

RELAÇÕES ENTRE PESO MOLECULAR E ÍONS DISSOLVIDOS EM MOD DO RIO JACARÉ (SE): UMA ABORDAGEM COM REDE NEURAL DE KOHONEN



<https://doi.org/10.22533/at.ed.9611125180312>

Data de aceite: 25/06/2025

Adnivia Santos Costa Monteiro

Professora colaboradora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE,

Raynne Aparecida de Sousa Pires

Graduanda em Engenharia Química Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE

Roseane dos Santos Nascimento

Doutoranda em Química Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE

João Marcos de Jesus Sales

Mestre em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE

Wirna Stefane Santos de Campos

Graduanda em Engenharia Química Universidade Federal de Sergipe São Cristóvão, SE

Erik Sartori Jeunon Gontijo

Pesquisador, Kisters AG

Silvânio Silvério Lopes da Costa

Pesquisador no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais

Universidade Federal de Sergipe - UFS, São Cristóvão, SE

Carlos Alexandre Borges Garcia

Professor no Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos Universidade Federal de Sergipe -UFS, São Cristóvão, SE

RESUMO: Neste trabalho foram utilizados o fracionamento baseado no tamanho molecular (FM) e a análise multivariada por meio da rede neural de Kohonen (KNN) para identificar as relações entre o peso molecular e a distribuição de íons dissolvidos na matéria orgânica dissolvida do rio Jacaré localizado no município de Poço Redondo-SE. Foram realizadas duas campanhas de amostragem (09/2018 e 03/2019) e em cada campanha foram coletadas cerca de 100 L de amostras de água superficial para a extração da substância húmica (SHA) por meio do método de cromatografia de adsorção em coluna. O FM foi realizado usando sistema de ultrafiltração com membranas de tamanhos de 100, 10, 5, 3 e 1 kDa. E em cada fração foi determinado o carbono e os íons NO_3^- , F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- por cromatografia

iônica. A distribuição do COD em % de massa em ordem de abundância foi descrita como: F1>F3>F2>F5>F4>F6 para o período seco (PS) e F4>F2>F3>F1>>>F5=F6 para o período chuvoso (PC). De maneira geral, relações significativas entre o peso molecular e a distribuição dos íons dissolvidos foram detectados e foram efetivamente visualizados aplicando KNN ao conjunto de dados, ficando clara a influência da sazonalidade e a forte correlação dos íons com a concentração do COD e que no PC todos os íons apresentaram maior labilidade estando mais disponível para participar de outras reações no ambiente aquático.

PALAVRAS-CHAVE – mapas auto-organizados; frações moleculares; rio São Francisco.

RELATIONSHIPS BETWEEN MOLECULAR WEIGHT AND DISSOLVED IONS IN DOM FROM THE JACARÉ RIVER (SE): AN APPROACH WITH KOHONEN NEURAL NETWORK

ABSTRACT: In this work, molecular size (MS) based fractionation and multivariate analysis using Kohonen neural network (KNN) were used to identify the relationships between molecular weight and the distribution of dissolved ions in the dissolved organic matter of the Jacaré River located in Poço Redondo-SE. Two sampling were carried out (09/2018 and 03/2019) and in each campaign around 100L of surface water samples were collected for humic substance extraction (SHA) using the column adsorption chromatography method. MS was performed using ultrafiltration system with membrane sizes of 100, 10, 5, 3 and 1 kDa. And in each fraction carbon and NO_3^- , F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- ions were determined by ion chromatography. The distribution of COD in % mass in order of abundance was described as: F1>F3>F2>F5>F4>F6 for the Dry period and F4>F2>F3>F1>>>F5=F6 for the Rainy period (RP). In general, significant relationships between molecular weight and distribution of dissolved ions were detected and were effectively visualized by applying KNN to the data set, making clear the influence of seasonality and the strong correlation of ions with COD concentration and that in RP all ions showed higher lability being more available to participate in other reactions in the aquatic environment.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica dissolvida (MOD) desempenha papéis importantes no ciclo biogeoquímico e é onipresente nas águas naturais onde tem uma grande influência no ciclo do carbono, nos processos redox e no transporte de contaminantes e nutrientes. A sua associação com espécies orgânicas ou inorgânicas pode contribuir para uma maior persistência destes contaminantes no meio ambiente, ao mesmo tempo em que pode provocar uma diminuição ou aumento da sua toxicidade para organismos vivos (Huguet *et al.* 2009; Li *et al.* 2017). Portanto, é crucial o desenvolvimento de estudos que permitam uma melhor compreensão da natureza da MOD e os mecanismos envolvidos nos processos de transporte e transformação desses contaminantes.

