmeras turfeiras no território nacional

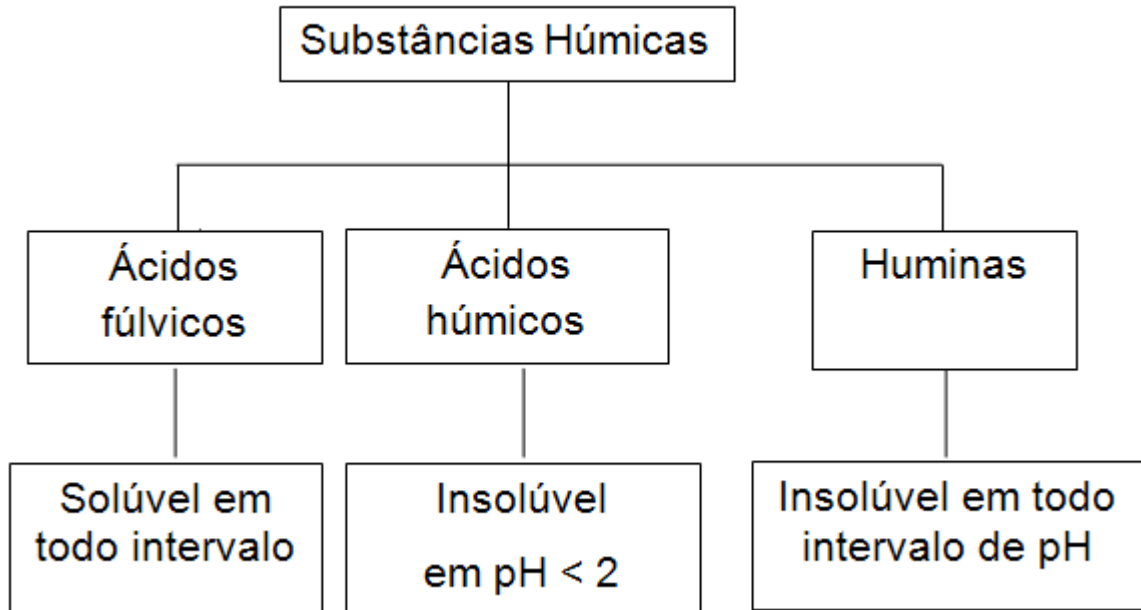


como fruto de vários projetos de prospecção regional, nas faixas litorâneas: Região Sul, Sudeste, Centro Oeste, Região do Alto São Francisco, Faixa Costeira da Bahia e Sergipe, Nordeste Oriental (AL, PE, PB, RN) e Nordeste Setentrional (MA, PI, CE) (FRANCHI *et al.*, 2003). Na faixa costeira do estado de Sergipe existem treze jazimentos cadastrados, onze constituem pequenos depósitos, onde se estima a reserva geológica, em base seca, da ordem de  $2,5 \times 10^6$  ton de turfa (BOMFIM *et al.*, 2002). Desta forma, a turfa do estado de Sergipe representa um recurso natural com ótimas perspectivas de aproveitamento econômico.

### 1.3 Substâncias húmicas

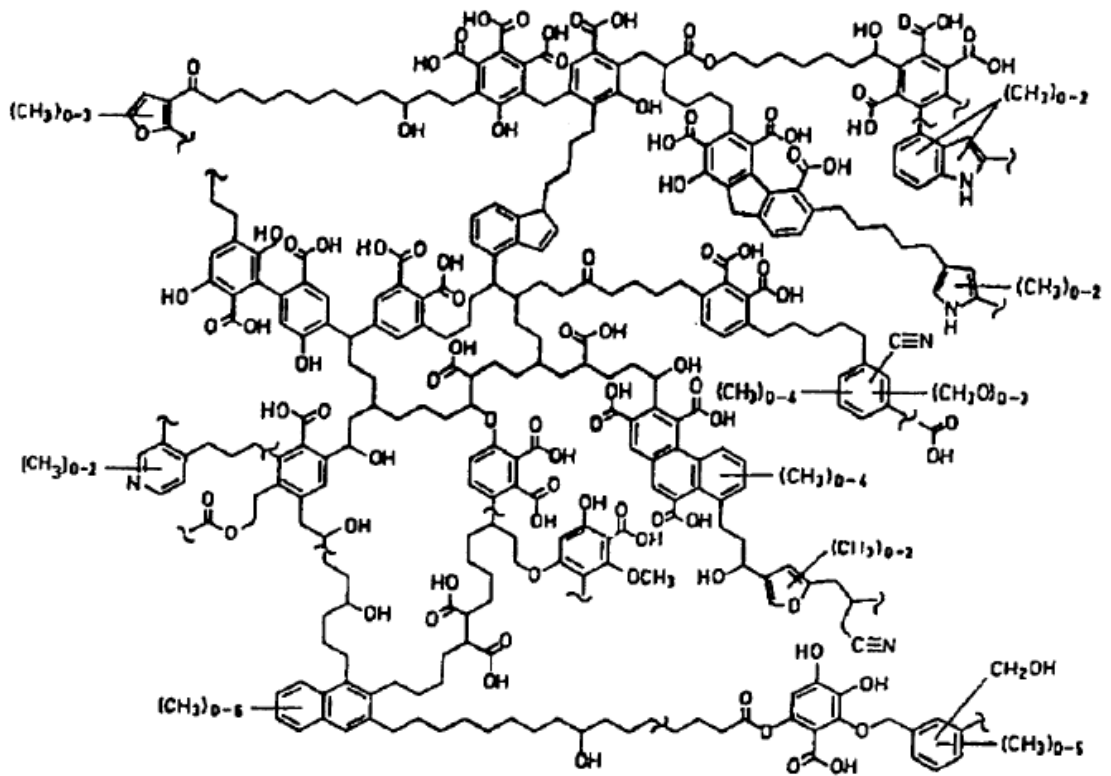
Os principais constituintes da turfa são compostos conhecidos como substâncias húmicas (SH) (cerca de 80 %). As substâncias húmicas (SH) são compostos orgânicos refratários, de cor escura, heterogênea, que ocorrem em solos, sedimentos e águas como resultado da transformação química e biológica de resíduos vegetais e animais (ZACCONE *et al.*, 2009). São formadas aleatoriamente a partir da decomposição de tecidos de plantas, metabolismo ou catabolismo de microrganismos ou de ambos, e são de fundamental importância para o crescimento de plantas e para o controle bioquímico do carbono orgânico no ecossistema global.

Geralmente as SH são fracionadas em função de sua solubilidade em três principais frações (Figura 1). Os ácidos húmicos (AH) definidos operacionalmente como a fração das SH solúvel em meio alcalino diluído a qual precipita pela acidificação do extrato alcalino, os ácidos fúlvicos (AF) permanecem em solução quando o extrato alcalino é acidificado e a humina é a fração não extraída por ácido ou álcali diluído (ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000).

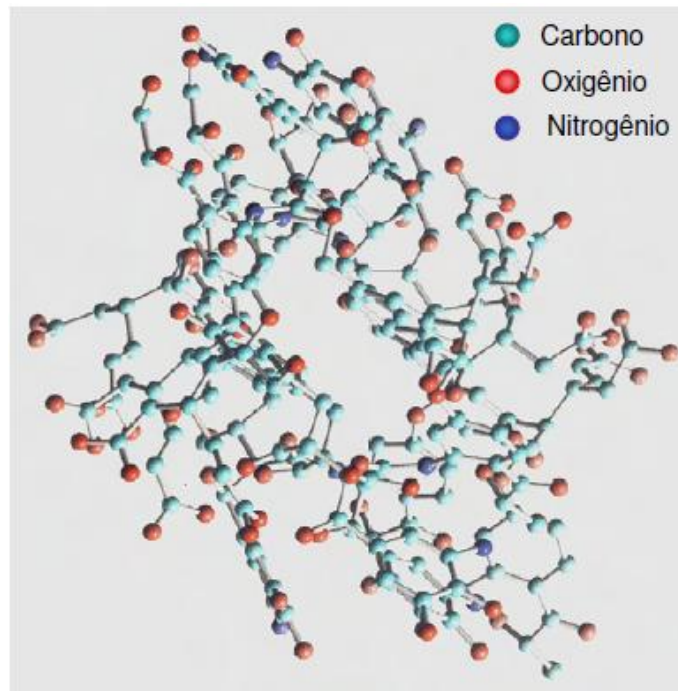


**Figura 1.** Esquema de fracionamento do material orgânico e das substâncias húmicas presentes no solo tipo turfa adaptado de (ROSA, 1998)

As SH pertencem a uma classe de compostos sem qualquer identidade genérica, contendo muitos grupos funcionais em suas estruturas, que lhes confere uma capacidade excepcional para a complexação com os íons metálicos (BOTERO *et al.*, 2010). Sua estrutura é de difícil definição, devido sua química heterogênea e sua variabilidade geográfica (SANCHES *et al.*, 2007), apesar de esforços de pesquisadores da área, pouco se conhece sobre sua estrutura química. Segundo Stevenson (1985), há muitas propostas estruturais para as SH, (Figura 2 e Figura 3), entretanto nenhuma parece ser inteiramente satisfatória. Diante das várias estruturas propostas por pesquisadores ainda existe uma dificuldade na definição de uma estrutura para as substâncias húmicas que provavelmente está associada aos diferentes estágios de degradação do material, como também da origem do solo, das condições ambientais ao qual o solo está exposto e também aos tipos de microrganismos que participam do processo de decomposição.



**Figura 2.** Estrutura bidimensional proposta para uma fração dos ácidos húmicos (SCHULTEN, 1995)



**Figura 3.** Modelo estrutural proposto para uma fração de ácido húmico proposto por (SEIN *et al.*, 1999)

Piccolo (2002) aplicou o conceito da química das supramoléculas para SH e, por meio de uma série de evidências cromatográficas (PICCOLO *et al.*, 1996) e espectroscópicas (SIMPSON, 2002; PICCOLO & SPITELLER, 2003) postularam uma nova concepção para a estrutura das SH moléculas orgânicas diversas, mas relativamente pequenas, formam agregados unidos entre si por ligações hidrogênio e interações hidrofóbicas fracas, formando um arranjo supramolecular. Esse arranjo apresenta massa molecular só aparentemente elevada, mas que pode ser constante e indefinidamente alterada de acordo com as variações nas condições do meio de reação (DOBBSS *et al.*, 2009).

Apesar de existir contradições quanto ao modelo estrutural, algumas características das SH já estão bem definidas: as frações de ácido húmico e ácido fúlvico são misturas heterogêneas de moléculas poli difusas, com intervalos de massa molar variando de algumas centenas até milhões (STEVENSON, 1985); Cameron e colaboradores (1972) observaram um amplo intervalo de massa molar entre 2400 – 1360000 Da para os ácidos fúlvicos. há variação da razão entre ácido húmico e ácido fúlvico em função do tipo de solo, essa razão está associada ao grau de humificação do mesmo (ROCHA & ROSA, 2003); os ácidos húmico e fúlvico apresentam alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e alcoólicas e carboxilas de vários tipos (STEVENSON, 1985).

