

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA



JONAS SOARES JACUNDINO

INTERAÇÃO ENTRE RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E
METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

SOROCABA
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA



**INTERAÇÃO ENTRE RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E
METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

Autor: Jonas Soares Jacundino

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física, Química e Matemática (DFQM) da UFSCar, *campus* Sorocaba, como requisito parcial para obtenção da graduação em Licenciatura em Química

Orientadora: Prof. Dra. Luciana Camargo de Oliveira

SOROCABA
2021

FOLHA DE APROVAÇÃO

Jonas Soares Jacundino

INTERAÇÃO ENTRE RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao curso de licenciatura em químico para obtenção do título de licenciado em química. Sorocaba, 11 de novembro de 2021.

Orientadora

Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Universidade Federal de São Carlos

Examinador

Dr. João Batista dos Santos Junior

Universidade Federal de São Carlos

Examinador

Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis

Universidade Federal de São Carlos



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS

Rod. João Leme dos Santos km 110 - SP-264, s/n - Bairro Itinga, Sorocaba/SP, CEP 18052-780

Telefone: (15) 32296128 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 9/2021/CCQL-So/CCTS

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

JONAS SOARES JACUNDINO

INTERAÇÃO ENTRE RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – *Campus Sorocaba*

Sorocaba, 11 de novembro de 2021

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira
Membro 1 da Banca	Prof. Dr. Alexandre Donizeti Martins Cavagis
Membro 2 da Banca	Prof. Dr. João Batista dos Santos Junior



Documento assinado eletronicamente por **Luciana Camargo de Oliveira, Docente**, em 11/11/2021, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Donizeti Martins Cavagis, Docente**, em 11/11/2021, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Joao Batista dos Santos Junior, Docente**, em 11/11/2021, às 15:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0527422** e o código CRC **99D47135**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.021171/2021-43

SEI nº 0527422

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

“Dedico este trabalho à minha amada esposa, meus pais, meus irmãos e aos meus amigos, que me apoiaram e incentivaram durante todo o curso.”

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, pela sua imensa bondade e pela vida. Agradeço à minha amada esposa, que durante todo o curso me apoiou, incentivou e, por muitas vezes, me ajudou a corrigir o caminho e não desistir. Aos meus pais pelo apoio incondicional e confiança depositada. Aos meus irmãos (sanguíneos e agregados) pelo apoio e dez presentes (sobrinhos) que tanto me alegraram durante os finais de semana.

À professora e orientadora Dra. Luciana, por toda confiança, paciência, ensinamentos e interesse genuíno no meu desenvolvimento durante aulas, iniciação científica e todo suporte para minha permanência e conclusão do curso. Ao professor Dr. Alexandre Cavagis pelas aulas magistrais (e divertidas) das disciplinas de orgânica II e bioquímica e também pelo gentil apoio em suas atribuições como coordenador de curso. Aos professores e colaboradores do DFQM, em especial: Dr. Renato Cantão, Dr. João Batista, Dr. Edemar Benedetti, Dr. Aparecido Junior de Menezes, Dr. Francisco Trivinho Strivino e Daniela Soares. Aos demais professores e colaboradores da UFSCar que participaram da minha formação.

Aos meus amigos Mário Henrique, Henrique Garrido, Gustavo Mendes e Bianca Olmos pelos memoráveis momentos e auxílios durante o curso. Aos demais colegas com os quais pude compartilhar bancadas, grupos de trabalho ou simplesmente frequentar o mesmo ambiente durante as aulas.

Aos demais colaboradores deste trabalho e atividades realizadas durante a iniciação científica, em especial: Dr. Wander Botero, Dr. Oséias Silva Santos e Dr. Josué Carinhanha.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho e conclusão da graduação.

Concretiza. Que os teus propósitos não sejam fogos de artifício, que brilham um instante para deixarem, como realidade amarga, uma vareta de foguete, preta e inútil, que se joga fora com desprezo.

São José Maria Escrivá

JACUNDINO, Jonas Soares. Interação entre resíduo da matéria orgânica natural húmica e metais potencialmente tóxicos. 2021. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2021.

RESUMO

O aporte de metais potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos seja de origem natural ou antrópica é uma questão que vem preocupando a comunidade científica ao longo dos anos. Isso se deve principalmente pela ampla aplicabilidade e toxicidade dessas espécies, além de não serem degradadas de forma química nem biológica, ciclando pelo ambiente. Substâncias capazes de interagir com esses metais influenciando no aporte, transporte e (bio)disponibilidade são de grande interesse ambiental. Dentre os principais complexantes orgânicos naturais presentes nos ecossistemas naturais destacam-se as substâncias húmicas (SH). As SH possuem definição operacional e podem ser obtidas pela extração alcalina, por exemplo, de matrizes como solos e sedimentos. Após processo de extração é gerada também uma fração pouco solúvel que é muitas vezes descartada, sendo amplamente utilizadas as frações solúveis das SH denominadas como ácidos húmicos e fúlvicos. Assim, evidenciar uma aplicabilidade para esse material pouco solúvel é de interesse econômico, social e ambiental, uma vez que reduz a quantidade de resíduos gerados sem aplicabilidade específica. Essa fração pouco solúvel, denominada neste trabalho como resíduo da matéria orgânica natural (RMON) apresenta características promissoras para funcionar como resina quelante de espécies orgânicas e inorgânicas, inclusive metais potencialmente tóxicos. Desta forma, neste trabalho realizou-se a caracterização de RMON obtidos após extração alcalina de diferentes solos coletados em regiões distintas utilizando as técnicas de Ultravioleta Visível (UV-VIS), Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), e também se avaliou a interação destes resíduos com metais potencialmente tóxicos (MPT) em diferentes pH visando sua aplicação como resina quelante para remediação de matrizes contaminadas. Utilizou-se sistema de ultrafiltração tangencial para verificar a interação entre o RMON e os MPT. Os resultados obtidos indicaram que os RMON possuem características distintas, sendo que o material extraído do Estado de São Paulo possui maior conteúdo de matéria orgânica e maior retenção dos MPT avaliados. O pH 6 indicou a maior retenção dos MPT cobre e cromo. Com os resultados obtidos muito satisfatórios, pode-se evidenciar o potencial promissor da aplicabilidade do RMON em sistemas naturais.

PALAVRAS CHAVE: Resíduo da matéria orgânica natural; caracterização; metais potencialmente tóxicos.

ABSTRACT

The contribution of potentially toxic metals in aquatic systems, whether of natural or anthropogenic origin, is an issue that has been worrying the Scientific Community over the years. This is mainly due to the wide applicability and toxicity of these species, in addition to not being chemically or biologically degraded, cycling through the environment. Substances capable of interacting with these metals, influencing their input, transport and (bio)availability are of great environmental interest. Among the main natural organic complexing agents present in natural ecosystems, humic substances (HS) stand out. The HS have an operational definition and can be obtained by alkaline extraction, for example, from matrices such as soils and sediments. After the extraction process, a poorly soluble fraction is also generated, which is often discarded, and the soluble fractions of HS called humic and fulvic acids are widely used. Thus, showing an applicability for this poorly soluble material is of economic, social and environmental interest, since it reduces the amount of waste generated without specific applicability. This poorly soluble fraction, called in this work as Residue Of Natural Organic Matter (RO-NOM) has promising characteristics to function as a chelating resin for organic and inorganic species, including potentially toxic metals (PTM). Thus, in this work, the characterization of RMON obtained after alkaline extraction from different soils collected in different regions through the techniques of Visible Ultraviolet (UV-VIS), Infrared Spectroscopy (IR) and Nuclear Resonance Magnetic (NMR), and interaction of these residues with potentially toxic metals (copper and chromium) at different pH was also evaluated, aiming at its application as a chelating resin for remediation of contaminated matrices. A tangential ultrafiltration system was used to verify the interaction between RO-NOM and PTM. The results obtained indicated that the RO-NOM has distinct characteristics, and the RO-NOM extracted from State of São Paulo has higher organic matter content and greater retention of the evaluated PTM. The pH 6 indicated the highest retention of copper and chromium PTM. With the very satisfactory results obtained, the promising potential of the applicability of RO-NOM in natural systems can be evidenced.

KEYWORDS: residue of natural organic matter; characterization; potentially toxic metals.

LISTA DE ABREVIATURAS

RMON – Resíduo de Matéria Orgânica Natural

MOS – Matéria Orgânica do solo.

SH – Substâncias Húmicas.

SHA – Substâncias Húmicas Aquáticas.

UV-VIS - Ultravioleta Visível.

IV – Infravermelho.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

IHSS – Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS).

MPT – Metal Potencialmente Tóxico.