A MOD se caracteriza como uma mistura heterogênea de compostos orgânicos com diferentes tamanhos moleculares, tipo proteínas, carboidratos e substâncias húmicas (fração predominante) e a sua complexa composição varia espacial e temporalmente devido

a fontes complexas da bacia hidrográfica (alóctone) e de dentro do sistema (autóctone). Estudos ambientais envolvendo MOD requerem técnicas analíticas para medir sua variabilidade e técnicas quimiométricas para resolver independentemente as influências de processos químicos, biológicos e físicos (Larsen et al., 2010).

O fracionamento é um procedimento baseado no tamanho molecular (com uso de membranas de diversos tamanhos, variando de 100 a 1 kDa) que permite diminuir a heterogeneidade e a complexidade da matéria orgânica, facilitando, assim, a compreensão do comportamento e distribuição dos íons dissolvidos nessas matrizes a partir de suas frações (Rocha; Rosa, 2003). Esse procedimento é geralmente realizado com o uso da ultrafiltração em fluxo tangencial (UFT) uma técnica atrativa por ser de simples operação, dispensar o uso de reagentes, minimizando, assim, possíveis contaminações e alterações na representatividade original da amostra e de baixo custo (Sargentini *et al.* 2001).

Dentre os métodos quimiométricos, destaca-se a rede neural de Kohonen (Kohonen neural network, KNN) também conhecida como mapas auto-organizáveis, (selforganising maps – SOM), definida como uma técnica de inteligência artificial que pode ser usada para agrupar amostras com comportamento semelhante e extrair informações complexas de dados e multidimensionais. A técnica tem como principal vantagem a fácil visualização dos dados, que são projetados em espaço de menor dimensão (Gontijo *et al.* 2014).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a aplicação da rede neural de kohonen para identificação das relações entre o peso molecular e distribuição de íons dissolvidos na matéria orgânica dissolvida do rio Jacaré – Sergipe - Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da Área de Estudo, Amostragem e Análises Químicas

Amostras de água superficiais do rio Jacaré afluente da margem direita do rio São Francisco com extensão de 73,5 km, localizado no município de Poço Redondo no Estado de Sergipe foram coletadas no ponto de amostragem situado na calha do centro de difusão próximo ao assentamento Jacaré – Curituba em setembro de 2018 (período chuvoso) e março de 2019 (período seco). Nessa região se pratica a agricultura diversificada de sequeiro e plantios irrigados, como pode ser observado na Figura 1.