#### **1.4 Importância das substâncias húmicas no ambiente**

As SH são ambientalmente importantes principalmente pelas seguintes razões:

- 1) podem influenciar no transporte, biodisponibilidade e complexação de metais e pesticidas no ambiente;
- 2) reduzem a toxicidade de certos metais (p.e.  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ ) para organismos aquáticos incluindo peixes;
- 3) dependendo das condições do meio possuem características oxiredutoras. Podem influenciar na química aquática como, por exemplo, interação com pesticidas

(MARTIN-NETO *et al.*, 2001;) e redução do íon Hg(II) para Hg<sup>0</sup> (ROCHA *et al.*, 2000; ROMÃO *et al.*, 2002);

4) atuam no mecanismo de sorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera (ROCHA & ROSA, 2003);

5) quando presentes em altas concentrações durante o processo de tratamento de água podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados os quais possuem características cancerígenas (ROSA, 2001).

### **1.5 Interações entre substâncias húmicas de turfas e espécies metálicas**

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

Buffle e colaboradores (1990) afirmaram que os complexantes naturais como as SH, por sua heterogeneidade físico-química, desempenham um importante papel no controle das concentrações de íons metálicos livres em sistemas naturais, agindo como um tampão desses íons. Por causa destas propriedades de complexação, das substâncias húmicas, de agirem como importantes tampões naturais no ambiente, estas ligam - se fortemente a contaminantes orgânicos e inorgânicos. Sabe - se que esta complexação ou retenção de metais potencialmente tóxicos no solo pode ser afetada por vários fatores, além do teor de argila como, por exemplo, a presença de óxidos, teor de carbono e pH do solo (KABATA-PENDIAS, 2001; FADIGAS *et al.*, 2006; CLEMENTE & BERNAL, 2006; KIDD *et al.*, 2007; BOSE & BHATTACHARYYA, 2008). Os ácidos húmicos são importantes, no potencial de imobilização de metais em solos (SILVA *et al.*, 2006). A matéria orgânica por apresentar alta reatividade, regula a atividade de metais potencialmente tóxicos e elementos fitotóxicos afetando na mobilidade, volatilidade, biodegradabilidade e conseqüente toxicidade de moléculas adicionadas ao solo (SILVA *et al.*, 2006). Isso revela um importante papel desses compostos na manutenção da vida, visto que

possibilita aos organismos adaptação frente a grandes perturbações no ambiente. Portanto a complexação só ocorre devido à presença de grupos oxigenados na estrutura das SH (ZHANG *et al.*, 1996), podendo influenciar nos ciclos biogeoquímicos.

Os complexos formados apresentam estabilidade variada para cada metal, sendo mais elevada para metais potencialmente tóxicos. A estabilidade do quelato SH-Metal é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de sítios de coordenação, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração de SH, pH e tempo de complexação (ROCHA *et al.*, 1997). Esta estabilidade termodinâmica e cinética do complexo SH-contaminante influencia diretamente seu transporte, acumulação e disponibilidade biológica na biosfera (ROSA, *et al.*, 2007).

De acordo com Rocha e Rosa (2003) estudos concluíram que para caracterizar a "reatividade" da ligação entre esses compostos e SH, são necessários procedimentos analíticos adequados que forneçam informações sobre a estabilidade termodinâmica - cinética.

Estudos de troca-iônica têm demonstrado que a disponibilidade de espécies metálicas, ligadas as SH parece ser dependente também de fatores cinéticos. Além disto, a força e natureza da ligação entre SH e esses compostos são fortemente influenciadas pelo tamanho molecular das SH, cujas massas molares podem variar, por exemplo, de  $> 100$  a  $< 5$  kDa (NINFANT'EVA *et al.*, 1999). Por isso procedimentos de fracionamento por tamanhos moleculares são alternativas viáveis para reduzir a polidiversidade das SH, obter frações distintas com propriedades similares e permitir a caracterização de suas interações com espécies metálicas (ROCHA *et al.*, 1999). Qualquer modelo completo de especiação química deverá ser capaz de distinguir formas de íons metálicos livres, de formas complexadas. Na maioria dos casos, a concentração da espécie metálica livre é determinada e em seguida estimada a concentração das espécies metálicas complexadas (PERDUE, 1998).

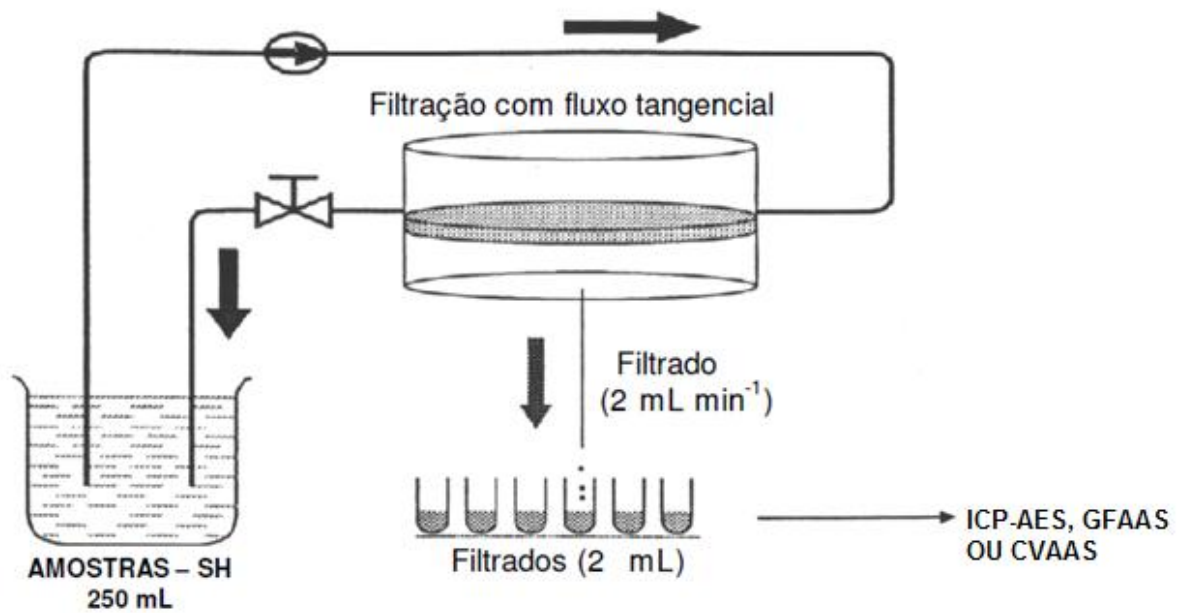
## 1.6 Ultrafiltração com fluxo tangencial

A especiação de metais pela técnica de ultrafiltração baseia-se na separação da matéria orgânica natural (MON) e/ou SH das espécies metálicas livres e complexadas pela filtração em membrana. Devido ao fato da MON e SH apresentarem tamanhos moleculares maiores, estas são retidas pela membrana enquanto os metais livres são filtrados (ROCHA; ROSA, 2003; ROCHA *et al.*, 2002; ROMÃO *et al.*, 2003).

Diversas técnicas têm sido utilizadas no estudo de complexação de metais por SH dentre as quais se pode citar a voltametria (TOWN, 1993), potenciometria (MATHUTHU, 1993), ultrafiltração (BUFFLE, 1990) e cromatografia (NIFANT'EVA, 1999). Todas essas técnicas possuem vantagens e limitações (TUSCHALL JR., 1983; THURMAN, 1985; BURBA, 2001).

A ultrafiltração (UF) é um dos métodos citados na literatura utilizado no estudo de complexação de substâncias húmicas (AIKEN, 1985; SANTOS *et al.*, 2007). Este procedimento também tem sido empregado para fracionar a matéria orgânica em diferentes tamanhos moleculares. Os solutos dissolvidos são separados por membranas de acordo com o tamanho molecular (BURBA *et al.*, 1995; ASTER *et al.*, 1996; ROCHA *et al.*, 1999, 2000b). É um procedimento barato, versátil, não destrutivo e sem adição de reagentes, minimizando a possibilidade de alterações na amostra original (KILDUFF & WEBER, 1992).

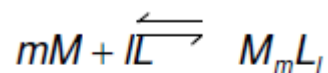
Burba e colaboradores (2001) desenvolveram um procedimento de ultrafiltração com fluxo tangencial e simples estágio (UF-FT) capaz de discriminar a concentração do metal livre (Figura 4). O sistema UF-FT comparado com o UF convencional apresenta vantagens como trabalhar com sistemas abertos, redução de efeitos da polarização e/ou entupimento das membranas; menor volume do filtrado diminuindo o tempo de filtração e minimizando deslocamentos no equilíbrio da solução, além da maior rapidez na filtração (cerca de 2 mL min<sup>-1</sup>).



**Figura 4.** Esquema do procedimento analítico utilizado para estudo de complexação dos metais potencialmente tóxicos (Adaptado de Rocha e Rosa, 2003)

Para o estudo de reações de complexação de substâncias húmicas têm sido utilizados modelos matemáticos, os quais são baseados nas propriedades físicas das SH. Todos os modelos de complexação das espécies metálicas, por SH são empíricos haja vista a complexidade do sistema. Logo, um modelo deve descrever a interação das espécies em função da concentração de SH, do pH e concentração iônica (PERDUE, 1998).

A expressão de equilíbrio que descreve uma reação de complexação de  $M$  por um sítio de ligação simples de um ligante  $L$  é



$$K = \frac{[M_m L_l]}{[M]^m [L]^l}$$

Onde os termos  $M$ ,  $L$  e  $ML$  representam as concentrações das espécies em estudo, ligante e do complexo, respectivamente. Muitos dados de complexação encontrados na literatura foram obtidos tratando os sítios complexantes como ligantes dissolvidos em uma solução, não considerando a existência de interações



entre os sítios e negligenciando a influência da carga elétrica da molécula na reação de complexação (ANTONELLI *et al.*, 2001; SOARES & VASCONCELOS *et al.*, 1994; TOWN & POWELL *et al.*, 1992; ABATE & MASINI, *et al.*, 1999).

Métodos gráficos que utilizam modelos de ligantes discretos são utilizados para avaliar e modelar sistemas e determinar o valor de  $k$  e  $[L]$  para os complexos formados entre espécies metálicas e diversos ligantes. Dentre estes, os mais discutidos na literatura estão SCATCHARD (1957) e RUZIC (1982), os quais utilizam linearizações para o modelo de formação de complexo 1:1, considerando um número finito de diferentes sítios complexantes nas SH e inexistência de interações entre esses sítios (PARMEGGIANI & MASINI, 2003).

## 2 RELEVÂNCIA DO TRABALHO

A agricultura em Itabaiana – SE, se intensificou a partir da década de 1980 através da implantação de perímetros irrigados como Jacarecica, Ribeira e Macela. Estes perímetros são cultivados por pequenos agricultores e neles são produzidos cereais, frutas e verduras que abastecem todo o Estado de Sergipe. Portanto, em virtude da intensificação da produção agrícola na região, tempo de cultivo e sucessivas aplicações de fertilizantes e corretivos, que provavelmente causam poluição dos solos e águas superficiais com metais potencialmente tóxicos, é de fundamental importância que se desenvolvam em Itabaiana, novas tecnologias para o tratamento de águas e solos e para remoção de metais potencialmente tóxicos, de baixo custo e de fácil acesso.