SP – São Paulo

AL – Alagoas

Cr – Elemento crômio

Cu – Elemento cobre

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema simplificado de formação das substâncias húmicas a partir de resíduo vegetal baseado em proposta de Stevenson.....	17
FIGURA 2 – Esquema simplificado de processo de extração e isolamento da fração humina proposto por HAYES.	19
FIGURA 3 - Espectro eletromagnético com principais regiões utilizadas em estudos de compostos orgânicos.	22
FIGURA 4 - Esquema de interação entre componentes no processo de adsorção.....	26
FIGURA 5 - Esquema de procedimento analítico utilizado para estudo das interações entre RMON e MPT.	29
FIGURA 6 - Espectro de infravermelho para amostra de RMON extraídas de SP e AL.	31
FIGURA 7 – Estudo da retenção de íons crômio (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de São Paulo. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).	33
FIGURA 8 - Estudo da retenção de íons crômio (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de Alagoas. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).	34
FIGURA 9 - Estudo da retenção de íons cobre (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de São Paulo. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).	35
FIGURA 10 - Estudo da retenção de íons cobre (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de Alagoas. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).	35

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Composição elementar das frações húmicas	18
TABELA 2 - Principais grupos funcionais encontrados em substâncias húmicas e suas respectivas classificações vibracionais	24
TABELA 3 - Propriedades de alguns núclídeos utilizados como sondas na análise da matéria orgânica do solo por RMN.	25
TABELA 4 - Resultados da análise de RMN do C13 para as amostras de RMON.....	32
TABELA 5 – Aplicação de modelos matemáticos de Pseudo Primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula e Elovich para estudo cinético entre RMON e MPT.....	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	16
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2. MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	16
1.3. RESÍDUO DA EXTRAÇÃO ALCALINA DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (RMON) E HUMINA.....	18
1.4. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS: COBRE e CRÔMIO:	20
1.5. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS	21
1.6. CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA	21
1.7. ESTUDO CINÉTICO.....	25
2. OBJETIVOS	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1. EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (RMON)	27
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (RMON)	28
3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho	28
3.2.2. Espectroscopia UV-VIS	28
3.2.3. Ressonância magnética nuclear do Carbono 13	28
3.3. ESTUDO CINÉTICO ENTRE RMON E METAIS COBRE E CRÔMIO.....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1. EXTRAÇÃO DO RMON	29
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO RMON	30
4.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho	30
4.2.2. Espectroscopia UV-VIS	31
4.2.3. Ressonância magnética nuclear do Carbono 13	31
4.3. ESTUDO CINÉTICO ENTRE RMON E METAIS CRÔMIO E COBRE.....	32
5. CONCLUSÃO	38

REFERÊNCIAS	39
-------------------	----

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O presente trabalho, produto de um projeto de iniciação científica, foi parte de um projeto maior desenvolvido de forma colaborativa com pesquisadores da Universidade Federal de Alagoas - Campus Arapiraca e Campus Maceió. A parceria foi viabilizada pela realização de um projeto integrado em que os demais membros avaliaram outros resíduos visando remediação de ambientes contaminados por metais potencialmente tóxicos. Neste trabalho foi realizado o estudo de frações pouco solúveis da matéria orgânica natural extraídas de solos coletados em São Paulo e Alagoas. Essas frações foram denominadas como resíduo da matéria orgânica natural (RMON). As caracterizações destes resíduos foram avaliadas por diferentes técnicas, bem como, o estudo da interação entre os RMON e os metais potencialmente tóxicos (MPT) Cu e Cr foram realizados por meio da capacidade complexante. Ambos os estudos visam a remediação de ambientes aquáticos contaminados por MPT.

1.2. MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

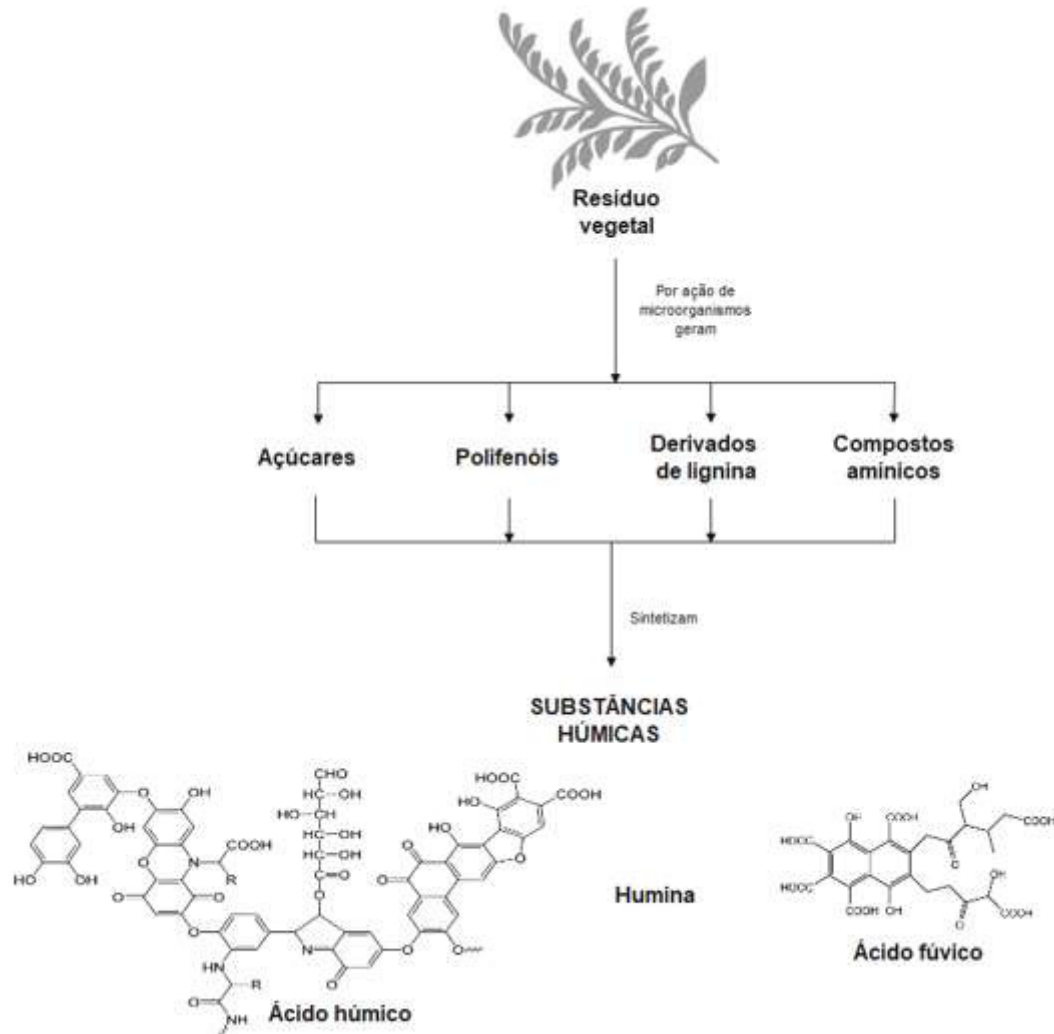
Entende-se como matéria orgânica do solo (MOS), toda a fração orgânica do solo que está alocada abaixo da superfície terrestre. Para Theng há ainda uma classificação em que é possível subdividir a MOS em dois grandes grupos: matéria orgânica viva, raízes, microorganismos e fauna; e matéria orgânicas morta, produto de degradação microbiana de resíduos animais e vegetais (THENG, et al., 1997 apud FONTANA, 2006). Nesse contexto, se enquadra a definição de matéria orgânica natural como a matéria orgânica presente nos ecossistemas naturais sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica.

Ações naturais, tais como: processos químicos, físicos, biológicos e climáticos, bem como ações antrópicas, podem influenciar alterações na dinâmica do solo de tal forma a favorecer ou acelerar as etapas de decomposição, humificação, estabilização e mineralização.

O processo de humificação dá origem às substâncias húmicas (SH) e pode ocorrer por diferentes vias, conforme esquema proposto por Stevenson na Figura 1 (STEVENSON, 1982, apud FONTANA, 2006). Sendo estas substâncias provenientes de ligninas, proteínas, lipídios e celulose, contendo assim, grande número de grupos funcionais orgânicos tais como carboxílicos, álcoois, enol entre outros. Em razão das diversas possibilidades de origem e complexidade estrutural, as SH não possuem massa molar, estruturas e composição química

definidas, podendo variar de acordo com localização geográfica de origem do material e processos de humificação envolvido.

FIGURA 1 – Esquema simplificado de formação das substâncias húmicas a partir de resíduo vegetal baseado em proposta de Stevenson



Fonte: Adaptado de Stevenson, 1982, apud Fontana, A, 2006

Em razão das diversas aplicabilidades, as SH são objetos de estudo de diferentes áreas de conhecimento, sobretudo em ciências do solo e ambiental. Dentre as possíveis aplicações, são estudadas a utilização de SH como fertilizantes naturais e também as interações de SH com contaminantes orgânicos e metálicos, tanto em sistemas terrestres, bem como em sistemas aquáticos, com as denominadas substâncias húmicas aquáticas (SHA). No entanto, por se tratar de um grupo de alta complexidade, os estudos são majoritariamente realizados com as frações húmicas (OLIVEIRA, 2007). Em termos práticos, as substâncias húmicas podem ser classificadas de acordo com a solubilidade, sendo que, para cada intervalo de pH é possível

obter uma fração. A fração solúvel em todo intervalo de pH é denominada ácidos fúlvicos, a fração pouco solúvel em meio ácido é denominado ácidos húmicos e a fração pouco solúvel em todo intervalo de pH é caracterizada como humina (CHANG, et al, 2014). As frações possuem composições distintas, conforme Tabela 1. (RICE, et. al., 1991 apud CANELLAS, et. al., 2005).

TABELA 1 - Composição elementar das frações húmicas

Elemento	Ácidos fúlvicos		Ácidos húmicos		Huminas	
	Média	Intervalo	Média	Intervalo	Média	Intervalo
C	46,2 %	35,1-75,7 %	55,1 %	37,18-75,76 %	56,1 %	48,29-61,60 %
O	45,6 %	16,9-55,85 %	35,6 %	7,96-56,60 %	34,7 %	28,80-45,12 %
H	4,9 %	0,43-7,90 %	5,0 %	1,67-11,68 %	5,5 %	14,2-7,28 %
N	2,5 %	0,45-8,16 %	3,5 %	0,50-10,54 %	3,7 %	2,90-6,01 %
S	1,2 %	0,10-3,60 %	1,8 %	0,10-8,30 %	0,4 %	0,10-0,90 %
H/C	1,3	0,77-2,13	1,1	0,08-1,85	1,17	0,82-1,72
O/C	0,76	0,17-1,14	0,5	0,08-1,20	0,46	0,37-0,61

Fonte: CANELLAS, 2005.