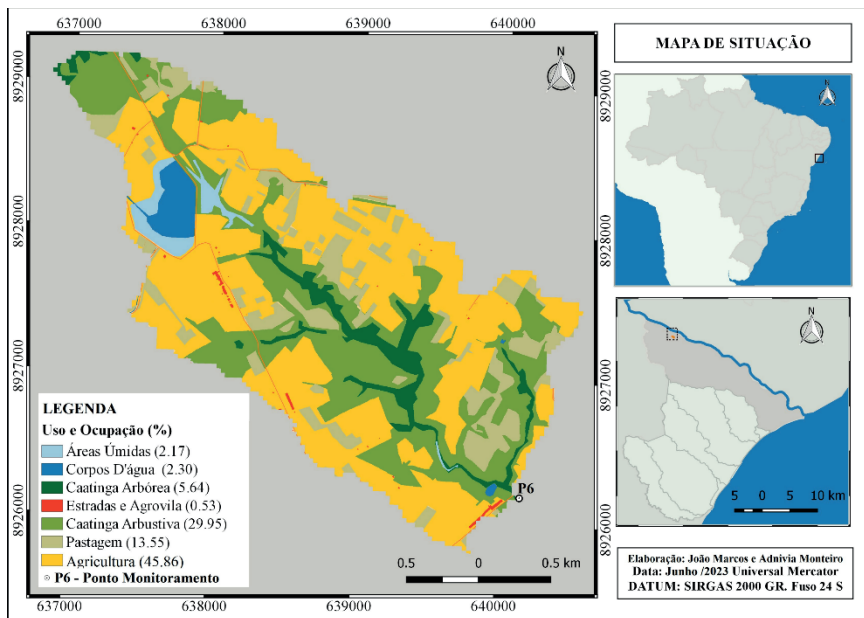


Figura 1 – Mapa de uso e ocupação da sub-bacia hidrográfica do rio Jacaré e localização do ponto de amostragem.

Extração e Fracionamento Molecular das Substâncias Húmicas Aquáticas

O método de cromatografia de adsorção em coluna foi escolhido para a extração das SHA do rio Jacaré. Este procedimento foi proposto por Thurman *et al.* (1981) e é recomendado pela IHSS (Do inglês International Humic Substances Society, sociedade internacional de substâncias húmicas).

O fracionamento molecular foi realizado nas amostras de SHA extraídas com concentração de COD fixada entre 200 e 250 mg L⁻¹ de COD e o pH foi ajustado para o pH natural da água. O procedimento consistiu na passagem de aproximadamente 250 mL das amostras, por meio do sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial com membranas de celulose regenerada de tamanhos moleculares de 100, 10, 5, 3 e 1 kDa com 76 mm de diâmetro. As frações obtidas foram avolumadas quando necessário para 50 mL em tubo falcon com água ultrapura (18,2 MΩ.cm, Millipore). Todo procedimento foi realizado com a velocidade da bomba em 6 rpm com controle de pressão/vazão recirculação da amostra e separadamente, apesar da Figura 3 o mostrar em série. Em cada fração foi determinada a concentração de carbono (COD).

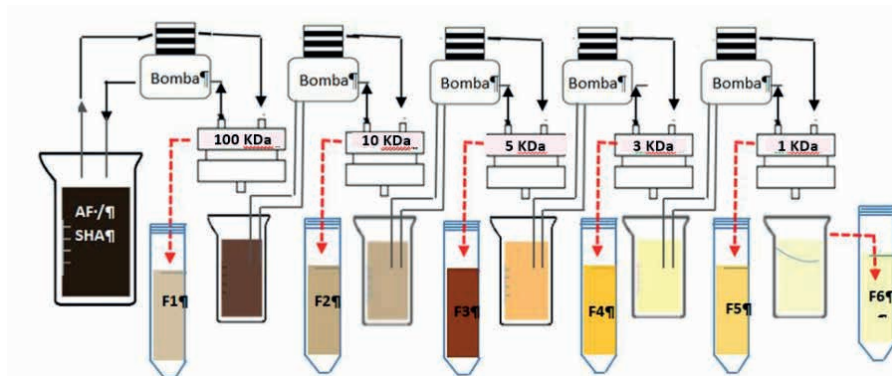


Figura 2- Esquema do fracionamento molecular dos extratos de SHA do rio Jacaré.

Fonte: Adaptado de Monteiro, 2017.

As análises para a determinação da concentração dos íons dissolvidos presentes nas águas amostradas foram realizadas no laboratório da Companhia de Saneamento de Sergipe (DESO), os parâmetros e métodos de análise utilizados estão descritos na Tabela 1. Vale a pena ressaltar que todos os procedimentos de coleta, conservação e análise obedeceram às metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017).