## 3 OBJETIVO GERAL

Caracterizar e avaliar o potencial das substâncias húmicas extraídas de turfas coletadas no Parque Nacional Serra de Itabaiana-SE visando sua aplicabilidade como complexante de metais potencialmente tóxicos na região do agreste sergipano.

### 3.1 Objetivos específicos

- Caracterizar as amostras de turfas do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, solo e fertilizantes das áreas agricultáveis no entorno do açude Macela, Itabaiana – SE, através de teor de matéria orgânica, razões atômicas, pH e concentrações de metais.
- Caracterizar amostras de água coletadas em diferentes pontos no açude Macela, Itabaiana - SE através de parâmetros físico-químicos ( pH, condutividade elétrica, temperatura e sólidos totais dissolvidos ) e concentrações de metais.
- Extrair substâncias húmicas de amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE.
- Caracterizar substâncias húmicas extraídas de amostras de turfas e turfa *in natura* coletadas em diferentes profundidades do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, através de espectroscopia na região do Infravermelho.
- Determinar a capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, na profundidade de 0 – 20 cm, com as espécies metálicas Cu, Ni, Mn e Pb.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Localização e descrição das áreas em estudo

#### 4.1.1 Turfeira do Parque Nacional Serra de Itabaiana

O Parque Nacional Serra de Itabaiana é o primeiro parque nacional do estado de Sergipe. Situado na Mesorregião do agreste deste estado (localizado a 10°40'52" S e 37°25'15" W) abrange os municípios de Areia Branca, Itaporanga d'Ajuda e Laranjeiras (BEZERRA *et al.*, 2008). Foi institucionalizado em junho de 2005 e compreende uma área de 7966 hectares, dos quais apenas 3,5 % estão regularizados.

No Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE, as turfeiras ocorrem na encosta Leste onde há a deposição de sedimentos oriundos da rocha mãe formadora do domo de Itabaiana, formando, solos compostos por areias quartzosas distróficas, excessivamente drenadas, moderadas a extremamente ácidas e de baixa fertilidade natural (EMBRAPA 1975) (Figura 5).



**Figura 5.** Turfeira no Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE

**Fonte:** CARVALHO, V. M. C.

#### **4.1.2 Açude Macela, Itabaiana - SE**

A construção do açude Macela, no município de Itabaiana, teve início no ano de 1953 e foi concluído em 1957, dentro de uma perspectiva de atuação da Inspeção Federal de Obras Contra a Seca (INFOCS). Este órgão visava atenuar as situações geradas pela irregularidade pluviométrica nas áreas semi-áridas do Nordeste brasileiro, através de uma política de construção de açudes, aguadas, barragens e abertura de estradas. Localiza-se no bairro Macela região próxima do centro do município, sendo construído pelo Departamento Nacional de Obras Contra a Seca (DNOCS), para armazenar um volume aproximado de 2 135 200 m<sup>3</sup> com capacidade para irrigar 24 ha de terra. Apresenta um barramento com 710 m de perímetro, 4 m de largura e 14 m de profundidade (Figura 6).

Segundo dados da Secretaria de Agricultura e Pecuária e do abastecimento Alimentar do município de Itabaiana – SE, o perímetro irrigado da Macela possui uma área agricultável de 55,5 hectares, com um número de 24 propriedades que se caracteriza pela policultura, onde são exploradas: quiabo, acerola, cana-de-açúcar, pepino, coentro, tomate, alface, brócolis, batata doce, macaxeira, maxixe, salsa, hortelã miúdo, pimentão, cebolinha, vagem, feijão de corda. Dentre os 24 proprietários, 11 proprietários fazem rotação de cultura e utilizam a calagem, adubos orgânicos (caprino, torta de mamona, bovino, e galináceos) e adubos químicos (superfosfato simples – fórmula 18:18:18 e uréia).



**Figura 6.** Açude Macela, Itabaiana – SE

**Fonte:** CARVALHO, V. M. C.

## 4.2 Equipamentos

- Agitador magnético; vertex mod 78HW -1.
- Balança analítica com precisão 0,0001 g; celtac FA2104N.
- Bloco digestor; Tecnal, modelo TE 040/25 com controlador de temperaturas para rampas e patamares; Tecnal, modelo 007MP.
- Centrífuga; Quimis O 222 T 208.
- Equipamento para análise elementar CHNS – O; Thermo Finnigan Flash E A 1112 séries.

- Espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES); Jobin Ivon Horiba e modelo Ultima 2.
- Estufa com renovação de ar; Biopar S 480 AD.
- pH portátil para medidas de campo.
- Micropipetas automáticas de volumes variáveis; Peguepet.
- Mufla; Fornitec modelo HW 1000.
- Chapa de aquecimento; Vertex modelo DB – II – XMTD.
- Vidraria comum a um laboratório de Química Analítica.
- Condutivímetro portátil; Gehaka CG 1800.
- Bomba peristáltica; Milan modelo 204.
- Espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier; Jasco, modelo FT/IR – 4200.
- Filtro de membrana com porosidade 1 kDa e 47 mm de diâmetro (polietersulfônica, German Pall-Filtron OMEGA).
- Sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial.
- pHmetro Marconi PA 200.

### **4.3 Reagentes e solventes**

- Acido clorídrico P. A.: Synth
- Ácido nítrico P. A.: Synth
- Água destilada
- Hidróxido de sódio P. A. Synth
- Peróxido de hidrogênio P. A: Synth

### **4.4 Preparo das soluções**

Todos os reagentes utilizados foram de grau e pureza analítica e as soluções preparadas com água destilada.

#### 4.5 Coletas e preparo das amostras de turfa, solos e fertilizantes orgânicos e inorgânicos

As amostras de turfa foram coletadas em diferentes profundidades (0 - 20 cm, 20 - 40 cm e 40 - 60 cm) em uma região (latitude 10° 45' 30,2" S e longitude 037° 20' 24,9" W) do Parque Nacional da Serra de Itabaiana (Figura 7). As amostras de solo foram coletadas nas regiões produtoras de hortaliças, localizadas em Itabaiana – SE, em regiões próximas ao Açude Macela, Itabaiana – SE, na profundidade de 0 - 20 cm (Figura 8). As amostras de fertilizantes para análise foram adquiridas com os proprietários dos sítios das regiões acima citadas. Todas as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, para evitar contaminação do material e levadas ao laboratório. Foram colocadas em recipientes apropriados e levadas à estufa por aproximadamente 24 horas, a uma temperatura de 50°C para secagem. Logo em seguida foram peneiradas em malha de 2 mm.



**Figura 7.** Coleta de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE

**Fonte:** OLIVEIRA JR., J. A.



**Figura 8.** Local da coleta do solo no entorno do açude Macela, Itabaiana – SE

**Fonte:** CARVALHO, V. M. C.

#### 4.6 Coletas e preparo das amostras de água

As amostras de água foram coletadas em quatro pontos distintos do açude Macela, Itabaiana – SE (Figura 9). Nos locais das coletas, foram analisados os principais parâmetros físico - químicos da água. Após a coleta, as amostras foram acidificadas com ácido clorídrico concentrado até pH ~ 2,0.



**Figura 9.** Foto de satélite do açude Macela, Itabaiana – SE

**Fonte:** Google Earth

## 4.7 Caracterização das amostras

### 4.7.1 Determinações de metais biodisponíveis originalmente complexados às amostras de turfa, solo e fertilizantes

As amostras foram digeridas para determinação dos metais biodisponíveis originalmente complexados à matéria orgânica, seguindo o procedimento descrito por Rosa (1998). Foi pesado aproximadamente 1 g de cada amostra, transferidas para tubos de digestão (esse processo foi feito em triplicata para cada amostra), foram adicionados 10 mL de ácido nítrico P.A. ( $\text{HNO}_3$ ), após aquecimento foi adicionado 1 mL de peróxido de hidrogênio P.A. ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A solução foi aquecida até tornar-se límpida. Para o branco da análise foi repetido o mesmo procedimento sem adição da amostra (Figura 10). Ao fim da digestão as amostras foram filtradas e transferidas para balões volumétricos de 25,00 mL. Depois levadas para determinação de molibdênio, chumbo, níquel, cromo, cádmio, alumínio, bário, ferro, sódio, potássio, cobre e manganês utilizando-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES) de marca Jobin Ivon - Horiba de modelo Ultima 2, do laboratório de análise da Petrobras, Sergipe.

Todas as vidrarias passaram por um processo de descontaminação com uma solução de  $\text{HNO}_3$  25 %, em seguida foram enxaguadas exaustivamente com água destilada.



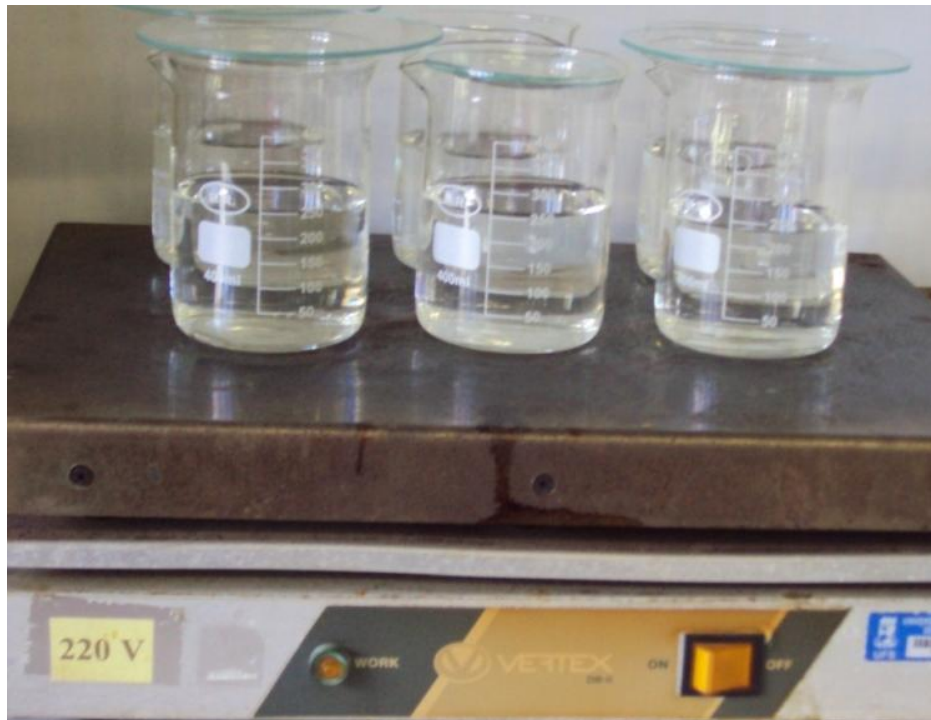
**Figura 10.** Digestão das amostras das amostras de turfás, solos e fertilizantes

Fonte: CARVALHO, M. C. V



#### 4.7.2 Determinação de metais presentes nas amostras de água do açude Macela, Itabaiana - SE

Foram retiradas três alíquotas de 250,0 mL, para cada ponto da coleta, e colocadas em béqueres, adicionados 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  (P.A), 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% e aquecidas até a solução torna-se límpida (Figura 11). Para o branco foi utilizado 250,0 mL de água destilada. Após a digestão das amostras, estas foram filtradas e transferidas para balões de 25,00 mL, sendo os meniscos aferidos com água destilada e acondicionados em recipientes de vidro e feita a determinação dos metais: molibdênio, chumbo, níquel, cromo, cádmio, alumínio, bário, ferro, sódio, potássio, cobre e manganês por ICP-AES.