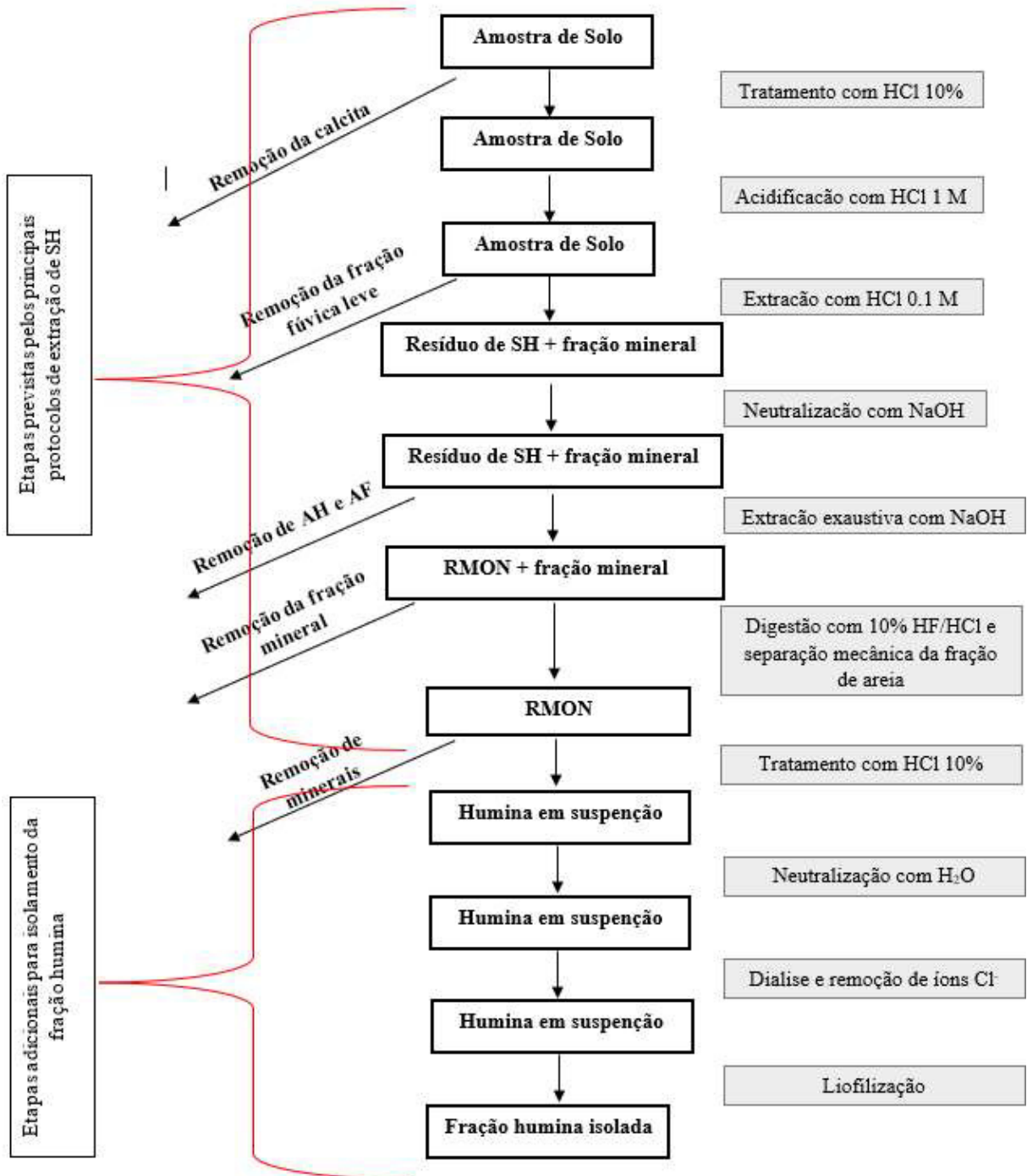
1.3. RESÍDUO DA EXTRAÇÃO ALCALINA DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (RMON) E HUMINA

Embora os protocolos de extração das SH sejam amplamente difundidos entre os pesquisadores desta ciência, os quais resultam em três frações húmicas classificadas de acordo com a solubilidade por intervalos de pH (IHSS, 2007), estudos recentes apontam a necessidade de etapas adicionais aos procedimentos convencionais para o isolamento da fração denominada humina (WEBER et al., 2021). Por se tratar de métodos de isolamento recentes, durante anos se classificou como humina o resíduo da extração alcalina da matéria orgânica natural (RMON), desconsiderando as etapas de isolamento. Por ser uma fração pouco solúvel em solução aquosa havia despertado um menor interesse da comunidade científica quando comparada as frações de ácido húmico e ácido fúlvico (WAYS, 2017). Porém, os trabalhos apresentados na literatura já mostravam que essa fração é promissora na interação com diferentes substâncias químicas, incluindo os metais potencialmente tóxicos (DE LA ROSA et al., 2003; RICE, 2001; ZHANG et al., 2009).

A partir da otimização dos protocolos de extração, que permitiram o isolamento da humina, estudos de caracterização química desta fração indicam que, assim como as demais

frações, a humina é de elevada complexidade, composta por grande quantidade de hidrocarbonetos alifáticos, estruturas provenientes da parede celular de microrganismos, carboidratos e peptídeos (HAYES, 2017).

FIGURA 2 – Esquema simplificado de processo de extração e isolamento da fração humina proposto por HAYES.



Fonte: Adaptado de HAYES, 2017

A melhor compreensão da composição molecular da humina, possível a partir de técnicas de RMN e impulsionados por temas voltados a biomassa, proporcionou a descoberta

de novas aplicações para esta fração, como por exemplo o sequestro de carbono, processo de fixação de nitrogênio e composição de novos materiais de interesse ambiental e industrial, como por exemplo resinas (PHAM et al., 2020; DEY et al., 2021; SANGREGORIO et al., 2021)

1.4. METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS: COBRE e CRÔMIO:

Segundo estudos realizados por SANTOS e GONÇALVES, as ações antrópicas causam interferências significativas nos ciclos geoquímicos dos metais, sobretudo, as atividades industriais, que embora essenciais para a manutenção da sociedade, são responsáveis pelo aumento da presença de metais potencialmente tóxicos, tais como crômio e cobre em sistemas aquáticos e terrestres (SANTOS, 2020; GONÇALVES, 2020)

O crômio (Cr) é um metal abundante na crosta terrestre. Este metal, possui número atômico 24 e massa molar de $51,996 \text{ g mol}^{-1}$. A fusão deste metal ocorre a $1907 \text{ }^\circ\text{C}$ e o ponto de ebulição é de $2672 \text{ }^\circ\text{C}$. O Cr pode existir em estados oxidativos que variam de -2 a 6, entretanto as formas mais comuns e estáveis são: Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} . A forma mais estável encontrada em solos são Cr^{3+} e Cr^{6+} , sendo que a o estado trivalente é o mais comum. Entretanto, devido à alta solubilidade em água, o Cr^{6+} é mais (bio)disponível em sistemas naturais. (SINHA, et al., 2018).

A presença de Cr em solos pode ocorrer naturalmente pelo intemperismo de rochas, porém, as atividades antrópicas são os principais meio de acúmulo deste metal na natureza. As indústrias de couro, metalúrgicas, galvânicas, têxteis e de tingimento, utilizam Cr em seus processos (SANTOS et al., 2009).

O Cr^{6+} , é monitorado por agências associadas a saúde pública, pois é considerado altamente letal devido as propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Isso ocorre, pois, por possuir um alto poder redox, o Cr^{6+} atravessa as membranas celulares e moleculares ocasionando ruptura, degradação de proteínas e alterações de DNA em células vegetais e animais. A contaminação por Cr^{6+} pode provocar câncer no pulmão, danificar os rins, fígado, reações alérgicas, úlceras estomacais e hemorragia. Em contrapartida, o Cr^{3+} é considerado um elemento essencial para os humanos, envolvido em processos de síntese proteica e lipídica (SANTOS et al., 2009)

O cobre (Cu) por sua vez, possui número atômico 29 e massa molar de $63,54 \text{ g mol}^{-1}$, é um metal maleável e dúctil. A fusão deste metal ocorre a $1084,62 \text{ }^\circ\text{C}$ e o ponto de ebulição é de 2652 . O Cu existe principalmente nas formas, Cu^0 , Cu^{+1} (íon cuproso) e Cu^{2+} (íon cúprico). Este metal é de grande relevância em processos metabólicos e fisiológicos de plantas e animais,

participando como cofator de processos enzimáticos, como por exemplo citocromo c oxidase e nitrato redutase. Características como pH, teor de matéria orgânica, capacidade de troca iônica podem influenciar a concentração e distribuição deste metal. A ocorrência mais comum deste metal na natureza é na forma do sal do sulfato de cobre. O cobre possui ampla aplicabilidade na agricultura, utilizado como fungicida. É também utilizado na produção de couro, construção civil e em diversas ligas metálicas. (DOGRA et. al, 2020).

O acúmulo de cobre em solos e sistemas aquáticos ocorre de formas distintas, que envolve fenômenos naturais e ação do homem. O vento, por exemplo, transporta o cobre oriundo da indústria na forma de pó ou material particulado, que se deposita no solo. O lodo utilizado no cultivo de plantas é também uma outra fonte de acúmulo de cobre no solo. Ações antrópicas tais como: mineração, fundição, resíduos industriais e utilização de agroquímicos, contribuem para o acúmulo deste metal (KUMAR et al., 2021)

Embora essencial para atividades enzimáticas, altas concentrações de Cu em humanos pode ocasionar distúrbios hepáticos e no sistema nervoso central. A população que cresce nas proximidades de fundições e refinarias, quando exposta a inalação de pó de Cu, pode apresentar problemas graves à saúde como anemia, dano nos rins e fígado. Além disso, o excesso de Cu está associado a doença de Wilson, danos na mitocôndria, lesão cerebral e outras desordens neurológicas. (KUMAR et al., 2021)

1.5. REMEDIAÇÃO DE ÁREAS CONTAMINADAS

A remediação de áreas contaminadas é objeto de estudo de diferentes áreas de pesquisa, tais como materiais, agronômicas e propriamente ambientais. A urgência para descoberta de novas técnicas e mecanismos de descontaminação se dá em razão da aceleração de áreas contaminação relacionada ao desenvolvimento industrial e práticas agrícolas extensivas que buscam suprir a demanda global. A utilização de SH como o objetivo de remediação de solo e águas contaminadas ocorre em função da capacidade deste tipo de substância em interagir com metais, formando complexos de estabilidade distintas. Para os metais potencialmente tóxicos a interação entre SH ocorre a formação de complexos com a seguinte estabilidade: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$ (HAMON et al., 2006).

