

CAPÍTULO 13

COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO RIO JACARÉ, AFLUENTE DO RIO SÃO FRANCISCO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.9611125180313>

Data de aceite: 09/07/2025

Adnívia Santos Costa Monteiro

Bolsista PNPD do Programa de Pós-Graduação
em Recursos Hídricos
Universidade Federal de Sergipe

Roseane dos Santos Nascimento

Graduada em Química
Universidade Federal de Sergipe

João Marcos de Jesus Sales

Mestre em Recursos Hídricos
Universidade Federal de Sergipe

Wirna Stefane Santos de Campos

Graduanda em Engenharia Química
Universidade Federal de Sergipe

Raynne Aparecida de Sousa Pires

Graduanda em Engenharia Química
Universidade Federal de Sergipe

Andrielle dos Santos

Graduanda em Química Industrial
Universidade Federal de Sergipe

Paulo Tarcio Silva do Nascimento

Graduando em Química Industrial
Universidade Federal de Sergipe

Silvânio Silvério Lopes da Costa

Pesquisador, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciências Ambientais
Universidade Federal de Sergipe

Carlos Alexandre Borges Garcia

Pesquisador, Programa de Pós-
Graduação em Recursos Hídricos
Universidade Federal de Sergipe

RESUMO : No presente trabalho foi realizado a caracterização da matéria orgânica dissolvida (MOD) através de índices de fluorescência (IF), a extração e o fracionamento molecular (FM) das substâncias húmicas aquáticas (SHA) proveniente das águas do rio Jacaré, afluente da margem direita do rio São Francisco localizado no município de Poço Redondo no Estado de Sergipe, a fim de identificar suas fontes e avaliar a distribuição do carbono orgânico dissolvido nas frações com diferentes tamanhos moleculares. Para isso, foram coletados cerca de 100L de amostras de água superficial, em março de 2019. Os IF usados para caracterizar a MOD foram o HIX, BIX e FIX. O método de cromatografia de adsorção em coluna foi escolhido para a extração das SHA. O FM foi realizado usando sistema de ultrafiltração com membranas de tamanhos de 100, 10, 5, 3 e 1 kDa. Os resultados revelaram uma MOD de origem mais recente e menos

degradada e com maior predominância de compostos de maiores tamanhos (>100kDa). Estes resultados sugerem que as amostras que apresentaram maior porcentagem nas frações maiores estejam em estágios menos avançados de decomposição, corroborando com o observado pelos resultados dos índices de fluorescência.

PALAVRAS-CHAVE : Ultrafiltração; Tamanho Molecular; Carbono orgânico.

COMPOSITION AND OPTICAL PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES FROM THE JACARÉ RIVER, A TRIBUTARY OF THE SÃO FRANCISCO RIVER

ABSTRACT– In the present work, the characterization of dissolved organic matter (DOM) was carried out through fluorescence indices (IF), the extraction and molecular fractionation (FM) of aquatic humic substances (SHA) from the waters of the Jacaré River, a tributary of the right bank from the São Francisco River located in the municipality of Poço Redondo in the State of Sergipe, in order to identify its sources and evaluate the distribution of dissolved organic carbon in fractions with different molecular sizes. For this, about 100L of surface water samples were collected in March 2019. The IF used to characterize the MOD were HIX, BIX and FIX. The column adsorption chromatography method was chosen for the extraction of SHA. The FM was performed using an ultrafiltration system with membrane sizes of 100, 10, 5, 3 and 1 kDa. The results revealed a MOD of more recent origin and less degraded and with a greater predominance of larger compounds (>100kDa). These results suggest that the samples that presented the highest percentage in the larger fractions are in less advanced stages of decomposition, corroborating what was observed by the results of the fluorescence indices.

INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas são moléculas orgânicas complexas com heterogeneidade em sua composição, além de possuir diversos tamanhos moleculares (Hur e Schlautman, (2003)). As SHA são componentes da matéria orgânica dissolvida (MOD) e podem ser formadas através da degradação de restos vegetais e animais transportados por meio de processos de lixiviação e/ou erosão dos solos (alóctone) ou produzidas diretamente no meio aquático por decomposição de organismos nativos (autóctone) (Monteiro *et al.* (2019); Nascimento *et al.* (2020)).