**Figura 11.** Digestão das amostras das amostras de água do açude Macela, Itabaiana-SE

**Fonte:** CARVALHO, M. C. V

#### **4.7.3 Teores de matéria orgânica das amostras de turfa, solo e fertilizantes orgânicos**

As amostras foram calcinadas em mufla a temperatura de 750 °C, por 4 h, em cadinhos de porcelana previamente tarados. Foi determinado o teor de matéria orgânica pela diferença da massa do material seco antes e após calcinação e o resíduo final considerado o teor de matéria inorgânica (Rosa *et al.*, 2000)

#### **4.7.4 Análise elementar das amostras de turfa, solo e fertilizantes orgânicos**

A composição elementar (C, H, N e S) foi determinada em equipamento para análise elementar CHNS – O Thermo Finnigan Flash E A 1112 séries. O teor de oxigênio foi determinado indiretamente pela diferença dos teores de C, H, N e S total de acordo com a seguinte expressão  $\%O = [100 - (\%C + \%H + \%N + \%S)]$ , o material inorgânico foi descontado da amostra.

#### **4.7.5 Determinação do pH das amostras de turfa, solo e fertilizantes orgânicos**

As determinações do pH foram feitas em suspensão amostra – água destilada, na proporção 1:2,5 (v/v) após repouso por 50 minutos, foram feitas medições através de um aparelho de pH Marconi PA 200.

#### **4.7.6 Espectroscopia na região do infravermelho das amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE**

A espectroscopia no infravermelho foi feita com pastila de KBr na faixa espectral de 650 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  em espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier; Jasco, modelo FT/IR – 4200.

#### 4.7.7 Extração de substâncias húmicas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE

Foi utilizado o procedimento adotado por pesquisadores associados à *International Humic Substances Society (IHSS)*, o qual se baseia na extração alcalina na razão solo/extrator 1:10 (m/v). A extração foi realizada em solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH), com tempo de agitação de 4 h, a temperatura ambiente, sob atmosfera de nitrogênio (Figura 12). Após a extração, a amostra foi centrifugada com a finalidade de separar a humina.



**Figura 12.** Extração das substâncias húmicas de amostras de turfas em atmosfera de nitrogênio

**Fonte:** SANTANA; J. A. S.

#### **4.7.8 Capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, e íons de metais potencialmente tóxicos (Mn, Pb, Cu, e Ni)**

Para determinação da capacidade complexante das SH extraídas das amostras de turfa pelas espécies metálicas foi utilizado o sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial, equipado com membrana de porosidade para tamanhos moleculares correspondentes a 1 kDa (polyethersulfone, Gelman Pall-Filtron OMEGA). Foram adicionadas alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  a 5000  $\mu\text{L}$  de solução padrão 600  $\text{mg L}^{-1}$  dos íons metálicos para atingir concentrações iniciais de 0,24 e final de 31,22  $\text{mg L}^{-1}$  em volume de 250,0 mL de solução de SH 100  $\text{mg L}^{-1}$  e pH ajustado para 5,0. A primeira alíquota filtrada corresponde ao tempo zero, ou seja, antes da adição da solução dos metais. . Após cada adição o sistema foi deixado sob agitação por 15 minutos para atingir o equilíbrio de complexação, foram coletadas alíquotas de 2,0 mL. Os filtrados foram acidificados com solução diluída de  $\text{HNO}_3$  e as concentrações das espécies metálicas livres foram determinadas por ICP-AES (SANTOS *et al.*, 2007).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das amostras de turfa, solo e fertilizantes

#### 5.1.1 Teor de matéria orgânica, razões atômicas e pH das amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização das amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades (0-20, 20-40 e 40-60 cm) no Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, na qual foram determinados o pH, o teor de matéria orgânica (MO) e as razões atômicas C/N e C/H.

**Tabela 1.** Determinação do pH, teor de MO, razão atômica (C/N e C/H) das amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 – 40 e 40 – 60 cm) na região do Parque Nacional Serra de Itabaiana - SE

Profundidade (cm)	pH	MO%	Razão atômica	
			C/N	C/H
0 – 20	3,58	38,62	14,60	0,58
20 – 40	3,10	33,99	15,70	0,71
40 – 60	3,76	95,64	21,60	0,65

Os valores de pH manteve-se entre 3,10 e 3,76. De acordo com a classificação de Lucas (1985), turfa com pH entre 3,6-4,2 é classificada como muito ácida. A acidez da turfa pode estar relacionada com a colonização pelo musgo *sphagnum*, que torna o local acidificado devido à absorção de cátions e liberação de hidrogênio, diminuindo a taxa de decomposição natural da matéria orgânica (PAES-DANTAS; NASCIMENTO-Jr; RIBEIRO, 2009). Os baixos valores de pH e o elevado teor da acidez potencial estão relacionados ao elevado teor de matéria orgânica, característica das amostras em estudo.

Foi observado que o teor de MO permaneceu praticamente constante nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm, entretanto na profundidade 40-60 cm o teor de MO foi mais elevado (95%), isso pode estar associado a uma matéria orgânica mais decomposta em profundidade mais elevada e está de acordo com a literatura, a qual apresenta resultados em média 77,25 % para material seco (KIEHL, 1985).

As razões atômicas C/H e C/N são utilizadas para identificar substâncias húmicas de diferentes origens, para monitorar mudanças estruturais em diferentes ambientes para constituintes das SH (SANCHES *et al.*, 2007; XIAOLI *et al.*, 2007). A razão atômica C/N é um indicativo do grau de decomposição da matéria orgânica (ou grau de humificação), 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. A razão C/N apresentou menor valor na profundidade de 0-20 cm, indicando baixa decomposição da matéria orgânica em perfis menos profundos. No entanto ocorreu um aumento da razão C/N com o aumento da profundidade de coleta das amostras.

Segundo Stevenson (1994), a razão C/H indica o grau de aromaticidade, isto é, quanto maior a razão C/H, maior o grau de aromaticidade das substâncias húmicas, pois o aumento de carbono em relação a hidrogênio caracteriza um composto com maior aromaticidade, onde se tem dupla ligação e menos hidrogênio. Os valores encontrados, próximos de 1 (um) indicam relativa aromaticidade, considerando que na molécula do benzeno temos  $C_6H_6$  quanto maior for o valor dessa razão, maior a aromaticidade da matéria orgânica presente na turfa.

### 5.1.2 Teor de metais biodisponíveis originalmente complexado a turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE

A Tabela 2 mostra os resultados das concentrações dos metais naturalmente presentes nas amostras de turfa coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 – 40 e 40 – 60 cm) na região do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE.

**Tabela 2.** Concentrações dos metais biodisponíveis naturalmente presentes nas amostras de turfa coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 – 40 e 40 – 60 cm) região do Parque Nacional Serra de Itabaiana-SE

Metais	Profundidade (cm) Concentração em mg kg <sup>-1</sup>			Referências
	0- 20	20 – 40	40 – 60	
<b>Al</b>	3796,0 ± 0,8	1972,0 ± 0,1	3927,0 ± 0,3	851 ROSA <i>et al</i> (2002)
<b>Ba</b>	14,0 ± 0,1	11,0 ± 0,1	21,0 ± 0,1	
<b>Fe</b>	2887,0 ± 0,4	743,0 ± 0,2	336,0 ± 0,1	2277 ROSA <i>et al</i> (2002)
<b>K</b>	409,0 ± 0,1	133,0 ± 0,3	88,0 ± 0,1	-
<b>Mn</b>	5,0 ± 0,1	13,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	74,6 ROSA <i>et al</i> (2002)
<b>Na</b>	1791,0 ± 0,1	1300,0 ± 0,8	1133,0 ± 0,5	-
<b>Cd</b>	*<LQ	*<LQ	*<LQ	
<b>Cr</b>	13,7 ± 1,9	16,0 ± 3,4	14,1 ± 2,4	0,9 ROSA <i>et al</i> (2002)
<b>Cu</b>	4,6 ± 1,2	4,6 ± 0,5	9,6 ± 0,9	1,7 ROSA <i>et al</i> (2002)
<b>Mo</b>	*<LQ	*<LQ	*<LQ	
<b>Ni</b>	2,3 ± 0,7	3,5 ± 1,0	2,8 ± 0,2	2,1 ROSA <i>et al</i> (2002)
<b>Pb</b>	*<LQ	*<LQ	*<LQ	

\*<LQ = menor que o limite de quantificação  $\bar{n}=3$

Os íons metálicos cádmio, molibdênio e o chumbo ficaram abaixo do limite de quantificação da técnica utilizada. O íon alumínio apresentou altas concentrações nas profundidades 0-20 cm e 40-60 cm. As concentrações dos íons metálicos bário e cobre aumentaram com o aumento da profundidade de coleta das amostras de turfas. As concentrações de cromo e níquel foram praticamente constantes nas três profundidades (0 - 20, 20 - 40 e 40 - 60 cm).

As concentrações de cobre nas amostras de turfa nas profundidades 0 - 20 e 20 - 40 cm não sofreram alterações significativas, diferentemente da profundidade 40-60 cm onde sua concentração foi significativamente elevada ( $9,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ). As concentrações de ferro, potássio, sódio e manganês diminuíram com o aumento da profundidade, segundo Zaccone (2009) este fato deve-se provavelmente às espécies de plantas que estão na camada superior que os fixam.

Rosa e colaboradores (2002) fez a caracterização de amostras de turfas coletadas em Großes Gifhorner Moor, Sassenburg / norte da Alemanha e encontrou os seguintes valores para as concentrações de alumínio de ( $851 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cobre ( $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cromo ( $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), níquel ( $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), manganês ( $74,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e ferro ( $2277 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Os valores encontrados por Rosa e colaboradores (2002) para alumínio ( $851 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e para o cobre ( $1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) estão abaixo dos valores encontrados para turfa em estudo.

As concentrações de níquel comparadas com os valores citados por Rosa e colaboradores (2002), ficaram na média. As concentrações de cromo estão acima do valor encontrado por Rosa e colaboradores (2002) em todas as profundidades, com um aumento considerável na profundidade 40 – 60 cm.