1.6. CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA

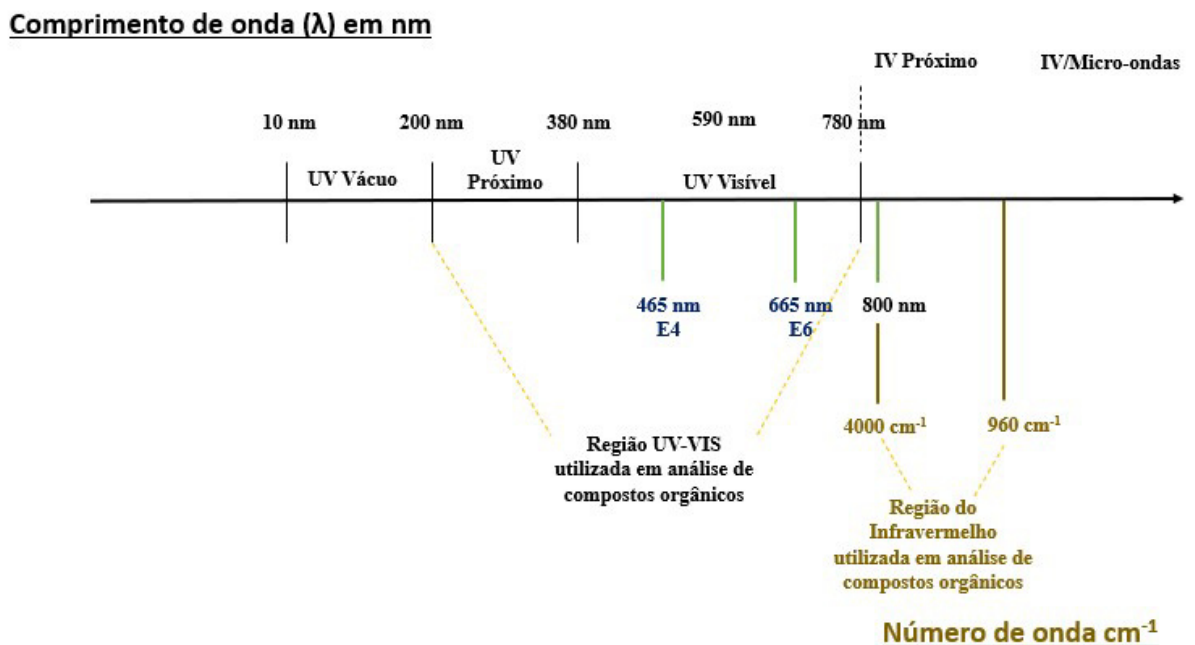
A caracterização de substâncias químicas é realizada por meio de técnicas instrumentais e convencionais que visam definir a composição e estrutura dos compostos, por meio de

propriedades físicas e químicas. As técnicas utilizadas neste processo visam extrair informações do analito que podem ser associadas a composição características física e química.

Por se tratar de substâncias com composições estruturais variáveis, em razão da composição do solo, biota, processos de decomposição microbiano, os processos de caracterização são amplamente utilizados em estudos de SH. Dentre as técnicas utilizadas para caracterização de SH predominam as técnicas espectroscópicas tais como: espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS), infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN), fluorescência e ressonância paramagnética eletrônica, sendo que muitas das técnicas apresentadas possuem alto custo de manutenção instrumental, onerando o valor para execução das análises (PRIMO et. al., 2011).

A técnica de UV-VIS se baseia no salto eletrônico que ocorre a partir da excitação de um elétron que passa de um orbital de menor energia para outro de maior energia, ocasionando variação de energia que pode ser determinada com a medida de radiação eletromagnética (MAC CARTHY, RICE, 1985). Para que seja possível esta determinação em compostos orgânicos, é preciso que as moléculas apresentem grupos cromóforos na região do ultravioleta (200 - 400 nm) e do visível (400 – 780 nm) (BLOOM, LEENHEER, 1989).

FIGURA 3 - Espectro eletromagnético com principais regiões utilizadas em estudos de compostos orgânicos.



Fonte: Adaptado de CANELLAS, 2005.

A razão E_4/E_6 , que mede a absorvidade destes compostos nos comprimentos de onda de 465 nm e 665 nm, é comumente utilizada em estudos de caracterização de MOS, isso ocorre, pois é aplicável em distintos tipos de solos e frações (CHEN et al. 1977). A forma proposta por KONONOVA, para interpretar os dados obtidos nesta análise está relacionada ao grau de condensação dos constituintes aromáticos da SH, em que uma baixa razão E_4/E_6 pode ser entendida como alto grau de condensação e uma alta razão E_4/E_6 pode ser associada a alto grau de condensação (KONONOVA, 1966 apud CHEN et al., 1977).

A técnica de IR é empregada para a determinação estrutural de grupos funcionais característicos da molécula por meio da absorção de cada tipo de ligação (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, C≡C, C≡N etc.). (PAVIA, 2009). STEVENSON (1994) utilizou a análise de infravermelho (IV) para estudos de caracterização deste tipo de material, e observou informações a respeito de reatividade, arranjo estrutural dos grupos funcionais presentes e também para identificação da presença de impurezas inorgânicas. A identificação de diferentes ligações químicas entre átomos é realizada por meio do emprego de níveis de energia situada entre a região do visível e de micro-ondas, o que promove as deformações rotacionais e vibracionais das moléculas de diversos grupos funcionais e estruturais (STEVENSON, 1982). MARTIN-NETO et al. (1998) descrevem que a espectroscopia IV se baseia no fato que os diferentes tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes em uma molécula absorvem energia oriunda da radiação eletromagnética em comprimentos de onda característicos na região do infravermelho. As energias possíveis em uma molécula podem ser classificadas em quatro tipos: de translação, rotação, vibração e eletrônica (JONHSTON, AOCHI, 1996). Pela interação com o material, as ondas de radiação infravermelho são absorvidas em níveis de energia distintos.

Existem dois principais tipos de vibrações: estiramentos e deformações. As vibrações de estiramento podem ser do tipo simétrico, que ocorre em aproximadamente 2853 cm^{-1} no grupamento CH_2 , e assimétrico, que ocorre em aproximadamente 2926 cm^{-1} para o grupamento CH_2 . As deformações podem ser, por exemplo, deformação simétrica no plano, que ocorre em aproximadamente 1564 cm^{-1} para o grupamento CH_2 , deformação assimétrica no plano, que ocorre em aproximadamente 720 cm^{-1} para o grupamento CH_2 , deformação simétrica fora do plano, que ocorre entre $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ para o grupamento CH_2 e deformação assimétrica fora do plano, que ocorre entre $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ para o grupamento CH_2 .

Para análises em compostos orgânicos, são utilizadas com frequência as regiões do infravermelho que vão de 4000 a 960 cm^{-1} . As principais funções químicas e as respectivas

regiões de absorções encontradas em substâncias húmicas foram resumidas por CANELLA (2005) a partir de estudo de revisão bibliográfica.

TABELA 2 - Principais grupos funcionais encontrados em substâncias húmicas e suas respectivas classificações vibracionais

Função		Estiramento	Deformação
Álcool primário	(CH ₂ -OH)	3330-3640 (OH) 1075-1000 (C-O)	
Secundário	(CH-OH)	3330-3640 (OH) 1125-1090 (C-O)	
Terciário	(C-OH)	3330-3640 (OH) 1210-1180 (C-O)	
Aromático		1260-1180 (C-O)	
Aminas secundárias	(CH ₂ -NH-CH ₂) (CH-NH-CH) (O-NH-R)		
Metila	CH ₃ -C	as2962/s2872	as1460/ as1380
Metileno	CH ₂ -C	as2962/s2853	As 1467
Amidas	(CO-NH ₂)		
Amida mono subst.	-CO-NH-R		
Amida dissubst.	-CO-NR ₂		
Aldeídos alif	-CH ₂ -CO		
Aldeídos aromáticos			
Cetonas alifáticas		1725-1705	
Cetonas aromáticas		1700-1640	
Ácidos carboxílicos		3000 (OH) 1740-1680 (C=O) 1315-1280 (C=O)	1440-1395 (OH no plano) 960-875 (OH fora do plano)
Carboxila ionizada		1650-1550 sim (forte) 1140-1350 as (fraca)	
Ésteres		1260-1230 (acetato)	
Éter	C-O-C alif C-O-C arom	1140-1085 1310-1210	
Si-O		960	

Fonte: CANELLAS, 2005.

A técnica de RMN é amplamente utilizada em estudos de caracterização de compostos orgânicos. Tratando de MOS, os primeiros estudos descritos foram realizados para análise de ácidos húmicos extraídos do solo. (BARTON e SCHNITZER, 1963; NEYROUD e SCHNITZER, 1972; GONZALEZ-VILA et al. apud NOVOTNY, 2004). A técnica consiste na absorção ressonante de radiação radiofrequente por núcleos magnéticos. Considerando que para o elemento carbono existem apenas dois isótopos estáveis, ^{12}C e ^{13}C , em análise de RMN apenas o segundo é analisado, uma vez que o ^{12}C não possui momento magnético, no entanto para análise de solo outros elementos são comumente utilizados em análise de solo, conforme Tabela 3.

TABELA 3 - Propriedades de alguns nuclídeos utilizados como sondas na análise da matéria orgânica do solo por RMN.

