

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CAMPUS ARAPIRACA
QUÍMICA - LICENCIATURA

ELLEN CAROLYNE ABREU E SILVA

INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E CONTAMINANTES:
REVISÃO

ARAPIRACA
2021

Ellen Carlyne Abreu e Silva

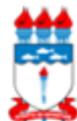
Interações entre substâncias húmicas e contaminantes: revisão

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao corpo docente do Curso Licenciatura em Química da Universidade Federal de Alagoas - UFAL, *Campus Arapiraca*, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wander Gustavo Botero

Arapiraca

2021



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
Biblioteca *Campus* Arapiraca - BCA

S586i Silva, Ellen Carolyne Abreu e
Interações entre substâncias húmicas e contaminantes: revisão / Ellen Carolyne
Abreu e Silva. – Arapiraca, 2021.
41 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Wander Gustavo Botero.
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Universidade
Federal de Alagoas, *Campus* Arapiraca, Arapiraca, 2021.
Disponível em: Universidade Digital (UD) – UFAL (*Campus* Arapiraca).
Referências: f. 36-41.

1. Matéria orgânica. 2. Substâncias húmicas. 3. Substâncias contaminantes.
4. Metais contaminantes. I. Botero, Wander Gustavo. II. Título.

CDU 54

Ellen Carlyne Abreu e Silva

Interações entre substâncias húmicas e contaminantes: revisão

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pelo corpo docente do Curso de Química Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas - UFAL, Campus Arapiraca, como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciada em Química.

Data da aprovação: 29/10/2021

Banca Examinadora



Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
(Orientadora)



Prof.^a Dr.^a Andrea Pires Fernandes
Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
(Examinadora)



Ma. Amanda Paulina Bezerra da Silva
Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Campus Arapiraca
(Examinadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram no decorrer desta jornada acadêmica, mas especialmente à Deus, pois sem Ele não teria chegado até onde cheguei. Muito obrigada, Senhor por todo momento ter tua compaixão! “O Senhor é o Pastor que me conduz, não me falta coisa alguma”. (Salmos 22.1)

Agradeço também ao meu pai Adriano e minha Mãe Raquel: pela oportunidade e incentivo para estudar; por sempre acreditarem em mim e não medirem esforços para que aqui eu chegasse; pelo amor imensurável de vocês por mim; e por sempre estarem comigo nas minhas lutas e vitórias - que também são de vocês e para vocês sempre!

Ao meu marido Myke: pelo amor, dedicação e apoio nesses últimos momentos de dificuldade. E pelo carinho que é sua maior virtude. Obrigada por ser sempre presente e acreditar em mim e me estimular para não desistir dos meus sonhos, e, por fim, pelo amor e paciência por nós.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wander Gustavo Botero, meus sinceros agradecimentos pela sua confiança e oportunidade de trabalhar na pesquisa. Obrigado pela paciência, orientação e aprendizado que será fundamental na minha carreira profissional.

Ao pessoal do Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA): Jardielson, Ricardo, Tamyres e Thalita pelo trabalho duro, companheirismo e boas risadas ao longo desse período acadêmico.

Os meus sinceros e profundos agradecimento à minha dupla de Química Thalita e Paula, pelo amor, carinho, dedicação e incentivo, pois essa parte foi importantíssima para que esse sonho meu fosse nosso. Eu não tenho palavras para agradecer-las. Vocês, “minhas florzinhas”, sempre terão um espaço enorme nesse processo e marco de vida. Obrigada por tudo!

Às minhas amigas do ensino médio e de vida Íris e Camila por todo amor e companheirismo. Juntas compartilhamos nossas experiências acadêmicas com longas conversas incentivadoras, lágrimas e muito amor. Muito obrigada por sempre estarem presentes e principalmente nesse momento da minha vida.

A todos os professores do curso de Química pelo aprendizado com ênfase à Professora Thayssa, e aos técnicos ao longo da execução deste trabalho.

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para essa realização.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma revisão de literatura sobre as interações entre Substâncias Húmicas e Contaminantes. Serão abordados o conceito, funcionalidades e importância da matéria orgânica, seguido das definições, classificação, extração e fracionamento de Substâncias Húmicas. Foram abordadas também as principais interações entre Substâncias Húmicas e Contaminantes, seguido das aplicações das Substâncias Húmicas na remediação ambiental. A metodologia utilizada para a realização foi construída através de uma pesquisa sobre os temas abordados com base em um estudo doutrinário e bibliografias, bem como estudos, pesquisas e artigos que tratam sobre o tema e em diversos meios. Buscou-se fazer esse apanhado de forma clara para que facilitasse a compreensão permitisse um maior esclarecimento dos principais pontos que foram citados.

Palavras-chave: matéria orgânica; substâncias húmicas; substâncias contaminantes; metais contaminantes.

ABSTRACT

The present work aims to carry out a literature review on the interactions between Humic Substances and Contaminants. The concept, functionalities and importance of organic matter will be addressed, followed by definitions, classification, extraction and fractionation of Humic Substances. The main interactions between Humic Substances and Contaminants were also addressed, followed by the applications of Humic Substances in environmental remediation. The methodology used for the realization was built through a research on the topics covered based on a doctrinal study and bibliographies, as well as studies, research and articles that deal with the topic and in different media. We sought to make this overview clearly so that it facilitated understanding and allowed of greater clarification of the main points that were cited.

Keywords: organic matter; humic substances; contaminant substances; contaminating metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação das substâncias húmicas na natureza.....	16
Figura 2 - Modelo de ácido húmico proposto por Fuchs (1931).....	18
Figura 3 - Modelo de ácido húmico proposto por Dragunov (1948).....	18
Figura 4 - Modelo de ácido húmico proposto por Flaig (1964).....	19
Figura 5 - Modelo de ácido húmico proposto por Keinehmpel (1970).....	19
Figura 6 - Modelo de ácido húmico proposto por Stevenson (1982).....	20
Figura 7 - Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos por Schulten e Schnitzer (1993).....	20
Figura 8 - Estrutura para o ácido húmico proposta por Schulten e Schnitzer (1995).....	21
Figura 9 - Valores de pH, M.O. (g kg^{-1}) e concentrações dos metais potencialmente tóxicos Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Fe, Cd, Ni (mg Kg^{-1}) e metais alcalinos por amostra de solo na profundidade de 0-20 cm.....	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HCl	Ácido Clorídrico
AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
NH ₄ ⁺	Amoniacal
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (Espectrometria de Absorção Atômica)
Cd	Cádmio
CTC	Capacidade de troca de Cátions
COT	Carbono Orgânico Total
Pb	Chumbo
CN ⁻	Cianeto
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Cr	Cromo
Fe	Ferro
Fe ²⁺	Ferroso ou Ferro II
CO ₂	Gás Carbônico
-CH ₂ O-	Grupos Formaldeído
NaOH	Hidróxido de Sódio
HU	Humina
Mn	Manganês
MO	Matéria Orgânica
MOS	Matéria Orgânica do Solo
MON	Matéria Orgânica Natural
Ni	Níquel
(NO ₃ ⁻) ₃	Nitrato
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
SH	Substâncias Húmicas
SHA	Substâncias Húmicas Aquáticas
TCC	Teoria do Campo Cristalino
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1	MATÉRIA ORGÂNICA.....	10
2.1.1	COMPOSIÇÃO.....	11
2.1.2	CLASSIFICAÇÃO.....	11
2.2	MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO.....	11
2.2.1	COMPOSIÇÃO.....	13
2.2.2	CONTEÚDO.....	13
2.2.3	CLASSIFICAÇÃO.....	14
2.3	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	14
2.3.1	COMPOSIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E NATUREZA QUÍMICA.....	16
2.3.2	ESTRUTURA MOLECULAR.....	17
2.3.3	EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO.....	21
2.3.4	ÁCIDO FÚLVICO.....	22
2.3.5	ÁCIDO HÚMICO.....	23
2.3.6	HUMINA.....	23
3	INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E CONTAMINANTES... 24	
3.1	INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ESPÉCIES METÁLICAS.....	24
3.1.1	INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	25
3.2	CONTAMINANTES MAIS PRESENTES.....	25
3.3	CARACTERÍSTICAS COMPLEXANTES COM METAIS.....	27
4	APLICAÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL.....	29
4.1	IMPORTÂNCIA DAS SH NO MEIO AMBIENTE.....	31
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
	REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

Este estudo tratará acerca de uma revisão bibliográfica contendo trabalhos desenvolvidos por vários pesquisadores sobre a Matéria Orgânica do Solo, seus constituintes e sua caracterização qualitativa e quantitativa do seu grau de humificação.

Bem como uma abordagem ampla sobre as substâncias húmicas, sua composição, estrutura, fórmula molecular, a forma de extração e fracionamento, além de citar sobre os ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica (MO) é uma fração orgânica do solo que é composta por resíduos vegetais, animais, bem como compostos microbianos e húmus, e possui vários estágios de decomposição, sendo o último e mais estável deles, o húmus, que é um composto orgânico de coloração escura e imprescindível para a dinâmica do solo (COLEMAN *et al.*, 1989; HERMLE *et al.*, 2008).

Já a no que diz respeito ao desenvolvimento de micorrizas, que são associações entre pequenos fungos e raízes de plantas que irão favorecer e melhorar a capacidade dessas raízes em absorver água e nutrientes (COLEMAN *et al.*, 1989; HERMLE *et al.*, 2008).

Assim, a MO ajuda a reter os nutrientes no solo e esse processo se dá através de algumas reações de decomposição realizadas pelos microrganismos do solo, nutrientes importantes, tais como potássio, manganês, cálcio, cobre, nitrogênio, zinco e ferro são imobilizados no solo. Vale ressaltar também que ela atua como um “poder tampão” já que pode proporcionar húmus para o solo, que por sua vez fornece estabilidade no pH, a flora que vive nesse ambiente também pode se estabilizar e se desenvolver, e preocupar-se com alterações bruscas. Assim, o “poder tampão” é fundamental para proteger essas áreas (SÁ *et al.*, 2001).