A concentração de ferro encontrada neste estudo na profundidade 0 - 20 cm foi  $2887 \text{ mg kg}^{-1}$  e está de acordo com o valor da concentração encontrada por Rosa e colaboradores (2002)  $2277 \text{ mg kg}^{-1}$ .

A concentração de ferro encontrada neste estudo na profundidade 0 - 20 cm foi  $2887 \text{ mg kg}^{-1}$  e está de acordo com o valor da concentração encontrada por Rosa e colaboradores (2002)  $2277 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Estas diferenças em relação às concentrações de metais em diferentes turfas devem-se a formação das mesmas.



### 5.1.3 Determinação do pH, teor de matéria orgânica e razão atômica de amostras de solo e fertilizantes orgânicos

A Tabela 3 mostram os valores de pH, matéria orgânica e as razões atômicas C/N e C/H da amostra de solo coletada no entorno do açude Macela, Itabaiana – SE, e de amostras de fertilizantes orgânicos utilizados nas áreas agricultáveis do local supra citado.

**Tabela 3.** Determinação do pH, teor de MO, e razão atômica (C/N e C/H), das amostras de solo e fertilizantes coletadas no entorno do açude Macela, Itabaiana - SE

Amostras	pH	MO%	Razão Atômica	
			C/N	C/H
<b>Solo</b>	7,08	2,62	0,01	0,14
<b>Esterco de aves</b>	7,02	13,77	0,01	0,01
<b>Esterco caprino</b>	6,73	72,72	17,60	0,46
<b>Torta de mamona + esterco caprino</b>	6,81	75,56	0,01	0,36

A amostra de solo apresentou um teor de matéria orgânica de 2,62 % indicando uma baixa decomposição. Siqueira (2007) realizou uma pesquisa sobre as principais classes de solo do estado de Sergipe na qual foi determinado o teor de matéria orgânica e o pH em 249 amostras do solo de Itabaiana – SE e foi encontrado um teor de matéria orgânica equivalente a 3 % e um pH 5,0. O teor de MO encontrado neste estudo está próximo do teor de MO encontrado por este pesquisador.

Segundo Jackson apud Veloso e colaboradores (1992) a acidez do solo refere-se à sua capacidade de liberar prótons, passando de um determinado estado a outro em relação a um de referência. Contudo o pH do solo analisado foi 7,08, indicando um pH neutro.

O valor do pH (5,0) encontrado por Siqueira (2007) no solo de Itabaiana – SE está abaixo do valor encontrado na amostra de solo analisada . Este aumento do pH da amostra analisada pode ser atribuído as atividades agrícolas realizadas no local, com aplicações de corretivos, as quais contribuem para o aumento do pH. Segundo

Veloso e colaboradores (1992) quanto maior a dose aplicada do corretivo maior é a elevação do pH do solo.

O pH das amostras de fertilizantes orgânicos variaram de 6,73 a 7,02, estes valores estão de acordo com a Instrução Normativa nº 25, de 23 de julho de 2009, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que estabelece um pH mínimo de 6,0 para fertilizantes Classe A – fertilizante orgânico que, em sua produção utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados no processo o sódio ( $\text{Na}^+$ ), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos.

De acordo com Anjos e colaboradores (2007), o esterco de diversos animais é constituído por mistura de fezes, urina, camas, que são as palhas, serragens, folhas secas etc. As tortas vegetais são definidas como resíduos obtidos da prensagem ou tratamento químico das sementes de plantas oleaginosas para extração de óleos.

Os fertilizantes orgânicos analisados apresentaram um teor de 13,77 % para esterco de aves, 72,72 % para mistura torta de mamona e esterco caprino e 75,56 % para esterco caprino. O esterco de aves apresentou um teor de MO (13,77 %) abaixo do valor encontrado por Kiehl apud Anjos e colaboradores (2007) (50 %), isto, provavelmente está associado ao fato do esterco de aves estar agregado ao solo da região onde foi coletada a amostra, que por sua vez, também apresentou um baixo teor de MO. Na mistura torta de mamona e esterco caprino, o valor do teor de MO (75,56 %) está acima do valor encontrado por Kiehl apud Anjos e colaboradores (2007) para a torta de mamona, onde foi observado o valor mínimo de 70%. O esterco caprino apresentou uma porcentagem (72,72%) acima dos valores reportados por Kiehl apud Anjos e colaboradores (2007) para o esterco de ovinos (65 %) e esterco bovino (57 %). Portanto os fertilizantes orgânicos apresentaram altos teores de MO, exceto o esterco de aves.

A razão atômica C/H, foi muito baixa praticamente insignificante para as amostras de solo e esterco de aves, indicando que há baixa aromaticidade, para estas amostras enquanto as amostras de esterco caprino (0,46 %) e a mistura torta de mamona e esterco caprino (0,36 %) apresentaram valores que indicam uma aromaticidade relativa.

A razão atômica C/N apresentou valores muito baixos para amostras de solo, esterco de aves e para mistura torta de mamona e esterco caprino. O valor da razão atômica C/N para a amostra de esterco caprino foi 17,60 indicando uma alta decomposição da matéria orgânica. Este valor está de acordo com a instrução normativa nº 25, de 23 de julho de 2009, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) que estabelece uma razão atômica C/N máxima de 20. Se a matéria orgânica decomposta possuir uma alta relação C/N, significa pouco nitrogênio disponível proveniente do solo e dos fertilizantes.

#### 5.1.4 Teor de metais biodisponíveis presente no solo do entorno do açude Macela Itabaiana - SE

A Tabela 4 lista os resultados das concentrações de metais determinados nas amostras de solo coletadas no entorno do açude Macela, Itabaiana – SE.

**Tabela 4.** Determinação dos teores de metais nas amostras coletadas no solo do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE

Solo profundidade 0-20 cm			
Metais	Concentração em mg kg <sup>-1</sup>		CONAMA 420 / 2009
	Amostra 1	Amostra 2	
<b>Mo</b>	*<LQ	*<LQ	50
<b>Pb</b>	*<LQ	*<LQ	180
<b>Ni</b>	164,5 ± 13,4	87,4 ± 6,4	70
<b>Cr</b>	328,9 ± 4,9	306,6 ± 2,3	150
<b>Cd</b>	422,0 ± 14,0	470,3 ± 29,4	3
<b>Al</b>	6546,9 ± 27,9	4574,2 ± 9,9	-
<b>Ba</b>	39,9 ± 4,9	37,1 ± 1,7	300
<b>Fe</b>	4898,0 ± 22,0	3919,2 ± 18,4	-
<b>Na</b>	174,9 ± 13,4	154,2 ± 3,5	-
<b>K</b>	348,1 ± 6,3	280,2 ± 1,4	-
<b>Cu</b>	52,3 ± 1,5	26,4 ± 1,7	200
<b>Mn</b>	562,6 ± 3,9	429,8 ± 6,0	-

\*<LQ = menor que o limite de quantificação  $\bar{n}=3$

As espécies metálicas molibdênio e chumbo foram menores que o limite de quantificação da técnica utilizada. O níquel, cromo e cádmio apresentaram valores acima dos permitidos pela lei nas duas amostras de solo. A concentração de cádmio está muito acima do limite estabelecido pela Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os valores maiores refletem o impacto antropogênico do cádmio nos horizontes superficiais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

As concentrações de bário e cobre apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), não oferecendo risco ao meio ambiente.

O alumínio, o ferro, sódio, potássio e manganês não puderam ser comparados com os valores legislados pela Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pois nesta resolução não foi encontrado valor máximo tolerado para estes metais.

### 5.1.5 Teores de metais em fertilizantes orgânicos utilizados nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE

A Tabela 5 mostra os resultados das concentrações de metais nas amostras de fertilizantes orgânicos utilizadas nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela.

**Tabela 5.** Determinação do teor de metal em fertilizantes orgânicos utilizados nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana - SE

Metais	Fertilizantes Orgânicos				PORTARIA Nº 402, (MAPA)
	Concentração mg kg <sup>-1</sup>				
	Esterco caprino	Torta de mamona	Esterco de aves	Torta de mamona + esterco caprino	
<b>Mo</b>	*<LQ	*<LQ	*<LQ	*<LQ	-
<b>Pb</b>	*<LQ	*<LQ	*<LQ	*<LQ	150,0
<b>Ni</b>	267,0 ± 12,1	45,3 ± 3,1	288,0 ± 9,7	257,3 ± 16,3	70,0
<b>Cr</b>	421,4 ± 11,4	36,6 ± 6,6	355,8 ± 4,0	235,8 ± 15,4	200,0
<b>Cd</b>	925,0 ± 51,2	361,3 ± 5,3	783,0 ± 4,1	915,5 ± 5,7	3,0
<b>Al</b>	6238,9 ± 15,3	2777,6 ± 14,7	6267,1 ± 24,5	4836,5 ± 23,3	-
<b>Ba</b>	51,4 ± 3,2	22,9 ± 23,6	19,4 ± 5,2	25,7 ± 4,9	-
<b>Fe</b>	4476,9 ± 17,8	1400,7 ± 17,3	9174,2 ± 27,4	4557,1 ± 5,5	-
<b>Na</b>	1056,1 ± 12,1	923,4 ± 90,3	455,7 ± 7,4	555,8 ± 5,6	-
<b>K</b>	11598,4 ± 78,5	7746,4 ± 22,3	2100,0 ± 57,2	20057,0 ± 11,1	-
<b>Cu</b>	162,6 ± 2,2	241,1 ± 8,0	106,7 ± 41,1	221,9 ± 3,2	-
<b>Mn</b>	2154,3 ± 356,3	867,1 ± 30,2	1372,0 ± 273,0	1839,4 ± 9,9	-

\*<LQ = menor que o limite de quantificação  $\bar{n}=3$

Os íons metálicos molibdênio e o chumbo ficaram abaixo do limite de quantificação pela técnica utilizada em nenhum dos fertilizantes orgânicos analisados. As concentrações dos metais níquel, cromo e cádmio nas amostras analisadas de fertilizantes orgânicos apresentaram valores acima do limite permitido pela Portaria nº 402, de 22 de julho de 2010 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), exceto a amostra torta de mamona que apresentou

concentrações abaixo do limite para os metais níquel e cromo. As concentrações de Al, Ba, Fe, Na, K, Cu e Mn em amostras de fertilizantes orgânicos não puderam ser comparadas, pois não foram encontradas legislações que façam referências a estes metais porque estes metais são micronutrientes.