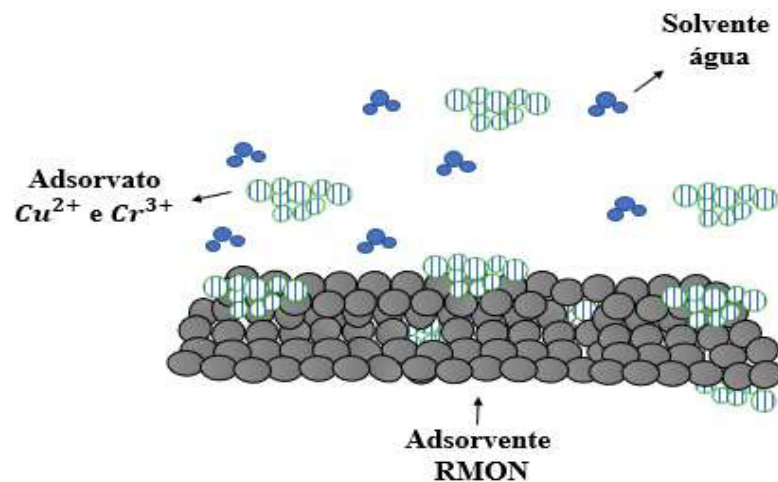
Isótopo	Abundância natural (%)	Sensitividade relativa	Receptividade relativa
^1H	99,9844	1	1
^{13}C	1,108	$1,5894 \cdot 10^{-2}$	$1,7613 \cdot 10^{-4}$
^{15}N	0,365	$1,0410 \cdot 10^{-3}$	$3,8004 \cdot 10^{-6}$
^{31}P	100	$6,6234 \cdot 10^{-2}$	$6,6345 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Novotny, 2004

1.7. ESTUDO CINÉTICO

Um dos possíveis meio de interação entre matéria orgânica e metais potencialmente tóxicos pode ser estudado por meio do processo de adsorção. O processo de adsorção em suporte líquido possui como característica o acúmulo da substância entre a superfície sólida e a solução (MARCHETI apud SANTOS, 2014). Os componentes envolvidos neste mecanismo são chamados de adsorvente, adsorvato. No presente estudo, entende-se por adsorvato os metais cobre e crômio investigados e por adsorventes O RMON extraídos de diferentes localidades, conforme Figura 4.

FIGURA 4 - Esquema de interação entre componentes no processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de SODRÉ, 2012.

O processo de adsorção ocorre na superfície externa dos adsorventes e também em sítios internos das partículas (SANTOS, 2014). Este processo pode ser influenciado por fatores físico-químicos, tais como: temperatura, pH, solubilidade, tamanho da molécula, área superficial, hidrofobicidade, entre outros. Para melhor compreender os fenômenos associados ao processo de adsorção, utiliza-se um modelo matemático denominado de isothermas. Para determinação das isothermas é preciso inicialmente conhecer os seguintes parâmetros: massa do adsorvente em determinado volume (V), concentração inicial (C_0). A partir de procedimento empírico, determina-se o equilíbrio de adsorção (C_e) e também a capacidade de adsorção do adsorvente (q). Com essas informações, é possível expressar graficamente (q versus C_e) as isothermas de adsorção (NASCIMENTO, 2020).

Para estudo da cinética de adsorção há na literatura diversas opções de modelagem matemáticas que auxiliam na classificação do processo envolvido. Para estudos ambientais, destacam-se os seguintes modelos: pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Elovich (SANTOS, 2014).

No modelo de pseudo-primeira ordem, também conhecido como modelo de Lagergren, é possível de determinar a quantidade de adsorvida pelo adsorvente pela equação 1, que linearizada resulta na equação 2. (NASCIMENTO, 2020).

$$\text{Log} \frac{(q_e)}{(q_e - q_t)} = \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Em casos em que a taxa de adsorção for avaliada por um período superior a 30 minutos, é possível utilizar o modelo de pseudo-segunda ordem, que pode ser obtido a partir da equação 3 ou na forma linearizada, conforme equação 4 (SANTOS, 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2k_2q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

No modelo de difusão intrapartícula, a cinética de adsorção é realizada pelo controle dos seguintes parâmetros: transferência da solução para superfície do filme arredor da partícula, difusão do filme para a superfície do sorvente e difusão da superfície para os sítios intraparticular (SANTOS, 2014). O modelo de difusão intrapartícula é verificado pela equação 5.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

O modelo de Elovich foi inicialmente desenvolvido para estudo de adsorção em meio gasoso. No entanto, este modelo também apresenta aplicabilidade em meio líquido (NASCIMENTO, 2020). A equação 6 é utilizada na aplicação deste modelo.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

A aplicabilidade dos modelos cinéticos pode ser verificada por meio da relação linear obtida pelo gráfico de t (tempo) em função de q_t (), onde quanto mais próximo a 1, maior será a aplicabilidade do modelo cinético.

2. OBJETIVOS

Caracterizar o RMON extraído de duas localidades, São Paulo e Alagoas, a partir das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia UV-VIS e ressonância magnética nuclear do Carbono 13. Avaliar a interação entre o RMON extraído de São Paulo e Alagoas com os MPT cobre e cromo. Verificar a influência do pH no processo de adsorção entre RMON e MPT tóxicos cobre e cromo. Analisar o potencial de aplicação *in situ* do RMON como remediador de ambientes aquáticos contaminados pelos MPT cobre e cromo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (RMON)

As substâncias húmicas foram extraídas por extração alcalina usando solução de hidróxido de sódio, em consonância com a metodologia mais utilizada pelos pesquisadores nesta área, de acordo com a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Especificamente, as SH foram extraídas usando NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 4 h, com uma relação de solo:solução extratora na proporção de 1:10, sob uma atmosfera de nitrogênio. O extrato de baixa solubilidade é chamado RMON e foi separado por centrifugação. Posteriormente, o extrato foi lavado com água deionizada.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (RMON)

3.2.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho das amostras de RMON foram obtidos a partir do preparado da amostra em pastilha de KBr na proporção de 1:100 (amostra: KBr). As leituras foram realizadas no equipamento do fabricante Varian, modelo 640 IR spectrum (JACUNDINO et al., 2015)

3.2.2. Espectroscopia UV-VIS

Para a obtenção da razão E_4/E_6 foi preparada uma solução de 2,0 mg de RMON em 10 mL de solução de bicarbonato de sódio 0,05 mol L⁻¹. As leituras foram realizadas em dois comprimentos de ondas: 465 e 665 nm no equipamento do fabricante hack, modelo DR3900 spectrometer (JACUNDINO et al., 2015).

3.2.3. Ressonância magnética nuclear do Carbono 13

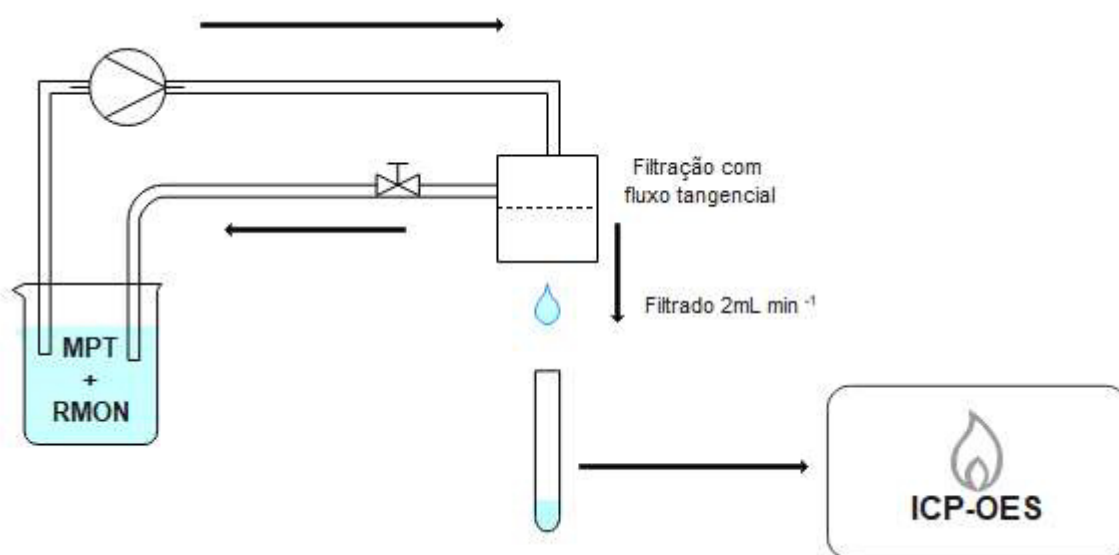
As amostras foram caracterizadas por RMN 13C com polarização (CP) e rotação do ângulo mágico (MAS) em um espectrômetro de RMN (Bruker Avance III 400 MHz). Foram utilizados os seguintes parâmetros: rotação de 5 kHz, tempo de contato 2 ms, tempo de espera de relaxamento de 5 s se 11.000 digitalizações (JACUNDINO et al., 2015).

3.3. ESTUDO CINÉTICO ENTRE RMON E METAIS COBRE E CRÔMIO

Para verificação da influência do tempo na interação MPT/RMON, foi medida 100 mg de RMON em frascos de polipropileno e adicionou-se 50 mL de solução padrão de MPT com concentração de 100 mg L⁻¹, ajustou-se o pH para os três valores de trabalho pH 4, 6 e 8. Após ajuste do pH, a solução foi deixada sob agitação por determinados intervalos de tempo 5, 10,

15, 30, 120, 180, 600, 1440, 4320 e 7200 minutos. A cada intervalo de tempo foram filtradas as soluções e o MPT em sistema de ultrafiltração (Sartorius Ultrasart X), equipado com membrana de porosidade 1 kDa e 47 mm de diâmetro (polyethersulfone, Gelman Pall-Filtron OMEGA) e quantificadas posteriormente por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES). A partir dos resultados e obtenção de isothermas de adsorção utilizando-se modelo de linearização proposto por Langmuir, foi possível a verificação da máxima capacidade de adsorção e constante de estabilidade da interação entre os MPT e RMON (JACUNDINO et al., 2015).

FIGURA 5 - Esquema de procedimento analítico utilizado para estudo das interações entre RMON e MPT.



Fonte: Adaptado de Rocha e Rosa, 2003.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. EXTRAÇÃO DO RMON

O processo de extração das frações húmicas é de elevada relevância para os estudos de caracterização, uma vez que, a escolha do método utilizado pode modificar a composição original do material. No processo de separação isolamento da fração humina, o qual possui como composto intermediário o RMON, a utilização de HCl/HF é efetiva na remoção de minerais, entretanto, polissacarídeos também são removidos durante a extração. A utilização de solventes orgânicos tais como, tribromometano e dimetilsulfóxido são alternativas que visam minimizar alterações nas estrutura das frações húmicas, entretanto, conforme descrito por JANZEN (2019), não há consenso sobre qual método de extração e isolamento é mais apropriado para preservação das estruturas das substâncias húmicas e suas frações.