Nesse sentido, solo rico é aquele manejado corretamente, assim, rico em MO e requer práticas adequadas, como manutenção de palha na superfície, alternância de culturas e ausência de revolvimento do solo. Com as práticas de plantio convencional, ocorrem quebras dos agregados do solo deixando-o mais exposto às ações dos microrganismos, portanto, há mais decomposição e maior dificuldade de estabilização e estoque de MO no solo. Com a prática de plantio direto, na qual não há revolvimento e exposição do solo, é possível intensificar a produção, uma vez que a matéria morta que recobre o solo será decomposta, assim, aumentando a MO disponível para mineralização de nutrientes e futuro aproveitamento pelas culturas (PICCOLO, 1996).

Assim, de forma resumida, pode-se dizer que a MO é a agrupamento de compostos que são formados por elementos orgânicos, e estes podem ser encontrados em ambientes aquáticos e terrestres, e pode ser identificados de forma

heterogênea, com restos animais ou vegetais, e resíduos que são encontrados no ambiente. É de extrema importância na natureza já que serve como fonte de alimento para seres vivos e garante a continuidade dos ciclos biogeoquímicos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Para que a MO volte para o meio ambiente é preciso de um processo de reciclagem e degradação através de microrganismos, mas, quando é inserida de forma antrópica e desordenada no ambiente natural, ou seja, através de ações humanas, pode gerar desequilíbrios ambientais como eutrofização, hipóxia e poluição (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

2.1.1 COMPOSIÇÃO

A MO é composta em maior quantidade por átomos de carbono e nitrogênio os quais são unidos por ligações covalentes, sendo o carbono o elemento responsável por aproximadamente metade de sua massa. Além desses, pode ser formada por elementos como o oxigênio, fósforo, enxofre e potássio (STEVENSON, 1994).

2.1.2 CLASSIFICAÇÃO

No que diz respeito a sua classificação, existem algumas divisões, como a autóctone que é aquela advinda de fonte dentro do ecossistema, como por exemplo plantas que morrem e se decompõem. Ainda pode ser alóctone que é aquela advinda de fora do ecossistema, ou seja, pode ser transportada para dentro, seja por questões ambientais ou ação antrópica (STEVENSON, 1994).

Há ainda a particulada que é a de meio aquático que forma porosidade no ecossistema e ao ser filtrada se separa da água. E a dissolvida é a MO de meio aquático que está completamente diluída na água, ou seja, não pode ser separada por métodos básicos de filtragem (STEVENSON, 1994).

2.2 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

De acordo com Moreira e Siqueira (2006) a MO é:

A matéria orgânica, por exercer efeitos diretos e indiretos sobre as características do solo e sobre as plantas, é um componente essencial para a qualidade e produtividade dos solos agrícolas. Isto se deve ao fato de que seu conteúdo e sua qualidade são os mais importantes fatores que mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas.

A matéria orgânica do solo é formada por componentes vivos e não-vivos, onde os vivos podem ser raízes de plantas e os organismos do solo, constituindo aproximadamente 4% do total. Já os não-vivos é aquela matéria macrorrgânica formada de resíduos de plantas em decomposição, as substâncias humificadas e as não humificadas (STEVENSON, 1994; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Constitui o maior reservatório de carbono da superfície terrestre e que é dinâmico, podendo variar em decorrência de práticas de manejo, assim, na maioria dos solos, o teor de MOS pode variar de 5 a 50 g.kg-1 nos horizontes minerais (STEVENSON, 1994; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Pode-se dizer que é um conjunto de substâncias altamente heterogêneas que inclui numerosos compostos de carbono, variando de açúcares, proteínas e outros constituintes biológicos, ácidos orgânicos de baixas massas moleculares, como os ácidos acético e oxálico, quase todos facilmente mineralizáveis, até o conjunto complexo de produtos recalcitrantes resultantes de transformações químicas e microbianas da matéria orgânico, assim, a MO consiste em 98% do COT da matéria morta, raramente ultrapassando 4% da matéria viva proveniente de plantas, microorganismos, da meso e macrofauna morta, e de resíduos de animais e microorganismos do solo (STEVENSON, 1994).

Nesse sentido, a MOS é uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética de microorganismos (STEVENSON, 1994).

Peter Stevenson (1994) ressalta que:

A importância da matéria orgânica como um componente chave na capacidade produtiva dos solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, por isso sua degradação gera efeitos negativos principalmente na retenção de cátions, disponibilidade de nutrientes, estabilidade de agregados e atividade microbiana. Sendo assim, o incremento de matéria orgânica em solos degradados é agronomicamente muito importante porque a fertilidade do solo é restaurada, retardando sua erosão e constituindo, entre outros efeitos, uma melhor agregação do solo.

A incorporação de MO ao solo melhora a sua estrutura física e biológica, proporcionando maior eficiência na capacidade das plantas em assimilar os nutrientes, além de que traz benefício ao meio ambiente pela capacidade de adsorver traços de elementos poluentes como Pb, Cd e Cu, reduzindo a chance de contaminação da água de superfície e subterrânea (STEVENSON, 1994; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Outra vantagem é a adsorção de pesticidas e outros elementos químicos orgânicos, o que reduz a possibilidade de carreamento desses compostos, prevenindo a contaminação e a degradação do meio ambiente (STEVENSON, 1994; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Pode-se dizer que em solos minerais, a MO representa menos de 5% dos componentes sólidos (SILVA; MACHADO, 2000), mas, ela é responsável por cerca de 70 a 80% da capacidade de troca de cátions (CTC) em solos tropicais, assim, quando em alta na MO é originada pela quantidade elevada de carga negativa dos grupos carboxílicos e fenólicos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos (MALAVOLTA, 1967; OADES, 1988).

2.2.1 COMPOSIÇÃO

Os principais constituintes da MO são: o carbono com cerca de 52 a 58%, oxigênio com 34 a 39%, hidrogênio com 3,3 a 4,8% e nitrogênio com 3,7 a 4,15%. (SILVA *et al.*, 2004).

O carbono é obtido pelas plantas através da fixação fotossintética do CO₂ da atmosfera já o oxigênio e o hidrogênio acompanham o metabolismo do carbono e são obtidos da água também no processo de fotossíntese das plantas (SILVA *et al.*, 2004).

O nitrogênio é essencial às plantas e é requerido em grandes quantidades pela maioria das culturas. Assim, como não faz parte do material de origem do solo, o conteúdo de nitrogênio mineral encontrado em solução é produto, ou da adição de fertilizantes, ou de transformações do nitrogênio orgânico em formas inorgânicas através da mineralização da matéria orgânica, sendo encontrado em solução e absorvido do solo pelas plantas principalmente na forma mineral, nítrica (NO₃⁻)₃ ou amoniacal (NH₄⁺) e, excepcionalmente em outras formas orgânicas como ácidos aminados e vitaminas. De todos os elementos que circulam no sistema solo-planta-atmosfera, o nitrogênio é o que apresenta maior número de transformações bioquímicas no solo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

2.2.2 CONTEÚDO

A vegetação é a principal responsável pela deposição de materiais orgânicos no solo, assim, o tipo de vegetação e as condições ambientais são os fatores

determinantes da quantidade e qualidade do material que cai no solo, determinando heterogeneidade e taxa de decomposição do material depositado na superfície (SILVA *et al.*, 2004).

Em função do grau de concentração de certos componentes, o material degrada rapidamente, assim, a fração ativa é representada pelas substâncias não húmicas (aminoácidos, proteínas, carboidratos, ácidos orgânicos, etc.) e é decomposta em menos de um ano, enquanto outras frações que são representadas pelas substâncias húmicas, são muito resistentes a degradação e seu tempo de existência pode ser de séculos ou até de milênios (SCHNITZER, 1978).

Outros tipos de materiais orgânicos são depositados no solo, onde são incorporados em seu perfil ou são transformados em sua superfície, constituindo-se na MO do solo (BERNARDES, 2021).

A partir disso, o conteúdo de MO pode ser uma consequência do manejo dado ao solo, as práticas de manejo inadequadas são responsáveis pela diminuição da matéria orgânica, alterando suas propriedades, facilitando a erosão com conseqüente decréscimo da produção das culturas promovendo, assim, poluição ambiental (BERNARDES, 2021).

2.2.3 CLASSIFICAÇÃO

Pode-se afirmar que a classificação da MOS se dá pela presença de substâncias nele contidas, assim, quando há o predomínio da humina em solos com elevados conteúdos de carbonato se dá o indicativo de elevada estabilidade da matéria orgânica, e em baixos valores nos horizontes superficiais definem o solo como de MO estável.

Assim, quando há uma elevada estabilidade desta MO nos solos é atribuída à formação pelo cálcio e magnésio entre a MO e os minerais de argila do tipo 2:1 (OADES, 1988).

Já carbonato de cálcio presente no material de origem dos solos atua como floculante da MO, onde as frações mais decompostas da MO são precipitadas com o Ca^{2+} , o que diminui a sua solubilidade (OADES, 1988).

2.3 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As substâncias húmicas constituem um componente essencial produzido pelo

solo que surge da degradação de resíduos de plantas e animais, além da atividade sintética de microorganismos, sendo produto da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente através de reações de condensação, de metilação e oxidação) até macromoléculas resistentes a degradação biológica (SCHNITZER, 1978; SANTOS; CAMARGO, 1999).

Pode-se dizer que são substâncias amorfas, constituídas por um biomaterial do solo marrom escuro, parcialmente aromáticas, principalmente hidrofílicas e quimicamente complexas, por isso pouco se sabe sobre sua origem, síntese, estrutura química e funções.

Segundo as palavras Peter Stevenson (1994):

As substâncias húmicas são consideradas o estágio final da evolução dos compostos decarbono no solo, como também os componentes mais recalcitrantes da matéria orgânica do solo, sendo constituídas por uma mistura heterogênea de compostos orgânicos naturais com alta massa molecular.