Estas substâncias podem influenciar no comportamento, solubilidade, biodisponibilidade e destino de muitas espécies químicas orgânicas e inorgânicas dissolvidas em águas, devido a sua afinidade com essas espécies, suas propriedades e o seu tamanho molecular (Xu e Guo, (2017)). Como são consideradas uma mistura complexa, constituídas por diferentes compostos de diferentes tamanhos, o fracionamento que é um procedimento baseado no tamanho molecular (com uso de membranas de diversos tamanhos, variando de 100 a 1 kDa) permite diminuir a heterogeneidade e a complexidade da matéria orgânica, facilitando, assim, a compreensão do comportamento e distribuição dos íons metálicos nessas matrizes a partir de suas frações (Sargentini *et al.*, (2001); Rocha; Rosa, (2003)).

Os estudos de fracionamento molecular são realizados 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)).

Monteiro e colaboradores (2020; 2021) vem demonstrando em seus trabalhos a importância da compreensão da dinâmica e caracterização da matéria orgânica dissolvida presente nas águas do rio Jacaré, afluente do rio São Francisco, considerado um dos cursos d'água mais importantes do Brasil, por ser fonte de água para abastecimento humano, industrial e para a produção de alimentos através dos projetos de irrigação em regiões semiáridas. Esses estudos têm demonstrado que essas águas desaguam no rio São Francisco com uma MOD mais degradada e que as SHA presentes têm forte tendência em complexar os íons dissolvidos, entregando, dessa forma, águas com menores concentrações de contaminantes em potencial.

Nesse contexto, no presente trabalho foi realizado a caracterização da MOD através de índices de fluorescência, a extração e o fracionamento molecular das SHA proveniente das águas do rio Jacaré, a fim de identificar suas fontes e avaliar a distribuição do carbono orgânico dissolvido nas frações com diferentes tamanhos moleculares.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da Área de Estudo, Amostragem e Análises Químicas

Foram realizadas coletas de amostras de água superficiais, em março de 2019, no ponto de amostragem do rio Jacaré (Figura 1), afluente da margem direita do rio São Francisco com extensão de 73,5 km, localizado no município de Poço Redondo no Estado de Sergipe, que é caracterizado pelo grande número de assentamentos rurais, como por exemplo, o Jacaré Curituba I e II e Agrovila Tiradentes, onde se pratica a agricultura diversificada de sequeiro e plantios irrigados.

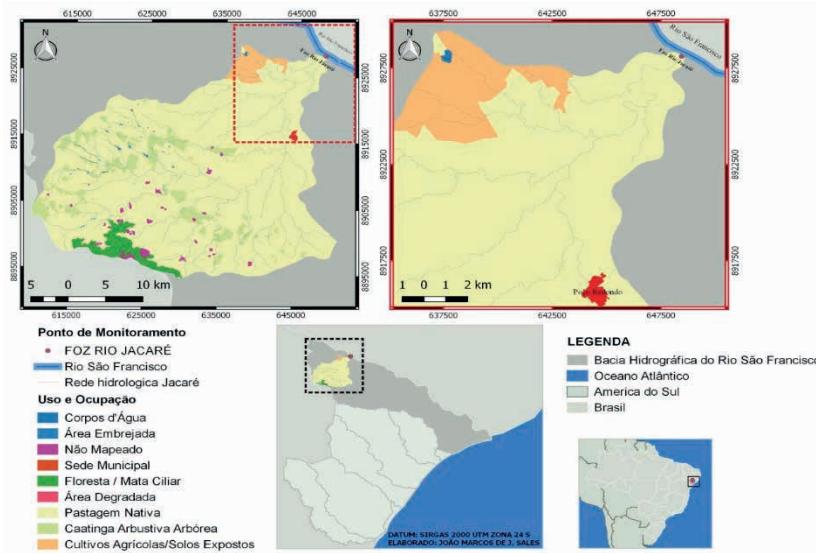


Figura 1 – Mapa da sub-bacia hidrográfica do rio Jacaré e localização do ponto de amostragem

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 método para extração possui três etapas: (1) montagem/empacotamento das colunas com a resina DAX 8; (2) passagem de cerca de 100L de amostras previamente acidificadas com HCl 6 mol L⁻¹ até pH inferior a 2, pelas colunas e (3) eluição das substâncias húmicas retidas na coluna com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O sistema montado para a extração está ilustrado na Figura 2.