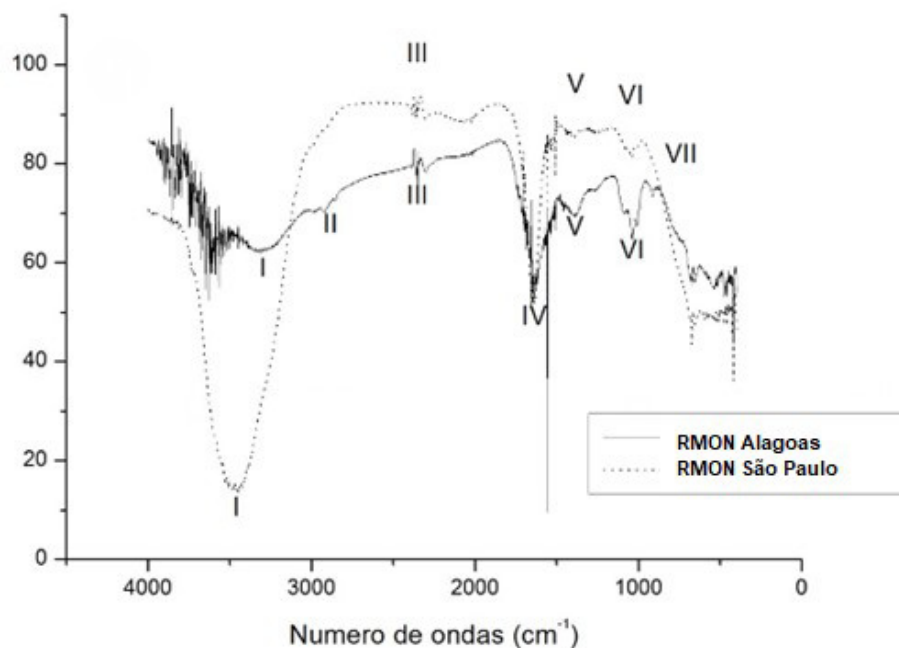
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO RMON

4.2.1. Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para as duas amostras extraídas das diferentes localidades se assemelham entre si. A preservação dos orgânicos e demais cuidados na etapa da extração do RMON visam a manutenção de grupos orgânicos para que seja possível uma comparação entre diferentes amostras. Para Stevenson, os espectros das SH podem ser divididas em três principais tipos de acordo com as bandas observadas, são eles: 1) Os espectros do tipo 1 são caracterizados por forte e nítida absorção das bandas a 3400, 2900, 1600 e 1200 cm^{-1} . 2) Os espectros do tipo 2 são característicos de moléculas húmicas com baixas massas molares e mostram absorção muito intensa a 1720 cm^{-1} . 3) Os espectros do tipo 3 apresentam as mesmas características de absorção que espectros do tipo 1, entretanto, a absorção a 2900 cm^{-1} é mais intensa; além disso, os espectros mostram absorção acentuada a 1540 cm^{-1} .

Os espectros de infravermelho obtidos se assemelham aos espectros do tipo 1, classificado por Stevenson para as duas amostras de RMON. Como não há banda de absorção intensa a 1720 cm^{-1} , pode-se deduzir que as amostras analisadas são pertencentes ao grupo de moléculas húmicas de elevada massa molar. A presença dos grupos carboxilatos, principais grupos quelantes de metais, pode ser evidenciada pela banda próxima a 1620 cm^{-1} com alongamento observado das ligações CH próximo a 2925 cm^{-1} .

FIGURA 6 - Espectro de infravermelho para amostra de RMON extraídas de SP e AL.



Fonte: próprio autor.

4.2.2. Espectroscopia UV-VIS

O grau de atomacidade poder ser verificado por meio da razão E_4/E_6 . Uma proporção alta indica uma estrutura com baixa aromaticidade, enquanto que uma proporção baixa indica estrutura com alta aromaticidade. A diminuição na razão E_4 / E_6 está diretamente relacionada a um aumento na massa molar, condensação de carbonos aromáticos, um aumento na humificação de estruturas aromáticas e maior conjugação de duplas e simples ligações, uma vez que quanto maior a presença de grupos aromáticos, menor será a quantidade de grupos alifáticos (STEVENSON, 1994; DOBBSS et al, 2009).

As razões E_4/E_6 medida para as amostras de RMON foram de 1,15 para a amostra extraída de São Paulo e 2,28 para a amostras extraída de Alagoas, respectivamente. Ambas as amostras exibiram proporções inferiores a 4, indicando um conteúdo mais alto de estruturas aromáticas condensadas e aumento da massa molar (ROSA, 2006). Em estudo realizado por SOBRINHO et al. com fração orgânica extraída por processo equivalente observou-se uma razões E_4/E_6 que variaram entre 1,22 e 1,32, indicando valores compatíveis com os observados pelo presente estudo. (SOBRINHO et al., 2021)

4.2.3. Ressonância magnética nuclear do Carbono 13

Os resultados de RMN¹³C possibilitaram a verificação dos principais grupos funcionais para as amostras de RMON. A presença de funções oxigenadas proporcionam a formação de complexos metálicos de alta estabilidade, corroborando a utilização do resíduo de RMON como remediador de ambientes contaminados por RMON. Observa-se também que o resultado de razão E₄/E₆, obtido pela técnica de UV-VIS, corrobora os resultados obtidos pela técnica de RMN. Na Tabela 4, observa-se uma contribuição percentual relevante de C aromático para ambas as amostras analisadas.

TABELA 4 - Resultados da análise de RMN do C13 para as amostras de RMON.

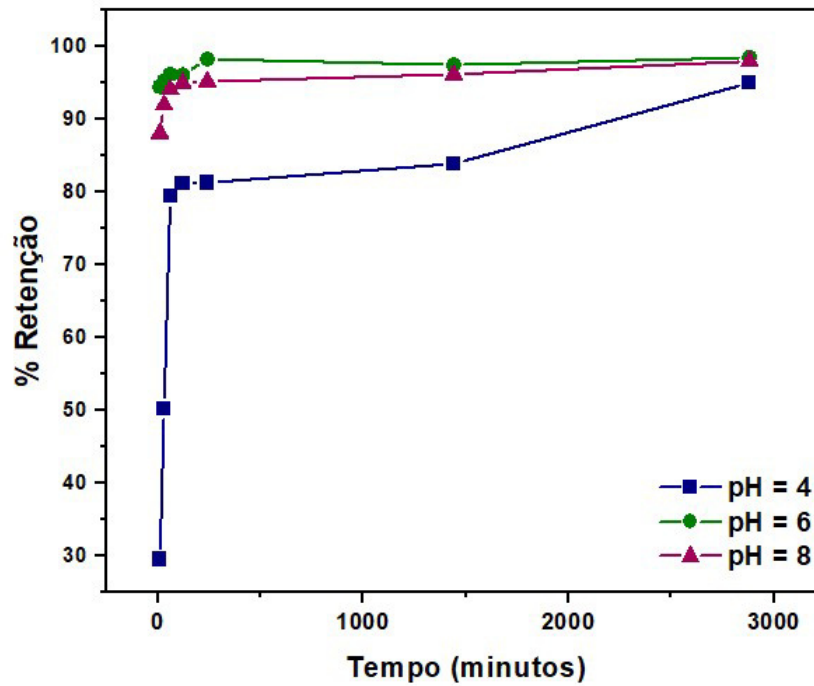
Amostra	C Alifático 0-65 ppm (%)	OH-Ester 65-110 ppm (%)	C			
			aromático 110-140 ppm (%)	Fenois 140-160 ppm (%)	-COOH 160-190 ppm (%)	-CO 190-220 ppm (%)
RMONSP	32	13	33	9	13	0
RMONAL	28,86	19,58	25,77	9,28	12,38	4,13

Fonte: adaptado de JACUNDINO et al, 2015

4.3. ESTUDO CINÉTICO ENTRE RMON E METAIS CRÔMIO E COBRE

No estudo da amostra de RMON extraída de São Paulo (Figura 7), observa-se que a retenção dos íons crômio foi superior a 90% quando ultrapassado 2500 min em pH 4,0, 6,0 e 8,0.

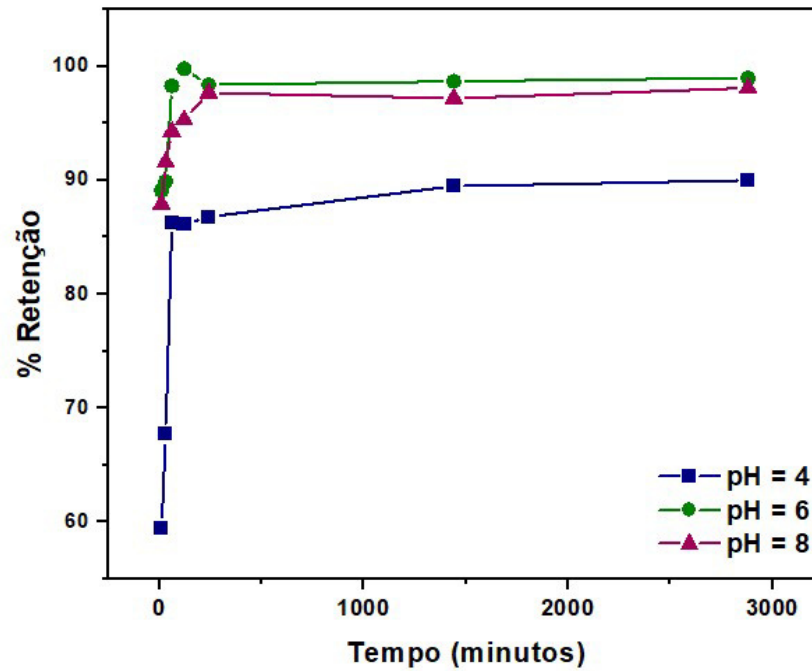
FIGURA 7 – Estudo da retenção de íons crômio (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de São Paulo. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: adaptado de JACUNDINO et al, 2015

No estudo cinético realizado com RMON extraída de Alagoas (Figura 8), observa-se que a retenção dos íons crômio também foi superior a 90% quando ultrapassado 2500 min em pH 4,0, 6,0 e 8,0. Entretanto, observa-se que em ambos estudos realizado com RMON extraída de localidades distintas, as interações realizadas em pH 4 apresentaram menor adsorção para os tempos iniciais.