Parâmetros		Técnica analítica	Método de referência
Nitrato	NO_3^-	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Fluoreto	F^-	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Sódio	Na^+	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Potássio	K^+	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Cálcio	Ca^{2+}	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Magnésio	Mg^{2+}	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Sulfato	SO_4^{2-}	Cromatografia iônica	US EPA 300.7
Cloreto	Cl^-	Cromatografia iônica	US EPA 300.7

Tabela 1 – Parâmetros respectivos métodos de análise utilizados para a avaliação da qualidade da água.

Análise multivariada dos dados usando rede neural de Kohonen

A rede neural KNN foi construída usando o software MatLab R2017b e o SOM toolbox 2.1 após auto escalonamento dos dados brutos, a fim de normalizar a variância das amostras. Arquiteturas de 5 x 5 a 10 x 10 neurônios com estrutura hexagonal foram testados e a configuração (5x5) foi escolhida por apresentar a melhor distribuição das amostras (distribuição com amostras não muitos próximas e nem muito distantes) (Gontijo *et al.* 2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta a distribuição do carbono orgânico dissolvido (COD) nas seis frações com diferentes tamanhos moleculares obtidas após o fracionamento molecular da SHA extraída do rio Jacaré. Foram obtidas seis frações para ambos os períodos estudados, descritas como: $F1 > 100$ kDa; $10 < F2 < 100$ kDa; $10 < F3 < 5$ kDa; $3 < F4 < 5$ kDa; $1 < F5 < 3$ kDa e $F6 < 1$ kDa.

A distribuição do COD em % de massa em ordem de abundância pode ser descrita da seguinte maneira $F1 > F3 > F2 > F5 > F4 > F6$ para o período Seco e $F4 > F2 > F3 > F1 > F5 = F6$ para o período chuvoso. O menor valor encontrado na $F6 (< 1$ kDa) já era esperado, uma vez que por ter características coloidais, as SHA tendem a ficarem retidas nessa membrana.

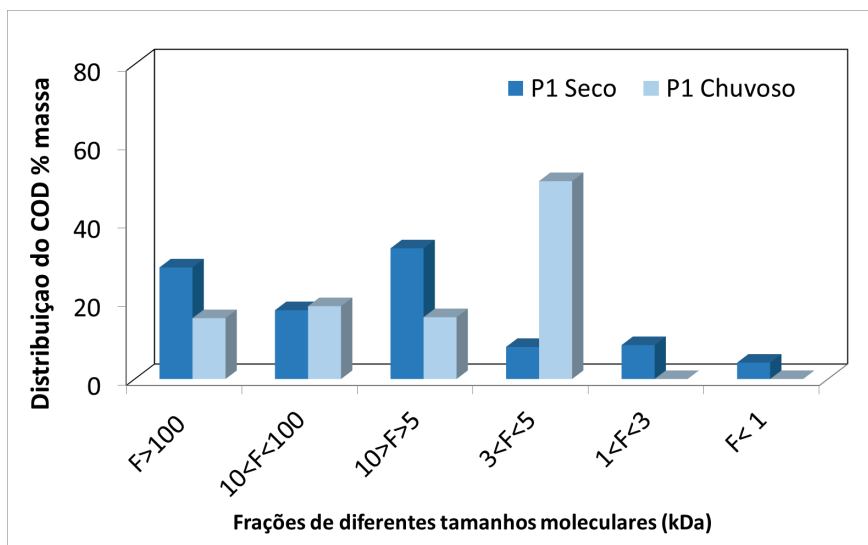


Figura 2 – Distribuição de COD nas seis frações obtidas após fracionamento molecular das amostras de SHA da amostra do rio Jacaré.

Em relação a sazonalidade, nota-se que a amostra coletada no período seco apresentou o COD mais distribuído entre as seis frações obtidas em detrimento a amostra coletada no período chuvoso, com aproximadamente 80% do material entre 100 e 5 kDa ($F1 = 28,5\%$, $F2 = 17,5\%$ e $F5 = 33\%$), consideradas as frações de maiores tamanho molecular, indicando uma SHA mais recalcitrantes e humificada. Já no período chuvoso, os resultados sugerem a hipótese da ocorrência de rearranjos inter e/ou intramoleculares nas macromoléculas húmicas como consequência do escoamento das águas superficiais e o possível aumento da degradação do COD devido a maior atividade microbial nesse período (Cuss; Gueguen, 2015). Para esse período, cerca de 50% do COD foi encontrado na $F4$ de tamanho intermediário ($3 < F < 5$). Os demais 50% ficaram distribuídas nas frações de tamanhos maiores $F1$, $F2$ e $F3$.