### 5.1.6 Teores de metais em fertilizante inorgânico utilizados nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE

A Tabela 6 apresenta os resultados das concentrações de metais nas amostras de fertilizante inorgânico (NPK) utilizado nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana – SE

**Tabela 6.** Determinação do teor de metal no fertilizante inorgânico (NPK) utilizado nas áreas agrícolas do entorno do açude Macela, Itabaiana - SE

<b>Metais</b>	<b>Fertilizante inorgânico/Conc. mg kg<sup>-1</sup> (NPK)</b>	<b>PORTARIA Nº 402 DE 22 JULHO DE 2010 (MAPA)</b>
<b>Mo</b>	*<LQ	-
<b>Pb</b>	45,9 ± 6,6	100,0
<b>Ni</b>	12,1 ± 0,5	-
<b>Cr</b>	25,6 ± 1,9	200,0
<b>Cd</b>	13,8 ± 0,7	20,0
<b>Al</b>	737,2 ± 23,4	-
<b>Ba</b>	14,7 ± 16,4	-
<b>Fe</b>	1028,2 ± 24,9	-
<b>Na</b>	6161,6 ± 96,9	-
<b>K</b>	110204,4 ± 131,2	-
<b>Cu</b>	655,6 ± 9,6	-
<b>Mn</b>	1375,6 ± 16,4	-

\*<LQ = menor que o limite de quantificação  $\bar{n}=3$

Os metais potencialmente tóxicos chumbo, cromo e cádmio apresentaram concentrações abaixo dos limites permitidos pela Portaria nº 402, de 22 de julho de 2010 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para fertilizantes inorgânicos. As concentrações de metais ferro, sódio, potássio, cobre, manganês alumínio e bário não puderam ser comparadas, pois não foram encontradas legislações que façam referências a estes metais em fertilizantes inorgânicos.

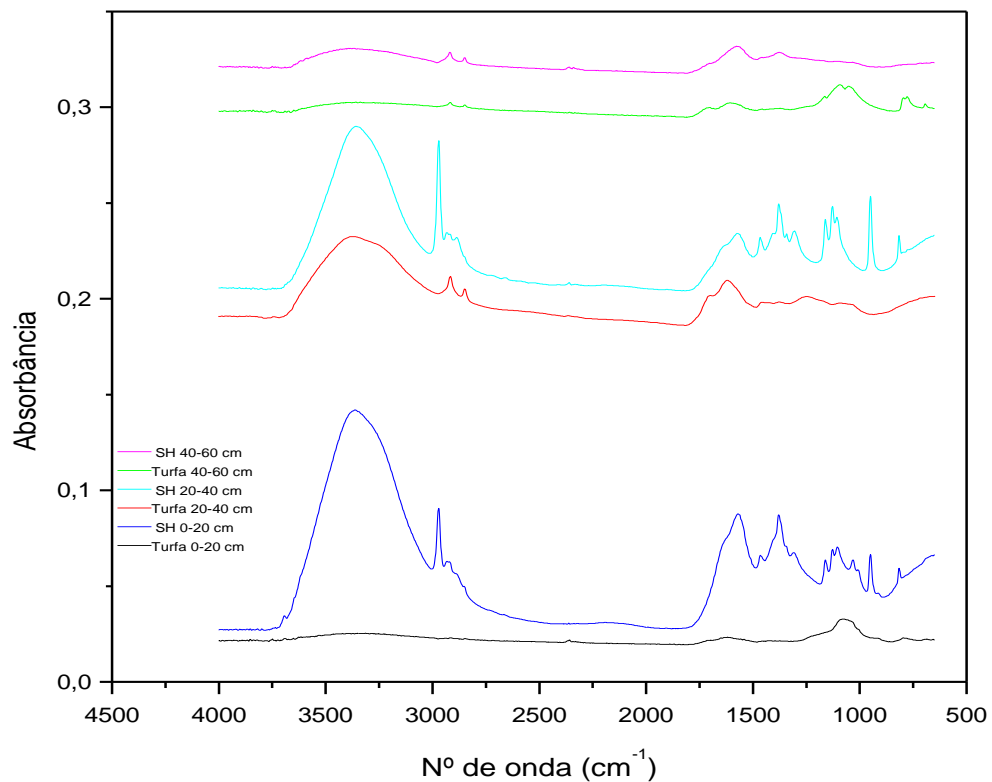
Amostras de uréia foram analisadas, todavia os resultados encontrados foram muito baixos, não contribuindo significativamente para o aporte de metais no



solo, ou seja, apresentaram valores praticamente iguais aos valores apresentados pela amostra branco, optando-se por não apresentá-los.

### 5.1.7 Análise espectroscópica na região do infravermelho das amostras de turfa e substâncias húmicas do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE

A Figura 13 apresenta os espectros na região do infravermelho (IV) na faixa de 650 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de turfa e substâncias húmicas extraídas de amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades na região do Parque Nacional da Serra de Itabaiana-SE.



**Figura 13.** Espectros na região do Infravermelho de amostras de turfa e substâncias húmicas extraídas de amostras de turfas coletadas em diferentes profundidades (0 - 20, 20 - 40 e 40 e 60 cm) na região do Parque Nacional da Serra de Itabaiana-SE

A banda larga de absorção na região 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  pode esta atribuída ao estiramento de ligações O-H de alcoóis e/ou fenóis e/ou N-H. A absorção na região de 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$  é típica de ligação C-H de alifáticos. Bandas em 1605-1620  $\text{cm}^{-1}$

(turfa) e 1560-1575  $\text{cm}^{-1}$  (SH) associadas às vibrações C=C de aromáticos. Picos aproximadamente em 1380  $\text{cm}^{-1}$  atribuído tipicamente às deformações O–H de grupos fenólicos e alifáticos C-H ( $-\text{CH}_2$ ;  $-\text{CH}_3$ ) nos espectros de SH. A partir dos espectros de infravermelho foi observado que as bandas de absorção da SH aparecem mais intensas do que o de turfa e pode ser devido ao fato de que a turfa contém várias substâncias inorgânicas em sua composição e a SH quando extraída perde essas substâncias. Os espectros apresentam similaridades entre si, caracterizando-se por bandas largas, atribuídas à extensiva superposição de absorções individuais (POPPI E TALAMONI, 1992). As amostras de substâncias húmicas extraídas da turfa apresentaram bandas mais nítidas, do que as amostras de turfa *in natura*.

## 5.2 Caracterização das amostras de água coletadas no açude Macela, Itabaiana-SE

### 5.2.1 Avaliação dos parâmetros físicos e químicos na água do açude Macela, Itabaiana-SE

A Tabela 7 lista alguns parâmetros físico e químico da água do açude Macela, Itabaiana-SE.

**Tabela 7.** Determinação dos parâmetros físicos e químicos da água do Açude Macela Itabaiana - SE

Parâmetros Analisados	Açude Macela				Referências
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	
pH	7,34	7,78	7,84	8,11	6,5-8,5 CONAMA 357
Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	861	845	851	849	100 Portaria 518
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	30,0	28,5	28,7	29,3	-
Sólidos Totais Dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ )	435	425	423	423	CONAMA 357 500

Os valores de pH, para todos os pontos de coleta, estão entre a faixa tolerada pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357 (17 de março de 2005) para corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo (classe 1). No entanto, os valores médios de condutividade elétrica ficaram acima do valor máximo apresentado pela Portaria 518

(Ministério da Saúde). A temperatura variou entre 28,5-30,0 °C, estes valores podem estar relacionados ao horário de coleta das amostras de água. Os valores médios de sólidos totais dissolvidos estão próximos ao valor máximo apresentado pela Resolução CONAMA 357. Os valores encontrados de condutividade elétrica estão de acordo com os valores de sólidos totais dissolvidos das amostras de água e evidenciam a presença de sais dissolvidos pois estes, refletem a quantidade de íons metálicos dissolvidos na água. O teor absoluto de sais da água também é um fator limitante de seu uso na agricultura afeta tanto os solos quanto o desenvolvimento das plantas.

### 5.2.2 Teores de metais na água do açude Macela, Itabaiana – SE

A Tabela 8 lista os resultados dos teores de metais de amostras de água coletadas em quatro pontos distintos do açude Macela, Itabaiana – SE

**Tabela 8.** Determinação do teor de metal de amostras de água coletadas em quatro pontos distintos do açude Macela, Itabaiana – SE

Metais	Água de quatro pontos distintos/ Conc. mg L <sup>-1</sup>				CONAMA 357
	P1	P2	P3	P4	
<b>Mo</b>	*<LQ	*<LQ	*<LQ	*<LQ	-
<b>Pb</b>	0,07 ± 0,007	0,16 ± 0,06	0,17 ± 0,12	0,11 ± 0,01	0,01
<b>Ni</b>	0,05 ± 0,004	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,0007	0,025
<b>Cr</b>	0,05 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,05
<b>Cd</b>	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,07 ± 0,003	0,06 ± 0,01	0,001
<b>Al</b>	1,34 ± 0,1	0,76 ± 0,89	1,05 ± 0,12	0,91 ± 0,06	0,1
<b>Ba</b>	0,05 ± 0,00	0,16 ± 0,16	0,04 ± 0,002	0,05 ± 0,0005	0,7
<b>Fe</b>	0,18 ± 0,02	0,20 ± 0,03	0,17 ± 0,04	0,24 ± 0,02	0,3
<b>Na</b>	44,34 ± 6,48	50,35 ± 15,34	49,94 ± 11,05	55,99 ± 4,32	-
<b>K</b>	13,4 ± 3,27	10,93 ± 1,67	10,15 ± 0,07	10,43 ± 0,16	-
<b>Cu</b>	0,06 ± 0,04	0,06 ± 0,03	0,07 ± 0,04	0,06 ± 0,03	0,009
<b>Mn</b>	1,36 ± 0,13	0,83 ± 0,05	5,44 ± 0,23	1,08 ± 0,04	0,1

\*<LQ = menor que o limite de quantificação  $\bar{n}=3$

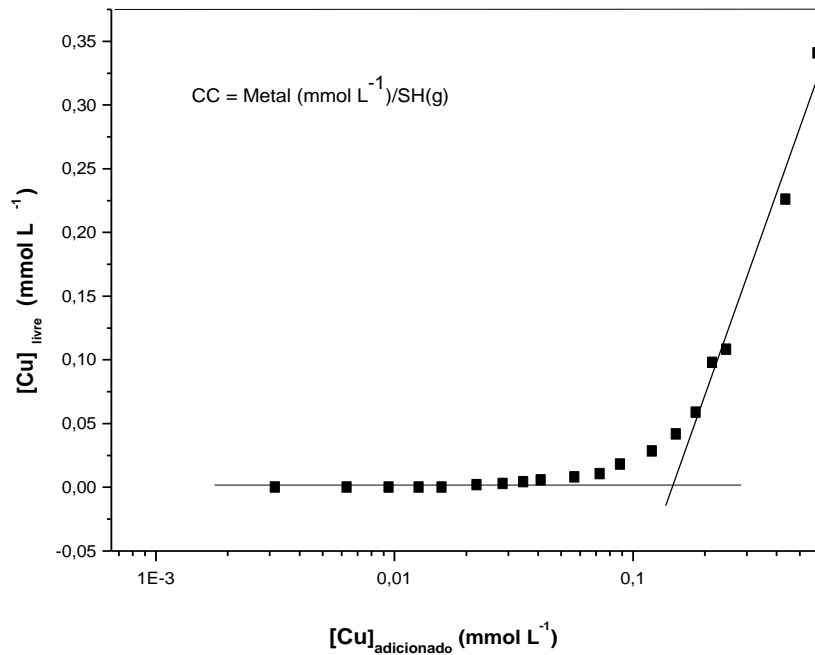
Os metais chumbo, níquel, cádmio, alumínio, cobre e manganês apresentaram valores mais elevados que os limites estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece diretrizes ambientais das condições e dos padrões de lançamento de efluentes. Foram detectados valores na média para o cromo, exceto no ponto 1, que excedeu o limite orientado pela resolução do CONAMA este fato pode estar associado ao fato de que neste local ocorre despejos de efluentes domésticos, banhos de animais e de pessoas. O bário e ferro apresentaram concentrações abaixo do limite estabelecido pela Resolução.