Assim, as diversas frações húmicas constituem um sistema de polímeros que variam de uma forma sistemática no que respeita a análise elementar, acidez, grau de polimerização e peso molecular e estes polímeros estão ligados diversos grupos funcionais e cadeias alifáticas, de acordo com os resultados de processos de análise química, sempre à base da digestão de amostras seguida da identificação de fragmentos (STEVENSON, 1994).

Em geral, são os componentes mais estáveis da matéria orgânica, representando até 80% do carbono presente nos solos e, a estrutura e composição das substâncias húmicas parecem ser influenciadas, dentre outros parâmetros, pelo material de origem, pelo pH, pela vegetação e pelo sistema de manejo do solo (DICK *et al.*, 1999).

Estima-se que forma em média 65% da MOS, sendo o restante dividido entre carboidratos sendo 10%) grupos contendo N sendo 10% e lipídeos sendo 15%, estes valores, no entanto, variam em função do tipo de solo e da adição de material orgânico (CARVALHO *et al.*, 2004).

Possuem alta capacidade de retenção e armazenamento de água para as culturas, tendo importante papel regulador para evitar processos erosivos. No solo, essas substâncias possuem grande capacidade de retenção de calor devido a sua coloração escura, beneficiando a germinação de sementes, desenvolvimento de

raízes e tendo, também, papel importante no transporte de compostos orgânicos no ambiente (CARVALHO *et al.*, 2004).

Além de que possuem alta CTC, sendo a principal reguladora na maioria das situações, quando combinada com argilas forma agregados que facilitam a aeração e estruturam o solo, formam complexos com macro e micronutrientes influenciando, dessa maneira, a disponibilidade destes para as plantas, reagindo, também, com pesticidas e metais como chumbo e alumínio (SCHNITZER, 1978).

Assim, pode-se afirmar que as substâncias húmicas formam cerca de 70 a 80% da MOS que em sua maioria compostas por frações ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HUM), determinadas com base na solubilidade em meio ácido ou alcalino (SCHNITZER, 1978).

2.3.1 COMPOSIÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E NATUREZA QUÍMICA

As Substâncias Húmicas (SH) estão presentes em todo o ambiente, seja aquático ou terrestre, já que é reconhecida como componente orgânico amplamente distribuído no planeta e sua formação se dá pelas degradações químicas e biológicas de resíduos de plantas, animais e atividades microbianas (MIKKELSEN, 2005).

Pode-se afirmar que possuem abundância de grupos carbonila e fenólicos que contribuem para sua complexação e troca iônica (Figura 1), além disso, apresentam características anfipáticas e podem se ligar às superfícies minerais do solo (MIKKELSEN, 2005; VAZ, 2006; BURLAKOV *et al.*, 2013).



Fonte: Vaz (2006).

As substâncias podem ser classificadas em ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina, assim, Botero (2010) classifica os ácidos húmicos como:

Ácidos Húmicos são solúveis em meio alcalino e de cor escura e insolúveis em meio ácido ($\text{pH} < 2$), apresentando-se amorfos e mantendo a coloração. São quimicamente muito complexos, formados por polímeros, compostos aromáticos e alifáticos com elevado peso molecular e grande capacidade de troca catiônica.

Já Muscolo e colaboradores (2013) classifica, Substâncias húmicas como:

Substâncias húmicas (SH) são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos, formadas por reações químicas e bioquímicas durante a decomposição e transformação de restos de plantas e microrganismos. Lignina e os seus produtos de transformação, assim como polissacáridos, melanina, cutina, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos, partículas finas carvão, etc., são componentes importantes que participam neste processo.

Nesse contexto, o termo "SH" é usado num sentido genérico para aquelas substâncias formadas por ácidos húmicos, fúlvicos e huminas, onde todos são partes de um sistema supramolecular extremamente heterogêneo e as diferenças entre as subdivisões são devido às variações na composição química, acidez, grau de hidrofobicidade, e associações de moléculas (SMEJKALOVÁ *et al.*, 2009).

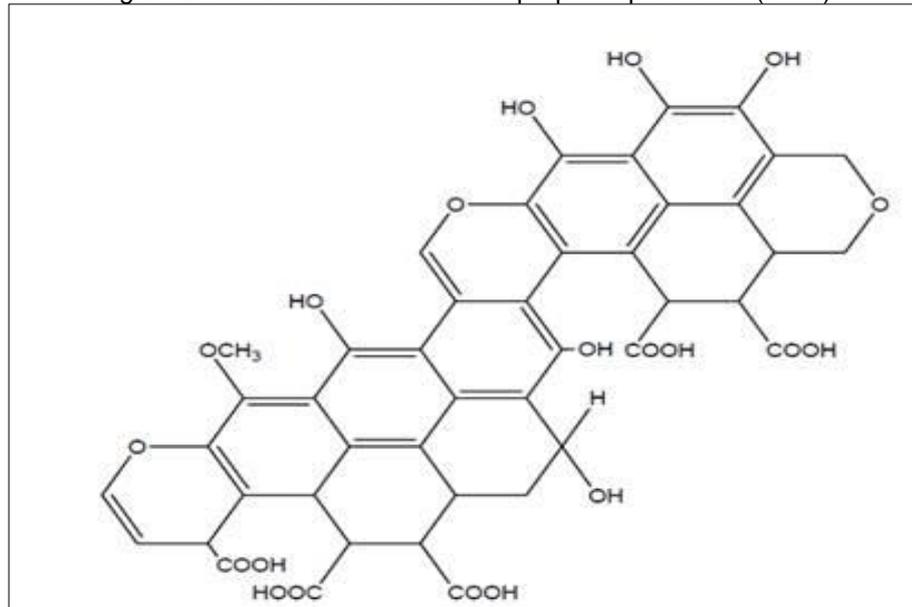
As SH desempenham papel importante na sustentabilidade da vida terrestre, sua natureza química heterogênea exerce papel multifuncional no ambiente por meio do controle do ciclo biogeoquímico do carbono, fornecendo nutrientes para o crescimento das plantas, e interagindo com poluentes inorgânicos e orgânicos (SMEJKALOVÁ *et al.*, 2009).

2.3.2 ESTRUTURA MOLECULAR

Pode-se afirmar que várias estruturas moleculares são utilizadas para se chegar a uma estrutura para as SH, assim, já eram compreendidas como uma mistura complexa de substâncias orgânicas com natureza principalmente coloidal e com propriedades ácidas, além de haver interação com outros componentes do solo (NOVOTNY, 2002).

Em estudos de Novotny e Ales (2002; 2014) demonstraram a estrutura proposta por Fuchs em 1931, como abaixo (Figura 2):

Figura 2 - Modelo de ácido húmico proposto por Fuchs (1931)

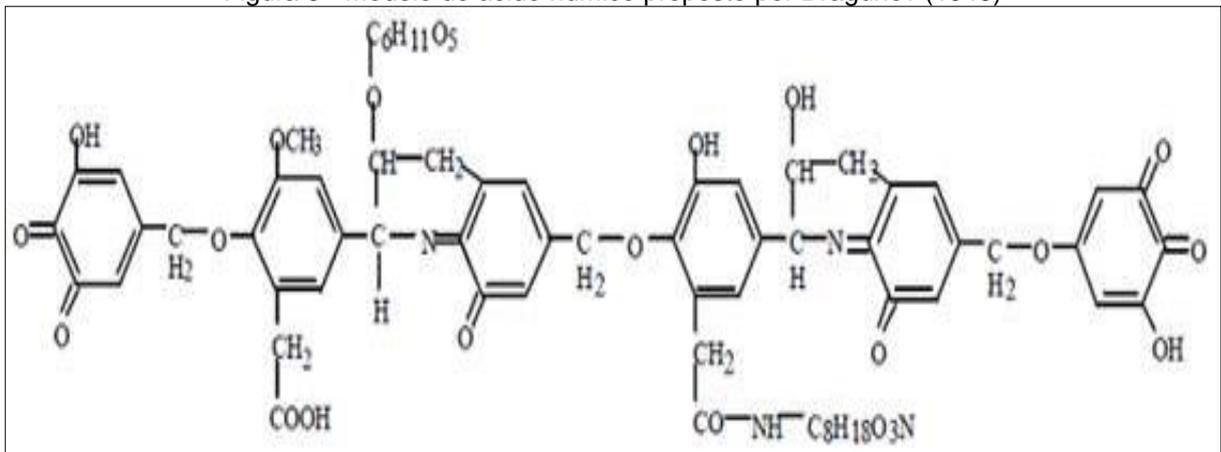


Fonte: Ales (2014).

Nos estudos de Rosana Ales (2014) pode-se demonstrar o modelo de ácido húmico proposto por Dragunov em 1948, onde mostra que anéis aromáticos substituídos por grupos hidroxilas e quinonas constituíam as substâncias húmicas, e os anéis aromáticos eram ligados por grupos formaldeído (-CH₂O-) e cianeto CN⁻.

Assim, Novotny (2002) e Ales (2014) demonstraram que ligados a carbonos estariam carboidratos e peptídeos que uniu os anéis aromáticos aos grupos CH₂ que estão diretamente ligados aos anéis como na figura abaixo (Figura 3):

Figura 3 - Modelo de ácido húmico proposto por Dragunov (1948)

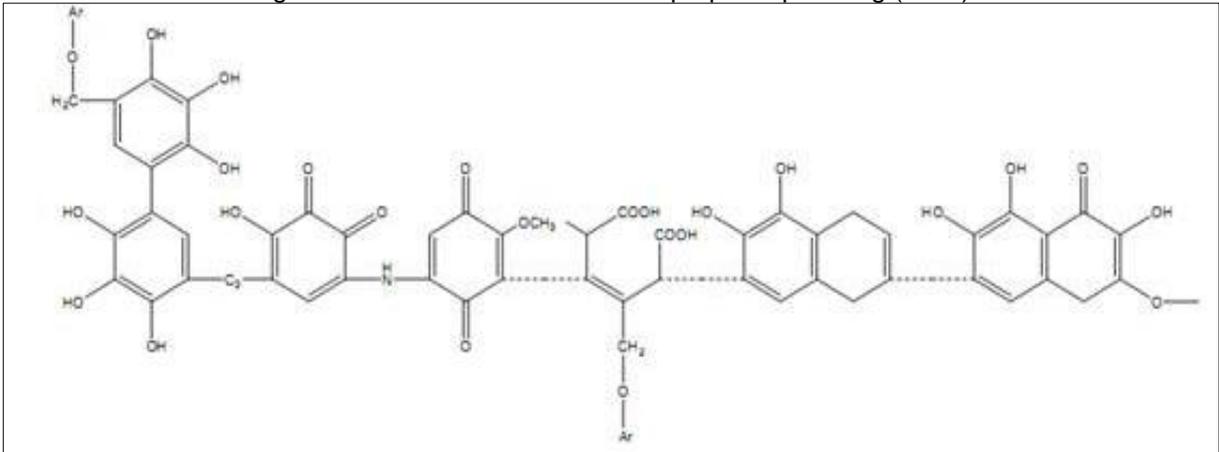


Fonte: Ales (2014).