A distribuição de íons dissolvidos originalmente presente em águas naturais nas diferentes frações de COD possibilita um melhor entendimento dos fenômenos de transporte, acumulação e biodisponibilidade no ambiente aquático. A Figura 3 apresenta o mapa das amostras para a arquitetura da KNN 5x5 que apresentou a melhor distribuição das amostras. Os grupos de amostras similares foram circulados e numerados.

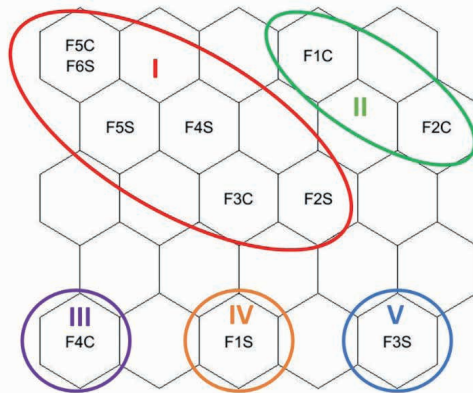


Figura 3 – Rede neural de Kohonen: mapas das amostras

Nesse trabalho optou-se por estudar a distribuição de dos íons NO_3^- , F^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e Cl^- pois, estes elementos têm características reconhecidamente relevantes quando se trata de impactos ambientais causados por excessivo aporte antrópicos em recursos hídricos. A investigação da similaridade entre as amostras e suas relações em função das variáveis estudadas foi realizada através dos resultados da análise multivariada KNN e está descrita na Tabela 2. A interpretação foi feita comparando os neurônios (unidades hexagonais) em posições similares nos mapas das amostras e variáveis (Figura 4).

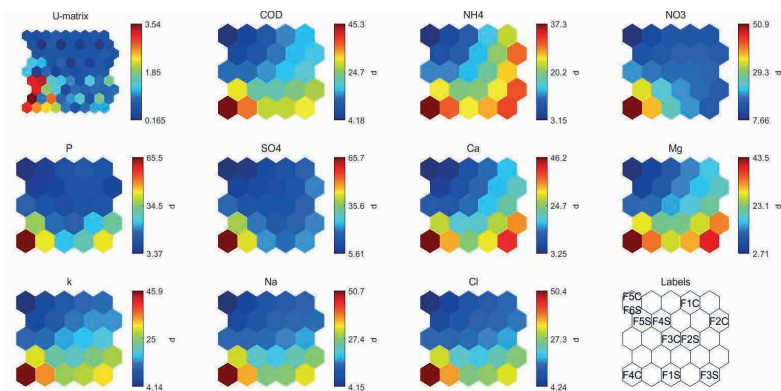


Figura 4 – Rede neural de Kohonen: mapa das variáveis (MV). As cores entre marrom e amarelo representam maior a intensidade (distribuição elevada) para uma dada variável; cores verdes são intensidades intermediárias e as azuis indicam menores intensidades.

Grupo	Sigla	Características das Variáveis
I	F6S F4S F3C e F2S F5S e F5C	As amostras F5, F6 e F4 apresentam menor tamanho molecular e todas as variáveis analisadas apresentaram-se pouco distribuídas nessas frações indicando uma diminuição da labilidade desses íons. Já as amostras F3C e F2C apesar de apresentarem tamanho intermediário os íons também estão pouco distribuídos nessas frações.
II	F1C e F2C	Frações de maiores tamanhos, com concentração de carbono intermediária e maior distribuição dos parâmetros NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{+2} , indicando a forte relação desses parâmetros com o COD.
III	F4C (3<F<5)	Difere dos demais grupos principalmente por apresentar a porcentagem mais elevada tanto do COD quanto das demais variáveis indicando que nesse período todas os íons apresentaram maior labilidade estando mais disponível para participar de reações no ambiente aquático.
IV	F1S	Se separa do grupo II por apresentar concentração tanto do COD quanto das demais variáveis moderadas e se distingue o grupo III por apresentar concentrações menores de SO_4^{2-} e P.
V	F3S	Difere do grupo III porque a distribuição dos íons nessa fração é considerada moderada e do grupo IV porque as concentrações SO_4^{2-} e P nessa fração é maior, considerada moderada.