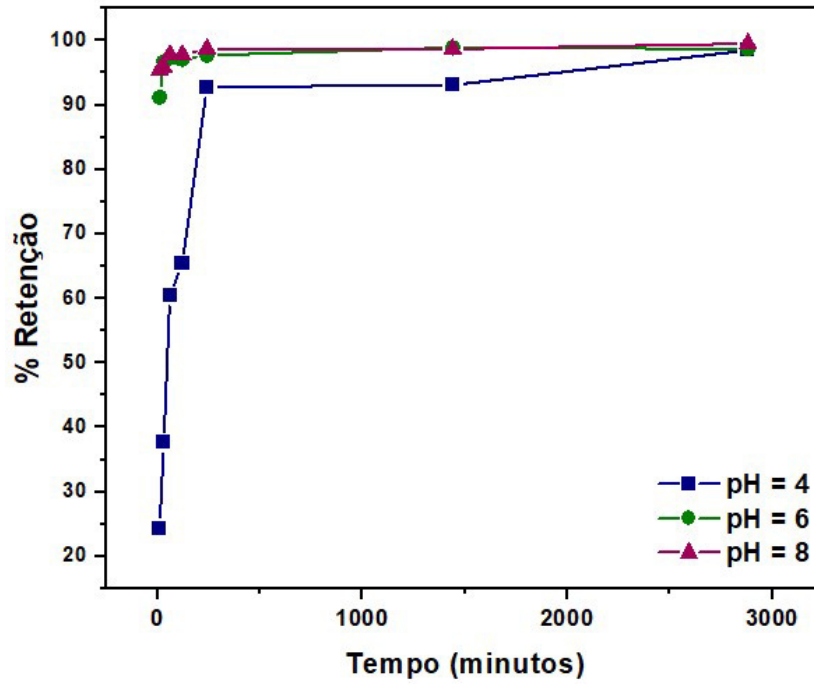
FIGURA 8 - Estudo da retenção de íons crômio (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de Alagoas. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Adaptado de JACUNDINO et al, 2015

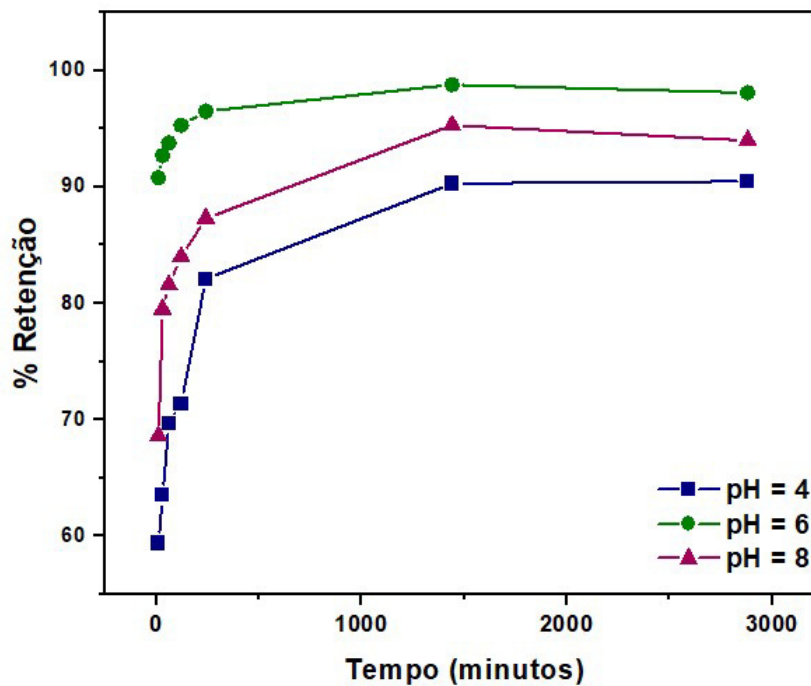
Para o íon Cu^{+2} , os estudos indicaram que dentro de aproximadamente 15 minutos, 80% do conteúdo de metal foi retido pelas amostras de RMON de ambas localidades (Figuras 9 e 10). Observou-se também, assim como no estudo realizado para os íons crômio, as soluções avaliadas em pH 6 e 8 apresentaram maior interação com o metal cobre.

FIGURA 9 - Estudo da retenção de íons cobre (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de São Paulo. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Adaptado de JACUNDINO et al, 2015

FIGURA 10 - Estudo da retenção de íons cobre (%) em função do tempo por resíduo da matéria orgânica natural (RMON) extraída de Alagoas. Condições: pH (4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Adaptado de JACUNDINO et al, 2015

Observou-se que as menores interações entre as duas espécies metálicas estudadas e as frações de RMON extraídas das diferentes localidades ocorreram em pH de 4,0. Em estudo realizado com a fração de ácido húmico, LI et al. (2010) verificou que o aumento do pH proporciona interação entre o íon metálico e H^+ dos grupos funcionais presentes nas moléculas (LI et al., 2010 apud SENA, 2018). Em estudo realizado com íon Pb^{2+} e adsorvente obtido por meio do mesmo processo de extração, OLIVEIRA et al. (2019) obtiveram resultados promissores em interação realizada em pH 8. CHEN et al (2020) também observaram aumento da capacidade de adsorção com aumento do pH utilizando a fração humina.

Para os metais Cu e Cr, diferenças significativas na capacidades de adsorção foram observadas entre os diferentes RMON extraídos das duas localidades. Desta forma, para os metais MPT avaliados no estudo cinético de adsorção, pode-se inferir que a diferença no nível de conteúdo de matéria orgânica das huminas afeta a retenção desses metais potencialmente tóxicos. Os resultados de caracterização obtidos pelas técnicas de UV-VIS e RMN evidenciam parte das diferenças estruturais e atestam os resultados obtidos pelo estudo cinético de interação entre RMON e os MPT avaliados.

A Tabela 8 apresenta a validação dos modelos verificada pelo gráfico linear de $\ln(Q_e - Q_t)$ em função do tempo (t) para a equação de pseudo-primeira ordem, t/Q_t em função do tempo (t) para pseudo-segunda ordem e Q_m ($mg\ g^{-1}$) em função de $t/2$ para difusão intrapartícula. Também são apresentados os parâmetros k_1 , k_2 , k_p , Q_c , C e r segundo cada modelo. Nesta análise, levou-se em consideração apenas os resultados obtidos para pH 6, por se tratar de uma condição mais próxima de possível aplicação em ambiente natural.

TABELA 5 – Aplicação de modelos matemáticos de Pseudo Primeira ordem, Pseudo segunda ordem, Difusão intrapartícula e Elovich para estudo cinético entre RMON e MPT.

Metal	Material	Q_{exp} ($mg\ g^{-1}$)	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem			Difusão intrapartícula			Elovich		
			Q_e ($mg\ g^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	r	Q_e ($mg\ g^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}min^{-1}$)	r	K_p ($mg\ g^{-1}min^{-0,5}$)	C ($mg\ g^{-1}$)	r	α ($mg\ g^{-1}min^{-1}$)	β ($mg\ g^{-1}$)	r
Cu	RMON (SP)	2,97	0,20	$7,22 \times 10^{-3}$	0,9569	2,96	0,22	1,000	$2,10 \times 10^{-2}$	2,68	0,9721	$4,75 \times 10^{-2}$	2,65	0,9623
	RMON (AL)	2,96	0,24	$5,83 \times 10^{-3}$	0,9796	2,95	0,16	0,9999	$1,46 \times 10^{-2}$	2,67	0,9785	$5,19 \times 10^{-2}$	2,59	0,9735
Cr	RMON (SP)	2,95	0,12	$7,14 \times 10^{-3}$	0,9829	2,96	0,19	1,000	$7,42 \times 10^{-3}$	2,81	0,9959	$2,17 \times 10^{-2}$	2,79	0,9769
	RMON (AL)	2,99	2,33	1,42	0,9487	2,99	0,31	1,000	$4,14 \times 10^{-3}$	2,57	0,9500	$1,31 \times 10^{-2}$	2,38	0,9857

Fonte: adaptado de JACUNDINO et al, 2015

Embora os quatro modelos matemáticos para estudo cinético tenham apresentado elevado coeficiente de correlação com os estudos realizados, observou-se melhor ajuste para o modelo de pseudo segunda ordem. Em estudo comparativo entre duas frações húmicas, húmica e ácido fúvico, realizado com o íon Cu^{2+} , LI et al. (2019) obtiveram a melhor correlação linear também com o modelo de pseudo segunda ordem. A alta correlação com o modelo de pseudo segunda ordem indica que a interação entre o MPT e o RMON é do tipo de quimissorção, ou seja, há interação química entre o adsorvente e adsorvato. Este fato é corroborado pelos resultados observados na influência do pH e caracterização química (HUBBE, 2019).

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os RMON extraídos do Estado de São Paulo e Alagoas possuem estruturas químicas distintas, sendo que o material extraído de São Paulo apresentou maior teor de matéria orgânica e maior capacidade de adsorção dos MPT cobre e cromo. O estudo cinético entre RMON e MPT apresentou maior capacidade adsorção quando realizado em pH 6. Conclui-se ainda que o RMON possui elevado potencial para aplicação *in situ* em estudos de remediação de ambientes aquáticos contaminados por cobre e cromo.