Fizeram ainda a demonstração do modelo de Flaig de 1964 (NOVOTNY, 2002), onde a estrutura apresentava anéis aromáticos e quinonas que eram substituídas por

grupos hidroxilas, carbonilas e metoxilas como a seguir (Figura 4):

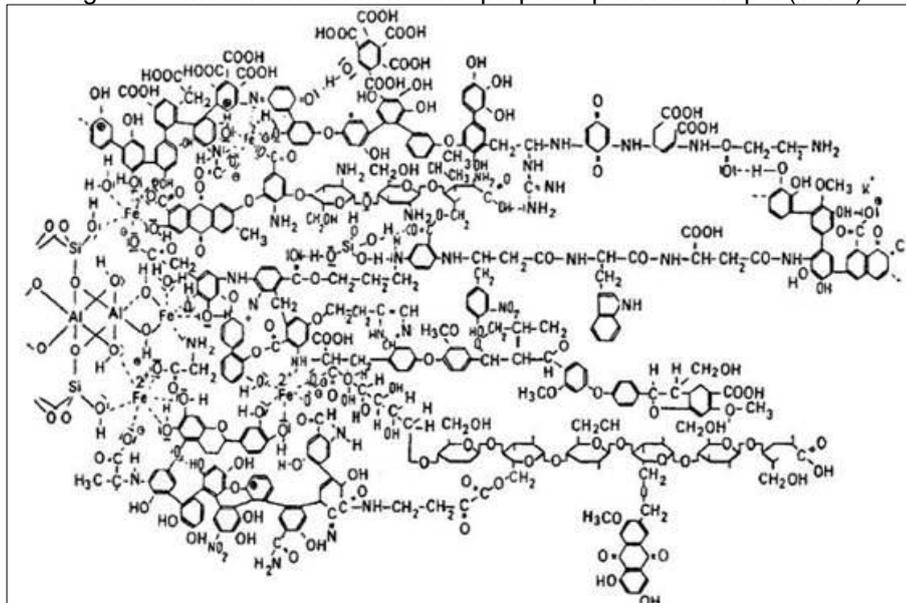
Figura 4 - Modelo de ácido húmico proposto por Flaig (1964)



Fonte: Novotny (2002).

Houve discussões sobre o modelo proposto por Keinehmpel em 1970 sendo discutindo também os trabalhos de Novotny (2002) onde mostra que os núcleos aromáticos estariam conectados por átomos de oxigênio e nitrogênio, entre outros átomos, enquanto nas estruturas lineares seriam encontrados os polissacarídeos e peptídeos, como na figura a seguir (Figura 5):

Figura 5 - Modelo de ácido húmico proposto por Keinehmpel (1970)



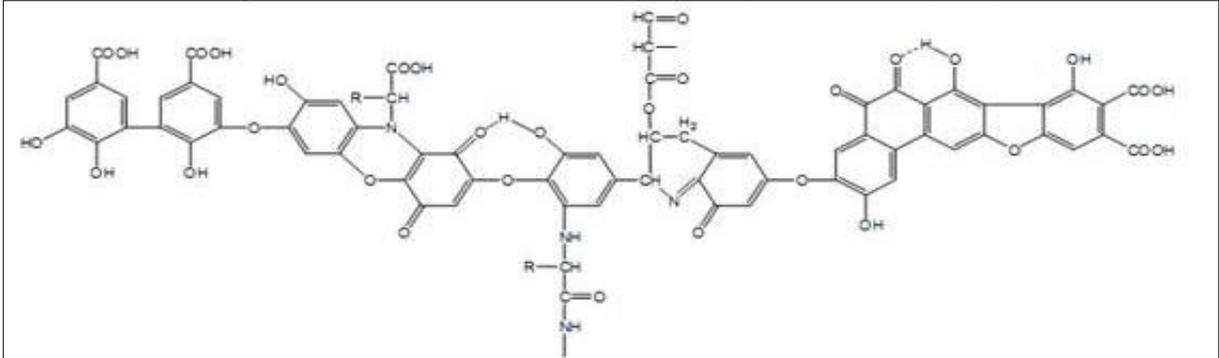
Fonte: Ales (2014).

Assim, o papel dos cátions polivalentes, como o Fe^{2+} , na associação entre a porção mineral do solo e as substâncias húmicas foi demonstrado nesse modelo.

Já na estrutura proposta por Stevenson em 1982 foi discutida no trabalho de

Novotny (2002) onde ficou demonstrado a presença de ligações de hidrogênio com estruturas do tipo quinona, além de indicar a ocorrência de resíduos de carboidratos e proteínas, mostrado a seguir (Figura 6):

Figura 6 - Modelo de ácido húmico proposto por Stevenson (1982)

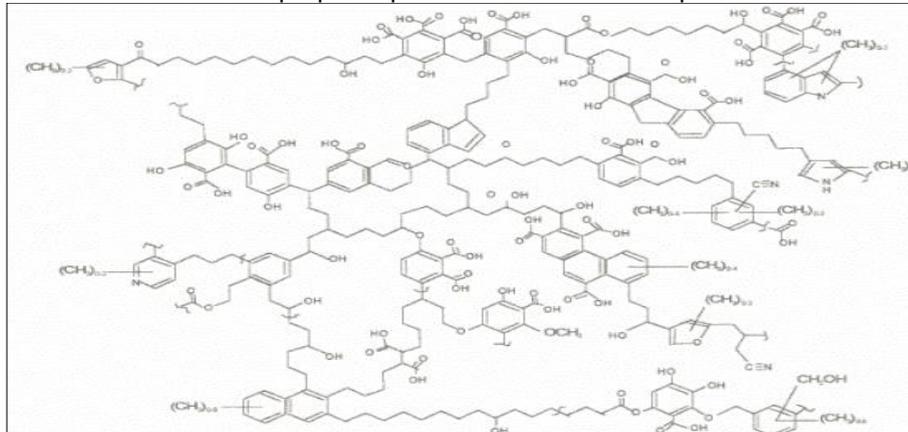


Fonte: Novotny (2002).

Logo após, houve a demonstração do modelo de Schulten e Schnitzer que foi descrito em 1993, este criado por Silva Filho e Silva (2002), juntamente com Barriquelo (2005), Vaz (2006) e Arend (2010), onde ao focar um número significativo de porções alifáticas, apresentou uma nova concepção de modelo estrutural para as substâncias em questão.

E este novo modelo é o segundo proposto recentemente em que a estrutura das substâncias húmicas apresenta espaços vazios de diferentes tamanhos, possibilitando que outros compostos orgânicos hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e matérias proteináceas, lipídeos, agrotóxicos e outros poluentes, bem como elementos inorgânicos se alojem (Figura 7), como a seguir:

Figura 7 - Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos por Schulten e Schnitzer (1993)

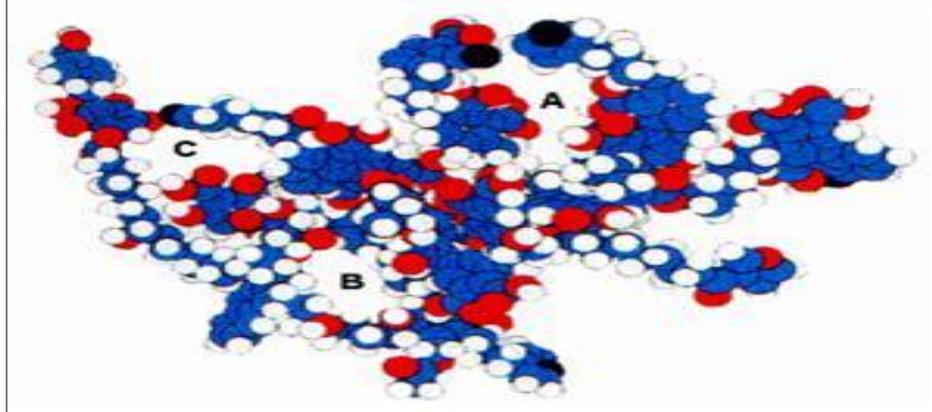


Fonte: Silva Filho e Silva (2002).

Silva Filho e Silva (2002) juntamente com Novotny (2002) apresentaram em

1995 uma estrutura tridimensional do modelo que foi proposto em 1993, como a seguir (Figura 8):

Figura 8 - Estrutura para o ácido húmico proposta por Schulten e Schnitzer (1995)



Fonte: Novotny (2002).

A partir disso foi constatado que, otimizando essas moléculas por meio de cálculos matemáticos, esse modelo apresentava uma série de espaços vazios de diferentes tamanhos, em que compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, poderiam se alojar.

As letras A, B e C representam os espaços por onde a molécula interage com outros compostos e os átomos em azul (carbono), em branco (hidrogênio), em vermelho (oxigênio) e em azul escuro (nitrogênio).

2.3.3 EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO

Devido a sua heterogeneidade, a MO tem sido fracionada para estudos mais detalhados, podendo ser caracterizada através da análise de seus componentes lábeis, sendo as não húmicas e não lábeis, ou seja, húmicas.