Tabela 2 – Interpretação da similaridade e características de cada grupo de amostras a partir da rede neural de Kohonen.

CONCLUSÃO

Relações significativas entre o peso molecular e a distribuição dos íons dissolvidos foram detectados e foram efetivamente visualizados aplicando SOM ao conjunto de dados. A rede neural de Kohonen deixou clara a influência da sazonalidade, pois foi observada uma separação das amostras coletadas nos períodos seco e chuvoso e revelou a forte correlação dos íons com a concentração do COD, indicando que em águas com elevada matéria orgânica, quando os íons dissolvidos estiverem preferencialmente distribuídos nas frações de maiores tamanho das substâncias húmicas aquáticas, estes são menos lábeis. No entanto, os resultados para a F4C, fração de pequeno tamanho molecular, mostraram que no período chuvoso todos os íons apresentaram maior labilidade estando mais disponível para participar de outras reações no ambiente aquático.

AGRADECIMENTOS

Ao projeto Opará: águas do rio São Francisco, executado pela Universidade Federal de Sergipe e Sociedade Socioambiental Canoa de Tolda, com patrocínio de Petrobras por meio do Programa Petrobras Socioambiental. A DESO e ao LTMA-UFS pela realização das análises e as agências de fomento CAPES e CNPQ pela bolsa PNPd concedida.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. (2017). *“Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”*. 23 ed. Washington, 2017.
- CUSS, C. W., E C. GUÉGUEN. (2015). *“Relationships between Molecular Weight and Fluorescence Properties for Size-Fractionated Dissolved Organic Matter from Fresh and Aged Sources”*. Water Research, vol. 68, janeiro de 2015, p. 487–97.
- GONTIJO, E.S.J.; OLIVEIRA F.D.S.; FERNANDES, M.L.; DA SILVA, G.A.; ROESER; H.M.P.; FRIESE, K. (2014). *“Application of a multivariate exploratory analysis technique in the study of dissolved organic matter and metal ions in waters from the eastern quadrilátero ferrífero, Brazil”*. Journal of the Brazilian Chemical Society 25, pp. 208 – 218.
- HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S. (2009) *“Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary”*. Org Geochem 40:706–719.
- LARSEN, LAUREL G.; GEORGE, R, AIKEN.; JUDSON, W, HARVEY.; GREGORY, B, NOE.; JOHN, P, CRIMALDI. (2010). *“Using Fluorescence Spectroscopy to Trace Seasonal DOM Dynamics, Disturbance Effects, and Hydrologic Transport in the Florida Everglades”*. Journal of Geophysical Research, vol. 115, no G3, julho de 2010, p. G03001.
- LI, Y.; HARIR, M.; UHL, J.; KANAWATI, B.; LUCIO, M.L.; SMIRNOV, K.S.S.; HERTKON, N. (2017). *“How representative are dissolved organic matter (DOM) extracts? A comprehensive study of sorbent selectivity for DOM isolation”*. Water Research 116, pp. 316 – 323.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. (2003). *“Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas.”* São Paulo: Editora Unesp-SP, 120 p.
- SARGENTINI, E. J.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. R. ZARA, L. F.; SANTOS, A. S. (2001). *“Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos.”* Química Nova, v. 24, p. 339-344, 2001.
- THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. (1981). *“Preparative isolation of aquatic humic substances. Environmental Science & Technology”*, v. 15, p. 463-466, 1981.