Figura 2 – Ilustração da extração das substâncias húmicas das águas do rio Jacaré

O fracionamento molecular foi realizado nas amostras de SHA extraídas com concentração de COD fixada em 250 mg L⁻¹ de COD e o pH foi ajustado para o pH natural da água 7,2. O procedimento consistiu na passagem de 200 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) medida pela combustão da amostra a 950°C em um analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu modelo TOC-5000 A (Monteiro, (2017)).

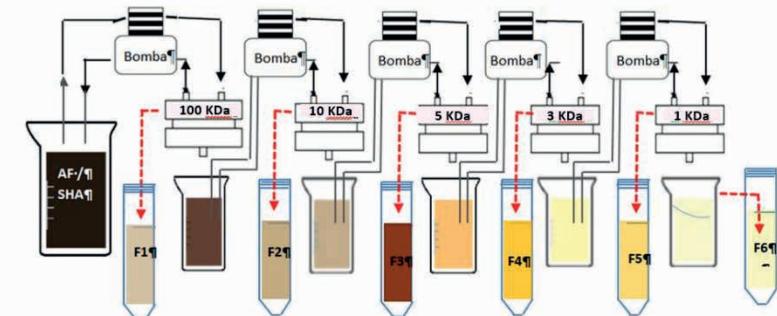


Figura 1- Esquema do fracionamento molecular dos extratos de SHA do rio Jacaré.

Fonte: Adaptado de Monteiro, 2017.

Obtenção dos Índices de Fluorescência

Os índices de fluorescência foram calculados a partir dos espectros de emissão/excitação (EEM) de fluorescência. Os espectros foram obtidos após varredura de emissão (Em) entre 240 e 600 nm, variando o comprimento de onda de excitação (Ex) de 220 a 480 nm com intervalo de 5 nm usando um espectro fluorímetro da marca Perkin Elmer modelo LS45 equipado com lâmpada de xenônio como fonte de excitação (Xu e Guo, (2017)).

O FIX (índice de fluorescência) foi calculado a partir a razão da intensidade de emissão em 450 nm e 500 nm (com comprimento de onda Ex fixo de 370 nm e tem sido considerado um indicador de qualidade da MOD. O índice biológico (BIX), indicador de fonte DOM, foi calculado a partir da razão da intensidade (Em) a 380 nm dividida pela intensidade máxima observado entre 420 e 435 nm, no comprimento de onda (Ex) de 310 nm. Já o HIX (índice de humificação) foi obtido a partir da intensidade (Em) entre 435 e 480 nm dividida pela soma da intensidade (Em) nos comprimentos de onda na região de 300-345 nm e de 435-480 nm, no comprimento de onda de excitação de 254 nm (Xu e Guo, (2017)).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 exibe os resultados obtidos para os índices de fluorescência HIX, BIX, FIX e índice de frescor (IF) utilizados para caracterizar a MOD presente nas águas do rio Jacaré. Para identificar as possíveis fontes de MOD foi usado o FIX. Valores elevados do FIX (~1,8) indicam fontes de MOD relacionadas com origem autóctone (algas/bactérias), enquanto valores baixos (~1,2) são indicativos de origem alóctone (McKnight *et al.* (2001)). Os resultados encontrados nesse trabalho mostraram um FIX com valor intermediário de 1,57 sugerindo a contribuição de ambas as fontes para a MOD do rio Jacaré.

Com base na literatura, considera-se que valores de BIX entre 0,8 e 1,0 sugerem uma MOD recém-produzida por atividades biológicas ou microbianas e o resultado obtido com valor de 1,0 para esse índice confirma esse indicativo de MOD mais recente e/ou mais degradada (McKnight *et al.* (2001); Huguet *et al.* (2009); Cooper *et al.* (2016)).

Altos valores de HIX indicam matéria orgânica, principalmente de origem terrestre, enquanto baixos valores (<4) indicam MOD autóctone (Huguet *et al.*, (2009)). Os resultados obtidos no presente estudo apresentaram baixos valores de HIX indicando a predominância de uma MOD de origem autóctone.