Em seu estudo Schnitzer (1978) relata que:

Diversos tipos de fracionamento são utilizados em estudos sobre a matéria orgânica do solo visando avaliar esta heterogeneidade, separando frações homogêneas quanto à natureza, dinâmica e função, mas ao mesmo tempo diferentes das outras frações do solo. Assim sendo, um dos procedimentos mais utilizados para estudos de matéria orgânica humificada em solos é o fracionamento químico baseado nas características de solubilidade das substâncias húmicas.

Para estudos estruturais significativos, é desejável trabalhar-se com substâncias puras, mas, as substâncias húmicas são misturas de compostos cuja

separação em discretas substâncias é um desafio constante. Assim, um dos maiores problemas enfrentados para se estudar a MO é a necessidade de sua extração do solo.

Em solos minerais, por exemplo, os componentes orgânicos e inorgânicos estão intimamente associados, sendo geralmente necessário primeiro separá-los a fim de estudá-los mais detalhadamente (SCHNITZER, 1978).

Nos últimos anos, alguns métodos não destrutivos estão sendo usados a fim de fracionar a MOS para o estudo de sua dinâmica no solo, com isso, os métodos de fracionamento físico têm sido utilizados de forma ampla em estudos sobre a MOS pelo fato de causar menor modificação dos constituintes orgânicos que o fracionamento químico (BARRIUSO; KOSKINEN, 1996).

De acordo com Peter Stevenson (1994):

O solvente ideal para extração das substâncias húmicas é aquele que permite o isolamento do material sem alteração de suas características físico-químicas, extrai as substâncias livre de contaminantes inorgânicos, como argilas e cátions polivalentes, e pode ser aplicado em todos os solos.

O método proposto pela International Humic Substances Society é o de solubilização da MOS em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e seu fracionamento baseado nas características das substâncias húmicas.

Da extração alcalina geralmente feita em solução de NaOH, a qual baseia-se no princípio da solubilidade das substâncias húmicas, obtém-se os ácidos fúlvicos, que apresentam grande quantidade de grupamentos funcionais oxigenados e são solúveis tanto em meio ácido como básico, isto é, solúveis a qualquer pH, os ácidos húmicos, em meio fortemente ácido, pois, com a protonação dos grupamentos funcionais ocorre o colapso da estrutura e precipitação das macromoléculas, representando a fração reativa mais estável da MO humificada e as huminas, que representam a MO intimamente ligada à fração mineral do solo, e por isso insolúveis a qualquer valor de pH (SAAB, 1999; SAAB; MARTIN-NETO, 2004).

2.3.4 ÁCIDO FÚLVICO

São solúveis em meio alcalino e em ácido diluído, constituídos por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, que são mais reativos do que as outras duas frações pela maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que contém (SAAB; MARTIN-NETO, 2004).

Apresentam pouca massa molar e maior solubilidade, conseqüentemente mais mobilidade, e grande conteúdo de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos, afetam mais diretamente as propriedades químicas do solo, como, por exemplo, na formação de complexos de íons metálicos e aumento de capacidade de troca catiônica, dentre outras (SAAB; MARTIN-NETO, 2004).

2.3.5 ÁCIDO HÚMICO

Apresentam uma grande massa molar, conteúdo de carbono e pouco conteúdos de oxigênio em grupos funcionais fenólicos e carboxílicos, além de que afetam em maior grau as características do solo como agregação e retenção de água (SAAB, 1999).

São solúveis em meio alcalino e pouco solúveis em meio ácido diluído, pode-se dizer que são substâncias de coloração escura, compostas por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada, formadas por meio de reações de síntese secundárias a partir de resíduos orgânicos de plantas, animais e micro-organismos. Apresentam maior teor de Carbono, menor de Oxigênio e teor similar de Hidrogênio que os ácidos fúlvicos (SAAB, 1999).

2.3.6 HUMINA

É pouco solúvel em meio alcalino e meio ácido e pode ter composição variada, assim, possui reduzida capacidade de reação. Apresenta baixa acidez em comparação aos ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, o que, ao lado da forte associação com os minerais, acarreta a pouca solubilidade da humina pode ser proveniente da sua firme adsorção ou ligação a constituintes inorgânicos do solo (SAAB, 1999).

3 INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E CONTAMINANTES

Este tópico tratará acerca da interação existente entre as substâncias húmicas alguns tipos de contaminantes, como espécies metálicas e compostos orgânicos, abordando de forma clara e sucinta sobre os temas. Abordará também sobre os contaminantes mais presentes nessas interações e sobre os metais mais encontrados nestes.

3.1 INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ESPÉCIES METÁLICAS

As espécies metálicas podem ser encontrados no meio ambiente em diferentes formas químicas, bem como, apresentam diferentes reatividades. Os metais podem se distribuir em complexas trocas entre solução e fase sólida (ROSA *et al.*, 2000).

Experimentos sobre mobilidade de metais em solos de florestas indicam dependências entre o teor metálico, acidez e a capacidade tamponante do solo, assim, pode ser considerada que a quantidade de íons metálicos ligados às SH estariam passíveis de dissociação (ROSA *et al.*, 2000).

Além disso, sabe-se que a biodisponibilidade de metais é influenciada principalmente pela forma encontrada na natureza e não só pela concentração total como se acreditava no passado (ROSA *et al.*, 2000).

Os estudos que buscam sobre o conhecimento de como essas formas influenciam no meio é frequentemente denominado de especiação de metais, assim, a especiação é influenciada por diversos fatores, tais como: pH, potencial redox, material particulado, coloidal e principalmente, tipos e concentrações de ligantes orgânicos como as substâncias húmicas e inorgânicos como hidróxidos e bicarbonatos (ROCHA; ROSA, 2003; ROSA *et al.*, 2002; ROCHA *et al.*, 2003).

O transporte, complexação, (bio)disponibilidade e ação de metais no ambiente dependem também da estabilidade do complexo metal, assim, a estabilidade é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração da MON, pH, tempo de complexação etc. (ROCHA; ROSA, 2003; ROSA *et al.*, 2000).

3.1.1 INTERAÇÕES ENTRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E COMPOSTOS ORGÂNICOS

As SH interagem com compostos orgânicos xenobióticos, por exemplo,

pesticidas e herbicidas por efeitos de adsorção, solubilização, hidrólise, processos microbiológicos e fotossensibilizantes.

O efeito solubilizante das SH sobre compostos orgânicos exerce importante função na dispersão, mobilidade e transporte dessas substâncias no ambiente aquático e terrestre (SANTOS; CAMARGO, 1999).

Além disto, compostos orgânicos e substâncias húmicas apresentam variadas ligações e os compostos orgânicos podem distribuir-se em complexas trocas entre solução e fase sólida. Transporte, armazenamento e ação de compostos xenobióticos no ambiente dependem também da estabilidade do complexo formado. A estabilidade dos complexos xenobiótico - SH é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que formam a ligação, a natureza e a concentração do xenobiótico, concentração/estrutura da SH, pH, tempo etc (ROCHA; ROSA, 2003).

3.2 CONTAMINANTES MAIS PRESENTES

De acordo com a análise dos estudos realizados por Milhome e colaboradores (2018) através da Revista Virtual de Química realizado em 2018 com publicação em 5 de março de 2018, pode-se demonstrar várias considerações acerca de contaminantes como Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Fe, Cd, Ni em maiores concentrações.

Estudo realizado por Oliveira e Jucá (2004) evidenciaram que em amostras de solo coletadas próximas ao lixo, o pH apresentava-se com valores variando entre 6 a 7,2, conforme verificado no presente trabalho. Os resultados do pH revelam que o ponto 1 e 3 estão sofrendo maior influência da contaminação do descarte inadequado dos resíduos sólidos.

Figura 9 - Valores de pH, M.O. (g kg^{-1}) e concentrações dos metais potencialmente tóxicos Cu, Zn, Pb, Mn, Cr, Fe, Cd, Ni (mg Kg^{-1}) e metais alcalinos por amostra de solo na profundidade de 0-20 cm.

Amostra	pH	Concentração de metais (mg Kg^{-1})									MO (g.kg^{-1})
		Cu	Cd	Pb	Mn	Cr	Fe	Zn	Co	Ni	
1	6,4	n.d	n.d	5	n.d	n.d	204,1	4,6	n.d	n.d	14
2	6,5	109,1	n.d	7,5	43,6	n.d	382,6	14,7	n.d	n.d	8
3	6,4	117,1	n.d	36,2	104	8,8	695,1	402,2	n.d	n.d	60
4	6,6	39,8	n.d	45	132,2	18,2	1229,3	295,8	n.d	n.d	51
5	7,5	54,1	n.d	12,5	n.d	13,3	543,6	38,7	n.d	n.d	34
6	7,2	4,7	n.d	6,2	22,5	18,2	236,2	n.d	n.d	n.d	8
7	6,9	182,6	n.d	392,5	24,2	9,1	1002,5	105,4	n.d	n.d	26
8	6,8	66,1	n.d	33,7	42,1	27,2	982,3	232,1	n.d	n.d	32
<i>Média</i>	<i>6,8</i>	<i>71,7</i>	<i>n.d</i>	<i>67,3</i>	<i>46,1</i>	<i>11,9</i>	<i>659,5</i>	<i>136,7</i>	<i>n.d</i>	<i>n.d</i>	<i>29</i>

n.d= não detectado.

Fonte: Milhome *et al.* (2018).

Os solos brasileiros, de modo geral, são considerados ácidos devido ao intenso intemperismo tropical das rochas, à presença de ácidos orgânicos e inorgânicos ou à decomposição de materiais orgânicos.

Os valores de pH, MO e metais potencialmente tóxicos determinados nas amostras de solo coletadas a 0,20m de profundidade nos 8 pontos da área no entorno do lixão como estão apresentados na Figura.

Observa-se que o pH em água das amostras variaram entre 6,4 (nos pontos 1 e 3) a 7,5 (no ponto 5) com predominância da faixa levemente ácida.