REFERÊNCIAS

- BARTON, D. H. R.; SCHNITZER, M. A new experimental approach to the humic acid problem. **Nature**, v. 198, n. 4876, p. 217-218, 1963.
- BLOOM, P. R. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. **Search of Structure**, 1989, 409-446.
- CANELLAS, Luciano Pasqualoto; SANTOS, G. de A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Rio de Janeiro: Ed. do Autor, 2005.
- CHANG, R. R., MYLOTTE, R., HAYES, M. H.B, MCINERNEY, R., TZOU, Y. M. A comparison of the compositional differences between humic fractions isolated by the IHSS and exhaustive extraction procedures. *Naturwissenschaften*, 2014, 101.3: 197-209.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. **Soil science society of America journal**, 1977, 41.2: 352-358.
- CHEN, Y., YANG, Z., ZHANG, Q., FU, D., CHEN, P., LI, R., Liu, H., WANG, Y., LIU, Y., LV, W., LIU, G. (2020). Effect of tartaric acid on the adsorption of Pb (II) via humin: Kinetics and mechanism. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 107, 79-88.
- DE LA ROSA, G., GARDEA-TORRESDEY, J. L., PERALTA-VIDEA, J. R., HERRERA, I., & CONTRERAS, C. Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions. **Bioresource Technology**, 2003, 90.1: 11-17.
- DEY, S., AWATA, T., MITSUSHITA, J., ZHANG, D., KASAI, T., MATSUURA, N., & KATAYAMA, A. Promotion of biological nitrogen fixation activity of an anaerobic consortium using humin as an extracellular electron mediator. **Scientific reports**, v. 11, n. 1, p. 1-12, 2021.
- DOBBS, L. B., Rumjaneck, V. M., Baldotto, M. A., Velloso, A. C. X., & Canellas, L. P. (2009). Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 33(1), 51-63.
- DOGRA, N., SHARMA, M., SHARMA, A., KESHAVARZI, A., MINAKSHI, BHARDWAJ, R., THUKRAL A., & KUMAR, V. Pollution assessment and spatial distribution of roadside agricultural soils: a case study from India. **International journal of environmental health research**, v. 30, n. 2, p. 146-159, 2020.
- FONTANA, Ademir. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solos do Brasil**. 2006. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) - Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2006.
- GONÇALVES, G. K., BANDEIRA, T. P., BIRCK, V., GAMBIN, A. M., MENDES, F. B., DA COSTA SARTURI, J., SCHÜLLER, E & SCHÜLLER, M. Teores de cobre em diferentes camadas do solo e posições do relevo em uma propriedade vinícola em Santana do Livramento, RS. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 2, p. 9277-9287, 2020.
- GONZÁLEZ-VILA, Francisco javier; LENTZ, Harro; LÜDEMANN, H.-D. FT-C13 nuclear magnetic resonance spectra of natural humic substances. 1976.

HAMON, Rebecca; MCLAUGHLIN, Mike; LOMBI, Enzo (Ed.). Natural attenuation of trace element availability in soils. CRC Press, 2006.

HAYES, Michael HB; MYLOTTE, Rosaleen; SWIFT, Roger S. Humin: its composition and importance in soil organic matter. **Advances in agronomy**, v. 143, p. 47-138, 2017.

HUBBE, Martin A.; AZIZIAN, SAEID; DOUVEN, SIGRID. Implications of Apparent Pseudo-Second-Order Adsorption Kinetics onto Cellulosic Materials: A Review. **BioResources**, v. 14, n. 3, 2019.

JACUNDINO, J. S., SANTOS, O. S., SANTOS, J. C. C., BOTERO, W. G., GOVEIA, D., DO CARMO, J. B., & DE OLIVEIRA, L. C. Interactions between humin and potentially toxic metals: prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2015, 3.2: 708-715.

JANZEN, Henry. The future of humic substances research: Preface to a debate. **Journal of environmental quality**, v. 48, n. 2, p. 205-206, 2019.

JOHNSTON, C. T.; AOCHI, Y. O. Fourier transform infrared and Raman spectroscopy. *Methods of Soil Analysis: Part 3* **Chemical Methods**, 1996, 5: 269-321.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter**. **Soil Science**, v. 95, n. 1, p. 90, 1963.

KUMAR, V., PANDITA, S., SIDHU, G. P. S., SHARMA, A., KHANNA, K., KAUR, P., BALI, A & SETIA, R. Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 262, p. 127810, 2021.

LI, C., YAN, A., XIE, X., & ZHANG, J. Adsorption of Cu (II) on soil humin: batch and spectroscopy studies. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 15, p. 1-10, 2019.

LI, H., SHENG, G., TEPPEN, B. J., JOHNSTON, C. T., & BOYD, S. A. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 1, p. 122-131, 2003.

LI, YING; YUE, QINYAN; GAO, BAOYU. Adsorption kinetics and desorption of Cu (II) and Zn (II) from aqueous solution onto humic acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 455-461, 2010.

MACCARTHY, P. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. **Humic Substances in Soil, Sediment, and Water-Geochemistry, Isolation, and Characterization**. 1985, 527-559.

MARCHETI, E. C. Uso de bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de contaminantes químicos. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia e Biocombustíveis), Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal- FATEC, São Paulo, 2013.

MARTIN-NETO, Ladislau; ROSELL, Ramón; SPOSITO, Garrison. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, 1998, 81.3-4: 305-311.

NASCIMENTO, R. F. D., LIMA, A. C. A. D., VIDAL, C. B., MELO, D. D. Q., & RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NEYROUD, Jean A.; SCHNITZER, Morris. The chemistry of high molecular weight fulvic acid fractions. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 52, n. 24, p. 4123-4132, 1974.

NOVOTNY, Etelvino Henrique. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

OLIVEIRA, L. C. D., SARGENTINI JR, É., ROSA, A. H., ROCHA, J. C., SIMÕES, M. L., MARTIN-NETO, L., SILVA, W & SERUDO, R. L. The influence of seasonalness on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro River (Amazon State) waters: interactions with Hg (II). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2007, 18.4: 860-868.

OLIVEIRA, L. C., BOTERO, W. G., FARIAS, T. S., SANTOS, J. C., GABRIEL, G. V., GOVEIA, D., CARURO, T. & WALDMAN, W. R. Application of Natural Organic Residues as Adsorbents to Remove Lead from Waters. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 8, p. 1-11, 2019.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., & VYVYAN, J. A. **Introduction to spectroscopy**. 3P rd P Ed, 2016.

PHAM, D. M., KASAI, T., YAMAURA, M., & KATAYAMA, A. Humins: No longer inactive natural organic matter. *Chemosphere*, p. 128697, 2020.

PRIMO, Dário Costa; MENEZES, Rômulo Cezar; SILVA, Tácio Oliveira. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, 2011, 7.5.

RICE, James A. Humins. *Soil Science*, 2001, 166.11: 848-857.

RICE, James A.; MACCARTHY, Patrick. A model of humin. **Environmental science & technology**, 1990, 24.12: 1875-1877.

ROSA, A. H., BELLIN, I. C., GOVEIA, D., OLIVEIRA, L. C., LOURENÇO, R. W., DIAS FILHO, N. L., & BURBA, P. Development of a new analytical approach based on cellulose membrane and chelator for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytica chimica acta**, 2006, 567.2: 152-159.

SANGREGORIO, A., MURALIDHARA, A., GUIGO, N., THYGESEN, L. G., MARLAIR, G., ANGELICI, C., JONG, E. & SBIRRAZZUOLI, N. Humins based resin for wood modification and property improvement. **Green Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 2786-2798, 2020.
SANTOS, A. D., OLIVEIRA, L. C. D., BOTERO, W. G., MENDONÇA, A. G. R., SANTOS, F. A. D., ROCHA, J. C., RIBEIRO, M. C., & OLIVEIRA, A. S. D.. Distribuição e

biodisponibilidade de cromo em solos contaminados por resíduos de couro. **Química Nova**, v. 32, p. 1693-1697, 2009.

SANTOS, L. L. S. A., DE ALVARENGA, J. G. G., BORGES, E. F., SILVA, L., CAMPOS, N. C., COSTA, R. V. D. M., & VELHO, N. M. R. D. C. PRESENÇA DE METAIS PESADOS EM ASAS DE HAMADRYAS FEBRUA HÜBNER, 1823 (Lepidoptera, Nymphalidae, Biblidinae). **Revista Univap**, v. 26, n. 52, p. 16-25, 2020.

SANTOS, Oséas Silva. **Adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por torta de filtro da cana-de-açúcar: influência da matéria orgânica na interação desses elementos no ambiente**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

SENA, Milenna Milhomem. Adsorção individual, competitiva e estudos cinéticos e termodinâmicos de cobre, chumbo e níquel em solos de uma topossequência do Cerrado. 2018.

SINHA, Vibha; PAKSHIRAJAN, Kannan; CHATURVEDI, Rakhi. Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: an overview. **Journal of environmental management**, v. 206, p. 715-730, 2018.

SOBRINHO, Graciele Lima et al. Application of natural organic residue to remove sulfanilamide in an aquatic environment. **Environmental Challenges**, v. 2, p. 100010, 2021.

SODRÉ, Fernando Fabríz; LENZI, Ervim; COSTA, Antonio Carlos Saraiva da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química nova**, v. 24, p. 324-330, 2001.

STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1982.

STEVENSON, Frank J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. John Wiley & Sons, 1994.

TAGLIAFERRO, G. V., PEREIRA, P. H. F., RODRIGUES, L. Á., & SILVA, M. L. C. P. D. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, 2011, 34.1: 101-105.

THENG, B.K.G. *The chemistry of clay-organic reactions*. Adam Hilger, London, U.K. Formation and properties of clay-polymer complexes. **Elsevier Science Publishing Co.**, New York. 1979.

VALLE, Tatiane do. **Nova metodologia de fracionamento e caracterização de huminas e suas interações com constituintes inorgânicos de solos**. 2006. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2006.

WEBER, J., JAMROZ, E., KOCOWICZ, A., DEBICKA, M., BEKIER, J., ĆWIELAĞ-PIASECKA, I., UKALSKA-JARUGA, A., MIELNIK, L., BEJGER, R., & JERZYKIEWICZ, M. Optimized isolation method of humin fraction from mineral soil material. **Environmental Geochemistry and Health**, p. 1-10, 2021.

ZHANG, Jinghuan; HE, Mengchang; SHI, Yehong. Comparative sorption of benzo [α] phrene to different humic acids and humin in sediments. **Journal of hazardous materials**, 2009, 166.2-3: 802-809.