O índice de frescor (IF) é um indicador para descrever a contribuição de componentes de uma MOD microbiana autóctone, no qual esse índice é sensível a processos fotoquímicos juntamente com degradação microbiana de forma que a fotoexposição aumente esses valores, fato que foi constatado nesse trabalho ao obter um elevado valor (25,69) para esse parâmetro.

ÍNDICES	ÁGUA <i>IN NATURA</i> RIO JACARÉ
FIX	1,57
BIX	1,00
HIX	0,90
ÍNDICE DE FRESCOR	25,69

Tabela 1 – Índices de Fluorescência calculados para a amostra de água *In Natura* do rio Jacaré.

Na caracterização da MOD e do extrato das SHA é muito importante conhecer a distribuição de tamanhos moleculares do COD, informação que poderá ser útil em trabalhos posteriores para investigar se os íons metálicos originalmente presentes na água, têm interações preferenciais com alguma das frações obtidas. A Tabela 2 mostra a concentração do COD em massa (mg) em cada fração obtida enquanto a Figura 4 exibe a distribuição das frações com diferentes tamanhos moleculares em função das respectivas porcentagens de carbono na amostra de SHA extraída do rio Jacaré. Foram obtidas seis frações, e para os AH apenas 5, assim descritas: F1 >100 kDa; 10 <F2< 100 kDa; 10 < F3 <5 kDa; 3< F4 < 5 kDa; 1 < F5 < 3 kDa e F6 <1 kDa.

Frações	C (mg)
Inicial	30,11
F1	13,59
F2	1,76
F3	2,29
F4	3,79
F5	5,22
F6	0,09
Soma Frações	26,74
Perda durante UF	10,9%

Tabela 1 – Concentração em massa de carbono para cada fração obtida da SHA do rio Jacaré.

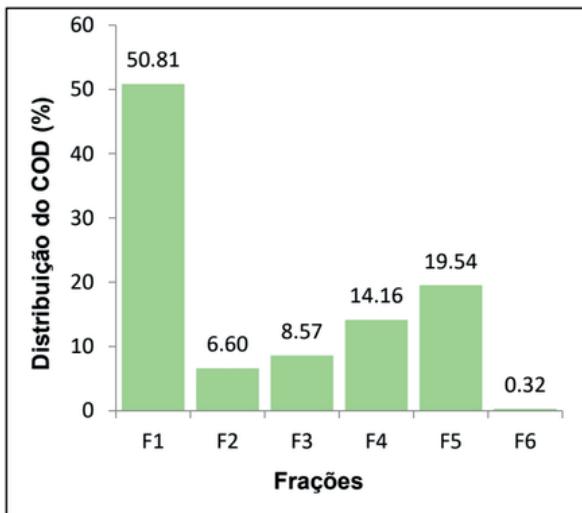


Figura 4 – Distribuição de COD nas seis frações obtidas após fracionamento molecular das amostras de SHA da amostra do rio Jacaré.

Devido ao caráter coloidal em solução, a SHA não forma uma mistura estável de moléculas definidas, mas um sistema complexo de alta dinâmica e transformação. Esse comportamento pode ser verificado através das frações de SHA obtidas a partir da avaliação do tamanho molecular (Burba *et al.* (1998)). A distribuição do COD em % de massa em ordem de abundância encontrada para a amostra de SHA do rio Jacaré pode ser descrita da seguinte maneira: F1>F5>F4>F3>F2>F6. O menor valor encontrado na F6 (<1kDa) já era esperado, uma vez que por ter características coloidais, as SHA tendem a ficarem retidas nessa membrana.

A amostra de SHA extraída do rio Jacaré apresentou maior predominância de compostos de maiores tamanhos, com aproximadamente 57,4% do COD presente nas frações F1 e F2, desses ~ 51% se apresentaram tamanho maior que 100 kDa. Já os demais 42,59% ficaram distribuídos nas demais frações com 19,54% na F5 (1 < F5 < 3 kDa), fração de baixo tamanho molecular. Estes resultados sugerem que as amostras que apresentaram maior porcentagem nas frações maiores estejam em estágios menos avançados de decomposição, corroborando com o observado pelos resultados dos índices de fluorescência.