Esses valores de pH estão acima dos observados por Campos e colaboradores (2012) em amostras de argissolos coletadas em áreas naturais, neste estudo os autores constataram uma variação de 4,6 a 5,3 no pH das amostras coletadas na profundidade entre 0-28 cm. Esta diferença nos valores do pH da área do entorno do lixão com o da área natural sugerem que os solos do entorno do lixão estão sendo influenciados pela decomposição de compostos provenientes do lixão.

A MO pode adsorver esses metais facilmente por causa de suas características físicas como textura fina dos sedimentos que naturalmente possui material húmico em decorrência da decomposição de animais, restos de comida, plantas, dejetos, dentre outros comumente encontrados em Tíxões.

É possível verificar maiores correlações com a MO para os metais Zn, Mn e Fe, indicando influência na retenção do metal no solo e conseqüentemente na poluição do mesmo. Maiores valores de MO no solo da região de Iguatu foram observados nos pontos 3 e 4 (60 e 51 g.kg^{-1} respectivamente), onde também foram observados

elevados níveis de Fe, Zn e Mn.

Por outro lado, os metais Cr, Cu e Pb, obtiveram menores valores de correlação e portanto, apresentam pouca interação com a MO, havendo maior mobilidade no solo e podendo chegar a contaminar o lençol freático da região.

De acordo com Mendes (2012), os elementos Cr, Cu e Pb competem entre si pelos sítios de adsorção da MO no solo. Os níveis de Cr^{+2} e Cu^{+2} interferem inversamente ao do íon Pb^{+2} diminuindo este último a ser adsorvido no solo. De acordo com o autor, um ou ambos os metais deslocam o Pb^{+2} dos sítios de adsorção e os ocupam.

3.3 CARACTERÍSTICAS COMPLEXANTES COM METAIS

As SH podem formar compostos de coordenação devido à sua função quelante. As SH podem formar compostos de coordenação devido a função quelante, nesse sentido a Teoria do Campo Cristalino (TCC) define um composto de coordenação como um íon metálico central cercado por íons ou ligantes polares que são atraídos eletrostaticamente pelo íon metálico, onde as ligações aprisionam esses íons e os estabilizam, auxiliando na degradação de substâncias tóxicas, como a maioria dos pesticidas orgânicos, reduzindo os seus efeitos para organismos aquáticos e solos (POMBO,1992).

O pH é um fator que influencia as interações entre os ácidos húmicos e os íons metálicos, pois em pH baixo os íons metálicos são solúveis, estando na forma Mn^+ (aq), sendo os ácidos húmicos não solúveis. Em pH elevado, os íons metálicos encontram-se na sua forma não solúvel, enquanto os ácidos húmicos são solúveis. Já o ácido fúlvico é solúvel em larga faixa de pH, assim, a maioria dos trabalhos que relatam as interações entre as substâncias húmicas e os íons metálicos se restringe a esse ácido (POMBO,1992).

Para Stevenson (1994):

O entendimento das reações dos ácidos húmicos com os íons metálicos é variável devido à presença da mistura dos ligantes encontrados nos diferentes grupos funcionais e também à capacidade de dissociação dos grupamentos funcionais em diferentes faixas de pH, permitindo que os ácidos húmicos atuem como polieletrólitos fracos; além disso, os ácidos húmicos apresentam flexibilidade estrutural pelo fato de poderem ou não estar dissolvidos na solução do solo.

Assim, para Canellas e colaboradores (2009) em seu estudo sobre a adsorção

de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana pode-se concluir que:

Esses ácidos apresentam grande capacidade em adsorver os íons citados; além disso, concluíram também que os ácidos húmicos extraídos dos compostos de resíduo urbano apresentaram maior capacidade de adsorção quando comparados com os extraídos do lodo da estação de tratamento de esgoto, porém com menor energia.

Já Conceição (2008) em seu estudo sobre a tolerância do alumínio (III) em plantas afirmam que Em solos com altas precipitações pluviométricas, como nos tropicais e os subtropicais úmidos, os nutrientes solúveis como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+2} e outros elementos básicos são lixiviados; com a remoção desses cátions e a degradação da matéria orgânica, o pH do solo é reduzido. O pH baixo influencia na liberação dos íons do Al^{+3} , que ficam retidos pelas cargas negativas das partículas de argila que estão presentes no solo; assim, quanto maior a acidez do solo maior será a quantidade desse íon disponível para as plantas. A elevada concentração de alumínio é considerada um fator limitante ao desenvolvimento das plantas, pois sua presença reduz o crescimento das raízes, afetando o seu desenvolvimento, levando à diminuição da absorção de nutrientes, afetando a produção agrícola.

Mothé (2012) afirma que o ferro está pouco disponível na maioria dos solos e esse fato é consequência da formação de complexos insolúveis na presença de oxigênio e em condições de pH neutro ou alcalino e em excesso no solo, o ferro pode interferir na absorção de outros elementos, como zinco, manganês, cobre, cálcio, fósforo, cobalto e cálcio. A falta desse nutriente pode causar uma série de prejuízos que se inicia quando as folhas inferiores apresentam suas extremidades amareladas, quadro que evolui para a base das folhas superiores, até que todas seque completamente.

O descarte inadequado de resíduos e a utilização não sustentável dos recursos naturais resultam na degradação ambiental, além da magnitude dos possíveis danos inviabiliza o solo e a MO nele encontrada, que é essencial para a sobrevivência de diversos seres vivos (MOTHÉ, 2012).

4 APLICACÕES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

No que tange a remediação de solos contaminados, pode-se dizer que é a aplicação de um conjunto de práticas ou processos que visem à diminuição ou correção do impacto de agentes contaminantes para garantir a funcionalidade do ecossistema, bem como evitar a expansão da contaminação (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Os procedimentos para remediação de solos contaminados podem ser classificados em dois grupos distintos em função dos princípios da metodologia empregada: o primeiro é sobre as técnicas de engenharia, como escavação e disposição em local adequado, lavagem, tratamento térmico ou eletrolítico do solo, vitrificação, recobrimento com camada asfáltica e ainda sua mistura com materiais solidificantes e o segundo grupo é sobre as técnicas de biorremediação das quais se destaca a fitorremediação, envolvendo técnicas biológicas e químicas, como por exemplo, a fitoextração e a fitoestabilização, que implicam no uso de plantas e sua microbiota associada (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Sobre a fitorremediação pode ser definida como: o uso de plantas para remover, conter ou tornar inofensivos os contaminantes ambientais e se aplica a todos os processos biológicos, físicos e químicos influenciados pelas plantas que auxiliam na remediação de substratos contaminados.

Essa técnica pode se dar de algumas formas como a fitoextração que ocorre por meio de absorção e acumulação dos metais potencialmente tóxicos nos tecidos das plantas, ainda pela fitoadsorção que é quando a adsorção dos metais no sistema radicular ou incorporação dos metais à lignina da parede vegetal e/ou húmus do solo precipitando os metais sob formas insolúveis e, conseqüentemente, imobilizando esses contaminantes. Pela rizorremediação que ocorre pela estimulação da biorremediação por fungos ou outros microrganismos localizados no sistema solo-raiz (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

E ainda pode ser pela fitoestabilização que consiste no uso de plantas para imobilizar contaminantes no sistema solo-planta visando reduzir a biodisponibilidade deste e prevenir a sua entrada nas águas subterrâneas ou na cadeia alimentar (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006), ou seja, é dada pela liberação para o solo de compostos que podem imobilizar os metais potencialmente tóxicos e pode ser empregada conjuntamente com amenizantes para a redução da mobilidade,

disponibilidade podendo também ser conhecida como fitoestabilização química (ANDRADE *et al.*, 2009).

Entre os amenizantes mais usados para a redução da mobilidade e solubilidade destes estão os calcários, materiais orgânicos, superfosfato triplo, lama vermelha e zeólitas, e alguns desses são os mesmos insumos utilizados na agricultura, mas, as taxas de aplicações necessárias para tornar os contaminantes menos biodisponíveis são maiores do que as doses utilizadas para fertilizar ou realizar a correção da acidez do solo. (SANTOS; RODELLA, 2007; ACCIOLY *et al.*, 2004). Eles podem converter formas solúveis para formas geoquimicamente mais estáveis resultando em uma redução da biodisponibilidade e toxidez desses elementos para as plantas, propiciando, em muitos casos, uma imobilização durável e efetiva dos metais (SANTOS; RODELLA, 2007).

Ao analisar e avaliar as consequências de alguns materiais os deu que podem causar, como o efeito do silicato de cálcio na amenização da toxidez de metais potencialmente tóxicos para *Eucalyptus camaldulensis* em solos com diferentes graus de contaminação, pode-se dizer que a aplicação tem efeito amenizante da toxidez de zinco e cádmio em *Eucalyptus camaldulensis* e diminui os teores destes metais na parte aérea das plantas (ANDRADE *et al.*, 2009).

Já em doses elevadas de calcário em misturas de solo com diferentes graus de contaminação com Zn e Cd no crescimento de mudas de *Eucalyptus camaldulensis*, o calcário exerceu ação amenizante na toxidez de Zn e Cd no solo reduzindo a disponibilidade destes elementos no solo e consequente redução na absorção pela planta, beneficiando o crescimento de mudas de *Eucalyptus camaldulensis* (ANDRADE *et al.*, 2009).

Assim, os compostos orgânicos mais utilizados em programas de recuperação de áreas degradadas por metais potencialmente tóxicos incluem o esterco animal, resíduo vegetal, compostos de lixo, torta de mamona, húmus de minhoca, lodo de esgoto, entre outros. E tais variedades de MO apresentam entre si características distintas e desvantagens como, por exemplo, baixos teores de carbono orgânico e nutrientes, custo elevado, possível presença de constituintes patogênicos e existência, em alguns casos, de elevados teores de metais tóxicos (SANTOS, 2005).