Estes resultados mostram que a água do açude Macela precisa ter um monitoramento mais rigoroso para que este manancial não se torne totalmente inadequado ao consumo humano e a sua utilização em sistemas de irrigações nas regiões agrícolas em torno do mesmo, devido às infiltrações de cargas contaminantes provenientes dos efluentes domésticos e rejeitos agrícolas.

### **5.2.3 Capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE com metais potencialmente tóxicos**

A capacidade de complexação é caracterizada pela máxima quantidade de metais livres os quais podem ser complexados com as SH em solução aquosa e fornecer importantes informações quanto à afinidade das mesmas por diferentes íons metálicos. A determinação da capacidade complexante das SH extraídas de amostras de turfa por espécies metálicas (Mn, Pb, Cu e Ni) foi realizada com uma solução de SH utilizando-se o sistema de ultrafiltração por fluxo tangencial.

A Figura 14 mostra uma curva típica para determinação da capacidade complexante, na qual é traçada a concentração da espécie metálica livre ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) versus a concentração da espécie metálica total adicionada ( $\text{mmol L}^{-1}$ ). Segundo Einax & Kunze (1996), a curva apresenta uma mudança de inclinação na parte final na qual é obtida a capacidade de complexação pela intersecção das duas seções lineares do gráfico.



**Figura 14.** Curva da capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas de amostra de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, com o íon metálico Cu

A Tabela 9 mostra os valores das capacidades de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa coletadas na profundidade 0-20 cm do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE pelas espécies metálicas Pb, Cu, Ni, e Mn e valores reportados na literatura.

**Tabela 9.** Capacidades de complexação das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE pelas espécies metálicas Pb, Cu, Ni, e Mn e alguns valores reportados na literatura

Literatura	Espécies metálicas/ Capacidade complexante (mmol metal g <sup>-1</sup> SH)			
	Pb	Cu	Ni	Mn
Neste estudo	1,06	1,53	1,84	2,06
Garcia-mina (2006)	-	1,0 a 2,0	-	-
Mendonça (2010)	-	0,49 a 0,58	-	0,29 a 0,47

As CC determinadas para o Pb, Cu, Ni e Mn foram 1,06; 1,53; 1,84 e 2,06 mmol de metal g<sup>-1</sup> SH, respectivamente. Dentre os metais estudados o Mn apresentou maior capacidade de complexação (2,06 mmol Mn g<sup>-1</sup> SH).

Garcia-mina (2006) determinou a capacidade máxima de ligação do Cu em SH extraída de turfa e encontrou valores que variaram de 1,0 a 2,0 mmol g<sup>-1</sup> SH, corroborando com o valor encontrado neste estudo para o íon Cu (1,53 mmol g<sup>-1</sup> SH).

Mendonça (2010) determinou as capacidades complexantes das substâncias húmicas extraídas de amostras de turfa coletadas no distrito de Taquaral - SP e no município de São Simão-SP por espécies metálicas Cu e Mn e encontrou valores para o íon cobre que variaram de 0,49 a 0,58 mmol g<sup>-1</sup> SH e para o íon manganês valores que variaram 0,29 a 0,47 mmol g<sup>-1</sup> SH e estão abaixo dos valores encontrados neste estudo.

As substâncias húmicas extraídas do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, possuem características interessantes as quais podem ser utilizadas para o desenvolvimento de tecnologias de descontaminação devido sua ótima afinidade pelas espécies metálicas Pb, Cu, Ni e Mn sendo maior para o Mn.

## 6 CONCLUSÕES

A turfa estudada apresentou um alto teor de matéria orgânica e alta razão atômica C/N em perfis mais profundos indicando uma matéria orgânica mais decomposta e humificada. As concentrações dos metais Al, Cr, Cu e Ni apresentaram valores acima dos reportados na literatura pesquisada. Metais essenciais como Fe, K e Na e Mn apresentaram altas concentrações, mas estes valores diminuíram com a profundidade. O Al, Ba e o Cu apresentaram concentrações mais altas em maior profundidade. Os espectros de infravermelho apresentaram bandas largas, típicos de espectros de substâncias húmicas, os quais são atribuídos às superposições de absorções individuais e similaridades entre os grupos funcionais presentes nas estruturas das substâncias húmicas de turfa. O estudo da capacidade de complexação demonstrou que as substâncias húmicas possuem uma ótima afinidade pelos metais chumbo, cobre, níquel sendo maior para o manganês. Na caracterização do solo, fertilizantes e águas superficiais do açude Macela, Itabaiana – SE, as amostras de solo e esterco de aves, estudadas apresentaram baixos teores de matéria orgânica, as amostras de esterco caprino, e a mistura torta de mamona e esterco caprino apresentaram um alto teor de matéria orgânica. O pH das amostras de solo e fertilizantes apresentaram valores que indicam pH com baixa acidez. As concentrações de Ni, Cr e Cd, excederam os limites estabelecidos pelas legislações vigentes nas amostras de solo e fertilizantes analisadas exceto a torta de mamona que apresentou concentrações abaixo do limite estabelecido para o Ni e Cr. As amostras de águas superficiais apresentaram concentrações dos metais Pb, Ni, Cd, Al, Cu e Mn acima dos limites estabelecidos pelas legislações.

Este estudo contribui para o entendimento do potencial das substâncias húmicas de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE como um ótimo agente complexante de metais, os quais podem ser utilizados em ações remediadoras do solo e água. Estas características da turfa em estudo podem ser aplicadas não só na região do açude Macela Itabaiana – SE, importante perímetro agrícola do estado de Sergipe como também em outras áreas que apresentem a mesma problemática.

## 7 PROPOSTAS FUTURAS

Fazer uma análise de outras matrizes que são importantes para estudos de correlação que apresentam relevância do ponto de vista ambiental e toxicológico, tais como: vegetação, peixes.

Verificar a capacidade de complexação das substâncias húmicas extraídas de turfa do Parque Nacional Serra de Itabaiana – SE, e espécies metálicas na profundidade 40 – 60 cm.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, G.; MASINI, J. C. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. **Quím. Nova**, v. 22, n. 5, p. 661-665, 1999.

AIKEN, G. R.; et al. Introductory remarks. In: AIKEN, G.R.; et al. Eds. Humic substances in soil, sediment and waters. **New York, John Wiley**, p.1-12, 1985.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2nd ed. New York: **Blackie Academic & Professional**, 368p., 1995.

ANJOS, J. L. dos; et al. **Fertilizantes Minerais e Orgânicos**. IN:SOBRAL, L. F; et al. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes no estado de Sergipe. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 251 p., 2007.

ANTONELLI, M. L.; CALACE, N.; CENTIOLI, D.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Complexing capacity of different molecular weight fractions of sedimentary humic substances. **Anal. Letters**, v. 34, n. 6, p. 989-1002, 2001.

ASTER, B.; BURBA, P.; BROEKAERT, J. A. C. Analytical fractionation of aquatic humic substances and their metal species by means of multistage ultrafiltration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 354, n. 1, p. 722-728, 1996.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J; BRICKA, C. K. and ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.

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

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

BOMFIM, L. F. C.; COSTA, I. V. G.; BENVENUTI, S. M. P. **Diagnóstico do município de Santo Amaro das Brotas**. Projeto Cadastro da Infra-estrutura Hídrica do Nordeste. 23 p. 2002.

BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A.K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. **Chemosphere**, v. 70, p. 1264–1272, 2008.

BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; SANTOS A. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils, **Journal of Hazardous Materials** 177 307–311 (2010).

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Review paper – Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v. 34, n. 16, p. 3907-3916, 2000.

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

BURBA, P.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 351, n. 1, p. 74-82, 1995.

BURBA, P.; VAN Den BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 371, p. 660-669, 2001.

CAMERON, R. S.; THORNTON, B. K.; SWIFT, R. S.; PORSNER, A. M. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. **Journal Soil Science**, v. 23, p.394-408, 1972.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction on soil heavy metals following a sludge application. **Journal of Environmental Quality**, v.13, p.33-38, 1987

CLEMENTE, R.; BERNAL, M.P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids. **Chemosphere**, v.64, p.1264–1273, 2006.

COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment: a review. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.

DOBBS, L.B.; RUMJANECK, V.M.; BALDOTTO, M.A.; VELLOSO, A.C.X. & CANELLAS, L.P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:51-63, 2009.

EINAX, J.; KUNZE, C. Complexation capacity of aquatic systems in dependence on different ligands and heavy metals- electroanalytical investigations and statistical evaluation. **J. Anal. Chem.**, v. 354, p. 895-899, 1996.

EMBRAPA. **Levantamento exploratório**: reconhecimento de solos do estado de Sergipe. Recife. EMBRAPA/SUDENE (Boletim técnico). 1975.

FADIGAS; F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C.; FREIXO, A.A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.3, p.699–705, 2006.

FINE, P.; SCAGNOSSI, A.; CHEN, Y.; MINGELGRIN, U. Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat. **Environmental Pollution**, v. 138, p. 358-367, 2005.

FONG, S. S & MOHAMED, M. Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia **Organic Geochemistry** 38 (2007) 967-976

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: o exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** Tese (Doutoramento em Geoquímica e Geotectônica). Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo 2004.

FRANCHI, J. G; SÍGOLO, J.B.; LIMA, J.R.B. turfa utilizada na recuperação ambiental de áreas mineradas: metodologia para avaliação laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências** 33(3):255-262, setembro de 2003

GARCIA-MINA, J. M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. Elsevier **Organic Geochemistry** 37 (2006) 1960–1972

GONÇALVES JR., A. C.; LUCHESE, E. B.; LENZI, E. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, n. 2, vol. 23, p. 173-177. 2000.

<http://maps.google.com.br/maps?client=firefox-a&rls=org.mozilla:ptvBR:official&channel=s&hl=ptBR&biw=1280&bih=616&q=imagens+de+sat%C3%A9lite+de+itabaiana+se&um=1&ie=UTF>. Acesso em: 15/10/2011

INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 25, DE 23 DE JULHO DE 2009, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Secretaria de Defesa Agropecuária

INTERNATIONAL PEAT SOCIETY – IPS. On Peat and Peatlands: a short introduction, 1997. Disponível em: <http://www.peatsociety.fi> Acesso em 07/11/11

JORGE, R. A. B; **Torta de Filtro e Turfa na Mitigação de Solo Contaminado por Metais Pesado e Boro e o uso do Nabo Forrageiro como “Fitoextratora”** Dissertação de Mestrado pelo Instituto Agronômico de Campinas-SP, 2009

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants.** 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 413p. 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; Pendias, H.; **Trace Elements in Soils and Plants**; CRC PRESS; Boca Raton, 1984.