CONCLUSÃO

A abundância e composição da matéria orgânica dissolvida dependente do tamanho molecular foram identificadas para a amostra de água do rio Jacaré. A MOD do rio Jacaré foi caracterizada através dos índices de fluorescência FIX e BIX e HIX como recente e pouco degradada no período estudado e o COD esteve distribuído predominantemente em

frações de maiores tamanhos, logo quando o rio Jacaré, desaguar no rio São Francisco poderá demandar uma maior concentração de oxigênio dissolvido. Esses resultados mostram a importância do monitoramento da MOD dos afluentes de rios de importantes como o “Velho Chico”, para compreensão de sua dinâmica, heterogeneidade e seus papéis ecológicos em sistemas aquáticos.

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

- BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. (1998) “*Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview part 1*”. *Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration*. *Talanta* 45, 977-988.
- COOPER, K.J.; WHITAKER, F.F.; ANESIO, A.M.; NAISH, M.; REYNOLDS, D.M.; EVANS, E.L. (2016) “*Dissolved organic carbon transformations and microbial community response to variations in recharge waters in a shallow carbonate aquifer*”. *Biogeochemistry* 129:215–234.
- HUGUET, A.; VACHER, L.; RELEXANS, S. (2009). “*Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary*”. *Org Geochem* 40:706–719.
- HUR, J; SCHLAUTMAN, M. A. (2003). “*Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals*”. *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 313–321
- MCKNIGHT, D.M.; BOYER, E.W.; WESTERHOFF, P.K.; DORAN, P.T.; KULBE, T.; ANDERSON, D.T. (2001). “*Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity*”. *Limnol. Oceanogr.* 46 (1), 38-48.
- MONTEIRO, A. S. C.; BUENO, C. C.; GONTIJO, E. S. J.; ROSA, A. H. (2015). “*Distribuição de Cd e Pb nas diferentes frações de ácidos fulvicos aquáticos. XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas*”, 2015.
- MONTEIRO, A. S. C.; Especiação de Chumbo e Cádmio: desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a avaliação da influência da matéria orgânica natural e substâncias húmicas. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.
- MONTEIRO, A. S. C.; GONTIJO, E. S. G.; SILVA, I. S.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H. (2019). “*Aplicação Da Fluorescência Molecular E Rede Neural De Kohonen Para Identificação Das Fontes De Matéria Orgânica Dissolvida Presente Nos Rios Das Bacias Hidrográficas Dos Rios Sergipe E São Francisco*”. Org. por Silva, H. C., ed. Atena, Ponta Grossa – PR, pp. 139-149

MONTEIRO, A.S.C.; NASCIMENTO, R.S.; SALES, J.M.J.; CAMPOS, W.S.S; PIRES, R.A.S. (2022). “*Fotodegradação da matéria orgânica dissolvida tropical e sua influência na dinâmica dos íons dissolvidos nas águas do Rio Jacaré, afluente do Rio São Francisco*”. XIV Encontro de Recursos Hídricos em Sergipe, 2022.

NASCIMENTO, R.S.; ALCÂNTARA, J.S.; SALES, J.M.J.; SILVA, I.S.; COSTA, S.S.L.; MONTEIRO, A.S.C. (2020). “*Caracterização da matéria orgânica dissolvida presente nas águas superficiais dos rios São Francisco e Jacaré utilizando fluorescência molecular*.” Org. por Sousa, I. F.; Monteiro, A. S. C e Santana, N. R. F., ed. Poisson, Belo Horizonte – MG, pp. 101-111.

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

ROCHA, J.C.; SARGENTINI, E. TOSCANO, I.A.S.; ROSA, A.H. BURBA, P. (1999). “*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., Vol. 10, N. 3, 169-175.

SARGENTINI, E. J.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. R. ZARA, L. F.; SANTOS, A. S. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. Química Nova, v. 24, p. 339-344, 2001.

XU, H.; GUO, L. (2017). “*Molecular size-dependent abundance and composition of dissolved organic matter in river, lake and sea waters*”. Water Research 117, pp. 115-126.

ZHANG, Y.; LIU, M; QIN, B.; FENG, S. (2009) “*Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation Hydrobiologia*”. v. 627, p. 159–168.