Neste sentido, o ácido húmico e o carvão vegetal ativado constituem materiais orgânicos com alto teor de grupos funcionais, sendo carboxílicos e fenólicos, e apresentam características favoráveis para utilização de tais produtos em programas

de fitoestabilização de áreas contaminadas por metais potencialmente tóxicos (ANDRADE *et al.*, 2009).

Em seu estudo, Santos (2005) avaliou o comportamento químico do Cd e Zn presentes no resíduo de uma usina produtora de metal primário zinco, após tratamentos com dois amenizantes, resíduo industrial alcalino de silicato de cálcio e um resíduo orgânico do biodigestor de uma cervejaria, concluiu que: “o aumento do pH e a adição de MO causaram redução na biodisponibilidade de Zn e Cd pela associação desses elementos a frações químicas mais estáveis no resíduo estudado.”

Já Andrade *et al.* (2009) estudou seis tipos de amenizantes (dois carvões vegetais, com alto conteúdo de ácido húmico; dois derivados de ácidos húmicos disponíveis comercialmente, humato de K e humato de Fe; e dois materiais inorgânicos, cinza e zeolita natural), na redução da disponibilidade de Cd, Cu, Pb e Zn em um solo contaminado, para avaliar a redistribuição dos metais nas frações do solo após a aplicação dos amenizantes, e assim concluiu que as doses relativamente baixas dos amenizantes foram eficientes em alterar o fracionamento dos metais no solo em estudo, assim, o humato de K foi eficiente na imobilização de Cd e Pb, já o teor de Cu apresentou maior redução no tratamento com os amenizantes inorgânicos. As doses dos amenizantes em estudo não foram eficientes na redução da disponibilidade de Zn.

4.1 IMPORTÂNCIA DAS SH NO MEIO AMBIENTE

Com o passar do tempo sentiu-se a necessidade de desenvolvimento focado no tema, especificamente sobre as substâncias húmicas no meio ambiente, houve criação de novas metodologias e equipamentos, mas, as rotas de suas origens e os métodos para mensurar o grau de humificação ainda estão em discussão, já que não há um modelo definido para a estrutura química das frações humificadas da MOS (CANELLAS *et al.*, 2001).

Os estudos sobre os métodos de extração, fracionamento e purificação até a caracterização por métodos espectroscópicos, assim, é feito por técnicas espectroscópicas, sendo as espectroscopias na região do ultravioleta-visível (UV), na região do infravermelho (IV), fluorescência, ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE) as mais utilizadas.

As substâncias húmicas desempenham papel importante no ambiente, como

quando tornam os solos mais férteis favorecendo o crescimento de plantas, além de serem responsáveis por complexar poluentes inorgânicos e orgânicos, diminuindo a toxicidade desses poluentes para vida terrestre e aquática, assim como influenciam no ciclo do mercúrio na natureza. Contribuem para a retenção de calor, devido à sua coloração escura nos solos e sedimentos, fato que estimula a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes, atuam contra a erosão, evitando o escoamento, pois, por apresentar agregados oriundos da combinação com argilas, possuem alta capacidade de retenção de água. estimulam o crescimento do fitoplâncton em ambientes aquáticos, visto que governam a produtividade primária. (OLIVEIRA, 2011; NOVOTNY, 2002).

Os grupos funcionais distintos presentes nas substâncias húmicas, tais como carbonilas e hidroxilas fenólicas, fazem com que elas assumam um comportamento polieletrólítico, atuando como agentes complexantes de diversos íons metálicos, são também capazes de adsorver diversos poluentes orgânicos, como pesticidas, diminuindo assim as concentrações desses materiais no ambiente (OLIVEIRA, 2011).

Segundo estudos de Oliveira (2011) e Novotny (2002):

A capacidade de reter a água é a função mais importante das substâncias húmicas no solo; essas substâncias, ao criar uma estrutura nesse ambiente, facilitam a infiltração da água, pois funcionam como esponjas devido à sua grande área de superfície e às cargas elétricas internas. A capacidade de retenção de água da matéria orgânica fresca gira em torno de 80% do seu peso; essa capacidade se eleva para 160% à medida que a matéria orgânica vai sendo humificada.

Assim, a quantidade de água disponível é um dos componentes mais importantes de um solo fértil, já que, solos que apresentam altas concentrações de substâncias húmicas são capazes de reter água, possibilitando o uso desse elemento durante os períodos de seca; dessa forma, produtores que integram práticas de produção que preservam substâncias húmicas e utilizam fertilizantes que apresentam humatos em sua composição podem colher uma boa safra durante períodos de tempo seco (LÓPEZ *et al.*, 2013; YEL; AHMETLI, 2015).

Além disso, são consideradas como as principais reguladoras de troca catiônica (CTC), formam complexos com íons micronutrientes de plantas, permitindo que eles migrem, o que os torna biodisponíveis (OLIVEIRA, 2011; NOVOTNY, 2002).

Em seu estudo Holtzclaw e colaboradores (1978) comprovou que: “a restrição do pH quando analisavam a distribuição de diversos metais potencialmente tóxicos

entre as frações de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e precipitáveis, ou seja, fosfatos e hidróxidos metálicos, evidenciando que Cd e Ni tendem a se associar às frações precipitáveis e ao ácido fúlvico.”

Já para Canellas e colaboradores (2009) dizem:

O entendimento das reações dos ácidos húmicos com os íons metálicos é variável devido à presença da mistura dos ligantes encontrados nos diferentes grupos funcionais e também à capacidade de dissociação dos grupamentos funcionais em diferentes faixas de pH, permitindo que os ácidos húmicos atuem como polieletrólitos fracos; além disso, os ácidos húmicos apresentam flexibilidade estrutural pelo fato de poderem ou não estar dissolvidos na solução do solo.

Assim, a adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana, em que Canellas e colaboradores (2009) podem concluir que:

Esses ácidos apresentam grande capacidade em adsorver os íons citados; além disso, concluíram também que os ácidos húmicos extraídos dos compostos de resíduo urbano apresentaram maior capacidade de adsorção quando comparados com os extraídos do lodo da estação de tratamento de esgoto, porém com menor energia.

Assim, considerado um micronutriente essencial para a manutenção da vida, o ferro está pouco disponível na maioria dos solos (ALEXANDRE *et al.*, 2012), e esse fato é consequência da formação de complexos insolúveis na presença de oxigênio e em condições de pH neutro ou alcalino.

A compreensão dos mecanismos da interação de ácidos húmicos com os íons metálicos, e faz-se necessária para que sejam desenvolvidos métodos para o controle ativo de mitigação de poluentes no meio ambiente natural, bem como para a obtenção de novos materiais a serem utilizados para a proteção desse meio (ALEXANDRE *et al.*, 2012).

O descarte inadequado de resíduos e a utilização não sustentável dos recursos naturais resultam na degradação ambiental, bem como a magnitude dos possíveis danos inviabiliza o solo e a MO nele encontrada, que é essencial para a sobrevivência de diversos seres vivos (MOTHÉ, 2012).

As substâncias húmicas, que são derivadas da matéria orgânica, desempenham importante papel ambiental devido às suas características químicas, possibilitando a interação com íons metálicos que podem ser encontrados em substâncias tóxicas, degradando o meio ambiente, assim, o estudo da interação das substâncias húmicas com íons metálicos tem despertado grande interesse (MOTHÉ,

2012).

As substâncias húmicas são capazes de interagir com diferentes íons metálicos que desempenham várias funções no meio ambiente; considerando que estes íons metálicos fazem parte da composição de insumos agrícolas como agrotóxicos, pesticidas e herbicidas que, em contato com o solo, corpos d'água, fauna e flora, influenciam seus ciclos, podendo causar contaminações severas e alterações genéticas, é de suma importância os estudos desenvolvidos e os estudos vindouros (MOTHÉ, 2012).

Dessa forma, a compreensão das interações entre as substâncias húmicas e os íons metálicos contribui para o desenvolvimento sustentável e para a preservação do meio ambiente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do que foi exposto, pode-se verificar a importância que as substâncias húmicas desempenham no meio ambiente e devido as suas características químicas podemos perceber e concluir que as substâncias húmicas, que são derivadas da matéria orgânica, desempenham um importante papel ambiental devido às suas características químicas e que possibilitam a interação com íons metálicos que podem ser encontrados em substâncias tóxicas, degradando o meio ambiente.

Dentro desse contexto, o estudo da interação das substâncias húmicas com íons metálicos tem despertado grande interesse, estudos, pesquisas para se desenvolver a cada dia, já que possui uma grande importância ambiental.

Além disso, percebe-se que os contaminantes estão bastante presentes no solo, de diversas formas e tipos, e isso influencia no MOS, bem como em todo o funcionamento do meio ambiente em questão e o descarte inadequado desses resíduos, bem como a utilização não sustentável dos recursos naturais resultam na degradação ambiental, além da magnitude dos possíveis danos inviabilizam o solo e a MO neles encontradas, que é essencialmente para a sobrevivência de diversos seres vivos.

As substâncias húmicas no meio ambiente desempenham papel importante na fertilidade do solo favorecendo o crescimento de plantas, além de que são responsáveis por complexar poluentes inorgânicos e orgânicos, diminuindo a toxicidade desses poluentes para vida terrestre e aquática, assim como influenciam no ciclo do mercúrio na natureza, contribuem para a retenção de calor, devido à sua coloração escura nos solos e sedimentos, fato que estimula a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes, atuam contra a erosão, evitando o escoamento, pois, por apresentar agregados oriundos da combinação com argilas, possuem alta capacidade de retenção de água. estimulam o crescimento do fitoplâncton em ambientes aquáticos, visto que governam a produtividade primária.