KIDD, P.S.; DOMINGUEZ-RODRIGUEZ, M.J.; DIEZ, J.; MONTERROSO, C. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge. **Chemosphere**, v.66, p.1458–1467, 2007.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo, Agronômica Ceres, 492. 1985,

KILDUFF, J.; WEBER JR., W. J. Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 569-577, 1992.

LAMIM, A. P. B.; JORDÃO, C. P.; BELLATO, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. **Quim. Nova**, Vol. 24, No. 1, 18-23, 2001

LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (eds.) **Fertilizantes: Agroindústria e Sustentabilidade**. Rio de Janeiro, RJ: Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/ PETROBRAS, 656 p. (2009).

LUCAS, R. E.; RIECKE, P. R.; FARNHAM, R. S. Peats for soil improvement and soil mixes. Cooperative Extension Service. Michigan State University apud KIEHL, E. J. Aproveitamento da turfa na agricultura. Caracterização e influências nas propriedades do solo. Seminário sobre Turfa. Prospecção, Produção e Usos, CESP, p. 171-182, 1985

MALAVOLTA, E.; **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental**: metais pesados, mitos, mistificação e fatos; Produquímica; São Paulo, 1994.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D.G.VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G.; *On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances*. **J. Environ. Qual.**, v. 30, p. 520-525, 2001.

MATHUTHU, A. S.; EPHRAIM, J. H. Calcium binding by fulvic acids studies by an ion selective electrode and an ultrafiltration method. **Talanta**, v.40, n. 4, p. 521-526, 1993.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P. NASCIMENTO, C. W. A.; LIMA J. A.G.; & MEDEIROS, A. D. L.; Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** v.14, n.8, p.791–796, 2010.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agrícola**, v.63, n.4, p.328-332, 2006.

MENDONÇA, A. G. R. **Turfa: interações com espécies metálicas e estudo de parâmetros que influenciam na utilização em setores agrícolas.** Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Araraquara , 2010

MIRLEAN, N. ROISENBERG, CHIES, J.O, “Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil)”, *Environmental Pollution*, v. 149 n.1, pp.10-17 2007

NIFANT’EVA, T. I.; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B. Y.; BURBA, P. 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**, v. 48, p.257-267,1999.

NIFANTEVA, T. I.; BURBA P., FEDOROVA O.; SHKINEV V.M.; SPIVAKOV, B. Y; Ultrafiltration and determination of Zn– and Cu–humic substances complexes stability constants, **Talanta** 53 1127–1131, (2001).

O’NEILL, P. **Environmental chemistry.** 2.ed., London: Chapman &Hall. 1993, 267p.

OGIYAMA, S.; SAKAMOTO, K.; SUZUKI, H.; USHIO, S.; ANZAI, T.; INUBUSHI,K. Accumulation of zinc and copper in an arable field after animal manure. **Application Soil Science & Plant Nutrition**, v.51, n.6, p.801-808, 2005.

PAES-DANTAS,T. V.; NASCIMENTO-Jr J. E.; RIBEIRO, A. S. florística e estrutura de turfeira tropotrófica na serra de Itabaiana (SE, Brasil) Anais do IX Congresso de Ecologia do Brasil, 13 a 17 de Setembro de 2009, São Lourenço – MG

PARMEGGIANI, A. C.; MASINI, J. C. Evaluating scatchard and differential equilibrium functions to study the binding properties of Cu(II) to the surface of mixed species of lyophilized Spirulina (Cyanobacteria). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 3, p. 416-424, 2003.

PERDUE, E. M. Chemical composition, structure, and metal binding properties. In: HESSEN, D. O.; TRANVIK, L. J. (Ed.). **Aquatic humic substances/ecology and biogeochemistry.** New York: Spring-Verlag, p. 41-61. 1998.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M.A.F. & MUNITA, C.S.-, “Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa” – **Química Nova** – v.23, n.4, pp.477- 481. 2000.

PICCOLO, A. & SPITELLER, M. Electrospray ionization mass spectrometry of terrestrial humic substances and their size fractions. **Anal. Bioanal. Chem.**, 377:1047 1059, 2003.

PICCOLO, A. The Supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Adv. Agron.**, 75:57-134, 2002.

PICCOLO, A.; NARDI, S. & CANCHERI, G. Macromolecular changes of soil humic substances induced by interactions with organic acids. **Eur. J. Soil Sci.**, 47:319-328, 1996.

POPPI, N. R.; TALAMONI, J. Estudo dos ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. **Quim. Nova**, v. 4, p. 281-285, 1992.

PORTARIA Nº 518, DE 25 DE MARÇO DE 2004, art. 16, Ministério da Saúde: controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano.

PORTARIA Nº 402, DE 22 DE JULHO DE 2010, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Publicada no DOU. Nº 140, 23 de julho de 2010

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005, DOU 18/03/2005, Ministério do Meio Ambiente.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE **2009**, *Publicada no DOU nº 53, de 30/12/2009*, Seção 1, páginas 81-84, Ministério do Meio Ambiente

RINGQVIST, L.; HOLMGREN, A.; ÖBORN, I. Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 2394-2404, 2002.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas**: interações com espécies metálicas. São Paulo: Ed. UNESP, 120 p. 2003.

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

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; VAN DEN BERGH, J.; BURBA, P. Characterization of humic-rich hidrocolloids and their metal species by means of competing ligand and metal exchange – a on site approach. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 799-802, 2002.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, É.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. Multi-method study on aquatic humic substances from the “Rio Negro” – Amazonas State/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 10, p. 169-175, 1999.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JUNIOR, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) – a possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 1, p. 551-559, 2000.

ROCHA, J. C.; SENE, J. J.; BURBA, P.; KLOCKOW, D. Interaction of mercury(II) with humic substances from the Rio Negro (Amazonas state, Brazil) by means of na ion exchange procedure. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, n. 1, p. 79-84, 1997.

ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Redução de crômio hexavalente por substâncias húmicas aquáticas imobilizadas em amino propil sílica. **Eclética Química**, v. 27, n. esp., p. 383-391, 2002.

ROMÃO, L. P. C.; CASTRO, G. R.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; PADILHA, P. M.; SILVA, H. C. Tangential-flow ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 375, p. 1097-1100, 2003.

ROSA, A. H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**. 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; BURBA, P.;” *Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat*”. **Talanta** 58, 969-978, 2002.

ROSA, A.H., **Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. Araraquara, Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

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

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23 (4), p. 472-476, 2000.

RUZIC, I. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. **Anal. Chim. Acta**, v. 140, p. 99-113, 1982.

SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X., VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**. Vol. 32, nº 1, 2007.

SANTOS, A.; BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; BELLIN, I. C.; ROCHA, J. C.; MENDONÇA, A. G. R. Interaction between humic substances and metallic ions: a study of the selectivity of humic substances and their possible therapeutic application. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 4, p. 824-830, 2007.

SCATCHARD, G.; COLEMAN, J. S.; SHEN, A. L. Physical chemistry of protein solutions. VII. The binding of some small anions to serum albumin. **Journal American Chemistry Society**, v. 79, p. 12-20, 1957.

SCHULIN, R.; CURCHOD, F.; MONDESHKA, M.; DASKALOVA, A.; KELLER, A. Heavy metal contamination along a soil transect in the vicinity of the iron smelter of Kremikovtzi (Bulgaria). **Geoderma**, Amsterdam, v.140, p.52–61, 2007.

SCHULTEN, H.R.; The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, p. 62-73, 1995.

SEIN, L. C.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33, p. 546-552, 1999.

SICHOROVA, K.; TLUSTOS, P.; SZAKOVA, J.; KORINEK, K.; BALIK, J. Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. **Plant, Soil Environmental**, Amsterdam, v.50, p.525–534, 2004.

SILVA, L. S.; CAMARGO F.A.O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida do solo In: Fundamentos de química do solo. 3d. Porto Alegre: **Evangral**, p. 63 – 90, 2006.

SILVA, M. L. DE S.; VITTI, G. C. TREVIZAN, A.R.; Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação **Pesq. agropec. bras., Brasília**, v.42, n.4, p.527-535, abr. 2007

SIMPSON, A.J. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. **Magnetic Res. Chem.**, 40:572-582, 2002

SIQUEIRA, O. J. W.; **Diagnóstico da Fertilidade dos Solos do estado de Sergipe**. IN:SOBRAL, L. F; et al. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes no estado de Sergipe. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 251 p. 2007.

SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J.G. de; MOREIRA, F.M.S. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. **Revista Árvore**, v.29, p.175-183, 2005.

SOARES, H. M. V. M.; VASCONCELOS, M. T. S. D. Study of the lability of copper (II) - fulvic acid complexes by ion selective electrodes and potentiometric stripping analysis. **Anal. Chim. Acta**, v. 293, p. 261-270, 1994.

STAUB, C.; BUFFLE, J.; HAERDI, W. Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: influence of various factors on the retention of metals and ligands by neutral and negatively charged membranes. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 2843-2849, 1984.

STEVENSON, F. J. **Cycles of soil**. Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients. New York: John Wiley, 380 p. 1985.



STEVENSON, F. J. **Húmus chemistry**: Genesis, composition and reaction. 2nd ed. New York: Jonh Wiley & Sons, 1994.

THURMAN, E. M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht:Martinus Nijhoff, 488p. 1985.

TIPPING, EDWARD **Cation binding by substances**, Cambridge environmental chemistry series 12, Centre for Ecology and Hidrology, Windermere, UK Cambrige University Press 2002.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Elimination of adsorption effects in gel permeation chromatography of humic substances. **Anal. Chim. Acta**, v. 256, p. 81-86, 1992.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Ion-selective electrode potentiometric studies on the complexation of copper(II) by soil-derived humic and fulvic acids. **Anal. Chim. Acta**, v. 279, p. 221-233, 1993.

TUSCHALL JR., J. R.; BREZONIK, P. L. Application of continuous-flow ultrafiltration and competing ligand/differential spectrophotometry for measurement of heavy metal complexation by dissolved organic matter. **Anal. Chim. Acta**, v. 149, p. 47-58, 1983.

VELOSO, C. A. C.; BORGES, A. L.; MUNIZ, I. A.; VEIGAS, J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia agrícola**, Piracicaba-SP 49 (1): 133 – 128, 1992.

XIAOLI, C., SHIMAOKA, T., XIAOYAN, C., QIANG, G., YOUCAI, Z. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. **Chemosphere**, 69, 1446 – 1453. 2007.

ZACCONE, C.; SOLER-ROVIRA, P.; PLAZA, C.; COCOZZA, C.; MIANO, T. M. Variability in As, Ca, Cr, K, Mn, Sr, and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and NaOH+ Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 1678, p. 167, 987, 2009.

ZHANG, Y. J.; BRYAN, N. D.; LIVENS, F. R.; JONES, M. N. Complexing of metal ions by humic substances. In: GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; CLARK, S. B. **Humic and fulvic**: isolation, structure and environmental role. Washington, D. C.: ACS, p. 194-206, 1996.