Dessa forma, a compreensão das interações entre as substâncias húmicas e os íons metálicos contribui para o desenvolvimento sustentável e para a preservação do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ACCIOLY, A. M. A. *et al.* Amenização do calcário na toxidez de zinco e cádmio para mudas de *Eucalyptus camaldulensis* cultivadas em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, n. 4, p. 775-783, 2004.
Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/fHrntpxYMjpKY8bpLypPrcP/?lang=pt>.
Acesso em: 03 jan. 2021.
- ALES, R. **Metodologia para obtenção de imagens de ácido húmico por meio da técnica de microscopia de força atômica**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Setor de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2014.
Disponível em: <https://tede2.uepg.br/jspui/handle/prefix/918>.
Acesso em: 03 maio 2021.
- ALEXANDRE, J. R. *et al.* Zinco e ferro: de micronutrientes a contaminantes de solo. **Revista Natureza on line**, v. 10, n. 1, p. 23-28, 2012.
Disponível em:
http://www.naturezaonline.com.br/natureza/conteudo/pdf/05_AlexandreJRetal_023028.pdf. Acesso em: 20 ago. 2021.
- ANDRADE, M. G. *et al.* Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Fitoextração. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 6, 2009. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/rbcs/a/hNLjRp8byHZMW3cLfKFFPjz/abstract/?lang=pt>.
Acesso em: 20 ago. 2021.
- AREND, K. **Substâncias húmicas e formas de cobre em solos de áreas de videira**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.
Disponível em:
<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/3317/AREND%2C%20KARINE.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 mar. 2021.
- BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W. C. Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, p. 150-157, 1996.
- BARRIQUELO, M. F. **Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectadas por eletroscopia**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.
Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6310>.
Acesso em: 20 mar. 2021.
- BERNARDES, L. Solo orgânico e inorgânico. **Todo Estudo**, 2021. Disponível em:
<https://www.todoestudo.com.br/geografia/solo-organico-e-inorganico>.
Acesso em: 13 abr. 2021.
- BOTERO, W. G. **Substâncias húmicas**: interações com nutrientes e contaminantes.

2010. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2010. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105692/botero_wg_dr_araiq.pdf;jsessionid=6F5C9FBE8F77D872A99B0C6D441B9CD4?sequence=1. Acesso em: 28 abr. 2021.

BURLAKOV, J. *et al.* The impact of humic substances as remediation agents to the speciation forms of metal in soil. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 192-196, 2013.

CAMPOS, M. C. C. *et al.* Caracterização de Argissolos em diferentes segmentos de vertente na região de Jaboticabal, SP. **Revista de Ciências Agrárias – Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, v. 55, n. 4, p. 251-259, 2012. Disponível em: <https://ajaes.ufra.edu.br/index.php/ajaes/article/view/675>. Acesso em: 28 abr. 2021.

CANELLAS, L. P. *et al.* Absorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Revista Ciência Rural**, v. 29, n.1, p. 21-26, 2009.

CANELLAS, L. P. *et al.* Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n.12, p. 1529-1538, 2001. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pab/a/jsdTsfDdTyyDjVM779xd3N/?format=pdf&lang=pt> . Acesso em: 28 abr. 2021.

CARVALHO, E. R. *et al.* Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.15, n. 3, p. 421-426, 2004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/pckRrP98TYxV7SzGMnVSmbt/?lang=en>. Acesso em: 28 abr. 2021.

COLEMAN, D.C. *et al.* **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: NifTAL Project: University of Hawaii at Manoa, USA, 1989.

CONCEIÇÃO, L. D. H. C. *et al.* Tolerância ao alumínio em plantas: toxicidade, mecanismos e genes em espécies cultivadas. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 3-4, p. 1-10, 2008.

DICK, D.P. *et al.* Influence of extractant and soil type on molecular characteristics of humic substances from two brazilian soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.10, n. 2, p.140-145, 1999. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/nHY3bBwnPZ5BFSGbtzcvNzM/?lang=en>. Acesso em: 28 abr. 2021.

HERMLE, S. *et al.* The effect of the tillage system on soil organic carbon content under moist, cold-temperate conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 98, p. 94-105, 2008. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167198707001973?via%3Dihub>. Acesso em: 08 set. 2021.

HOTZCLAW, K. M. *et al.* **Environ Qual.** Madison, v. 7, p. 124-127, 1978.

LÓPEZ, R. H. *et al.* Propiedades químicas y química-físicas de derivados estructurales de ácidos húmicos obtenidos de vermicompost. Actividad biológica. **Revista Ciencias Técnicas Agropecuárias**, v. 2, n. 22, p. 55-60, 2013.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubação.** 2. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1967.

MENDES, L. A. **Estudo para utilização de vermicomposto com vistas à remediação de solos contaminados como cromo, cobre e chumbo.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-19032013-170859/publico/LeandroAntunesMendes_Revisado.pdf. Acesso em: 08 set. 2021.

MILHOME, M. A. L. *et al.* Diagnóstico da contaminação do solo por metais tóxicos provenientes de resíduos sólidos urbanos e a influência da matéria orgânica. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 1, p. 59-72, 2018. Disponível em: http://rvq.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=876. Acesso em: 08 set. 2021.

MIKKELSEN, R. L. Humic materials for agriculture. **Better Crops**, v. 89, n. 3, p. 7-10, 2005. Disponível em: https://ucanr.edu/sites/nm/files/76657.pdf?fbclid=IwAR10xypBKpknPLHx3Ulq69uKu80uM-CxxB6svvaykrK_jEcxzKaaZWKpQ8. Acesso em: 08 set. 2021.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo.** 2 ed. atual. e ampl. Lavras: UFLA, 2006, p. 729. Disponível em: http://www.esalq.usp.br/departamentos/Iso/arquivos_aula/LSO_400%20Livro%20-%20Microbiologia%20e%20bioquimica%20do%20solo.pdf. Acesso em: 10 set. 2021.

MOTHÉ, G. P. B. **Capacidade fotossintética e crescimento de dois genótipos de *Ricinus communis* L. em resposta a doses de material sólido particulado à base de ferro aplicadas ao solo.** 2012. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Plantas) - Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2012. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/gmp/wp-content/uploads/sites/6/2013/04/Tese-MS-Georgia-B.-Mothe.pdf>. Acesso em: 20 set. 2021.

MUSCOLO, A. *et al.* Humic substance : relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 159, p. 57-63, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0375674212002129?via%3Dihub>. Acesso em: 10 set. 2021.

NOVOTNY, E. H. **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. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-29032004-182153/pt-br.php>. Acesso em: 10 set. 2021.

OADES, J.M. *et al.* Influence of management on the composition of organic matter in a redbrown earth as shown by ¹³C nuclear magnetic resonance. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 26, n. 2, p. 289-299, 1988.

OLIVEIRA, E. A. B. **Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, SP, 2011.

OLIVEIRA, F. J. S; JUCÁ, J. F. T. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo imediatamente abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, n. 3, 2004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/GBKj7cmvRQKMJVdv7tSc5TQ/?lang=pt>. Acesso em: 29 set. 2021.

PICCOLO, A. Humus and soil conservation. *In*: PICCOLO, A. (ed.). **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. p. 225-264.

POMBO, L. C. A. **Absorção de metais pesados por plantas e métodos de avaliação da disponibilidade de cádmio no solo**. 1992. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1992. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/agronomia/materiais/LedaCabralAmaralPombo1992.pdf>. Acesso em: 29 set. 2021.

ROCHA, J. C. *et al.* Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (RIONegro) – Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, p. 699-707, 2003.

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

ROSA, A. H. *et al.* Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat. **Talanta**, v. 58, p. 969-978, 2002.

ROSA, A. H. *et al.* Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam na extração alcalina. **Revista Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, 2000. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1419. Acesso em: 29 set. 2021.

SÁ, J.C.M. *et al.* Organic matter dynamics and carbon sequestration rates for a tillage chronosequence in a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society American Journal**, v. 65, p.1486-1499, 2001. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/237242633_Organic_Matter_Dynamics_and_Carbon_Sequestration_Rates_for_a_Tillage_Chronosequence_in_a_Brazilian_Oxisol. Acesso em: 19 set. 2021.

SAAB, S. C. **Caracterização da matéria orgânica em gleissolos por espectroscopias de EPR, RMN, IV e UV-Visível**. 1999. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

SAAB, S.C.; MARTIN-NETO, L. Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humin substances. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 1, 2004. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/pg9qybCTRcsvRsXWLbRjCnF/?lang=en>. Acesso em: 19 set. 2021.

SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999.

SANTOS, G. C. G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico**. 2005. Dissertação (Doutorado em Agronomia - Solos e Nutrição de Plantas). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-25012006-142443/pt-br.php>. Acesso em: 15 fev 2021.

SANTOS, G. C. G.; RODELLA, A. A. Efeito da adição de fontes de matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxico de B, Zn, Cu, Mn e Pb no cultivo de brassica juncea. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p. 793-804, 2007.

SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. *In*: SCHNITZER, M; KHAN, S. U (ed.). **Soil Organic Matter**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1978. p.1-64.

SILVA, C.A.; MACHADO, P.L.O.A. **Seqüestro e emissão de carbono em ecossistemas agrícolas: estratégias para o aumento dos estoques de matéria orgânica em solos tropicais**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000.

SILVA FILHO, A.V.; SILVA, M. I. V. Importância das substâncias húmicas para a agricultura. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE AS CULTURAS DO INHAME E DO TARO, 2., 2002. João Pessoa, PB. **Anais [...]**. João Pessoa, PB: EMEPA, 2002. p. 2.

SILVA, L.S *et al.* **Composição da fase sólida orgânica do solo**. *In*: MEURER, E. J. Fundamentos de química do solo. 2. ed. Porto Alegre: Genesis, 2004.p. 73-99

SMEJKALOVÁ, D. *et al.* Binding of phenol and differently halogenated phenols to dissolved humic matter as measured by NMR spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 14, 2009.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es900559b>. Acesso em: 01 jul. 2021.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis composition, reactions**. 2. ed. New York: John Willey, 1994.

VAZ, D. O. **Estudo das interações de íons metálicos divalentes com ácidos fúlvicos extraídos das águas do Rio Suwane**. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/88604/226890.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 out. 2021.

YEL, E.; AHMETLI, G. Environmental dilemma of humic substances: being absorbents and being carcinogens. **International Journal of Environmental Science and Developments**, v. 1, n. 6, p. 73-76, 2015.