

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000100013>

DISTRIBUIÇÃO DE Cr, Ni, Cu, Cd e Pb EM FRAÇÕES HÚMICAS DE DIFERENTES TAMANHOS MOLECULARES EXTRAÍDAS DE AMOSTRAS DE ÁGUA E DE SEDIMENTOS DO RESERVATÓRIO DE CAPTAÇÃO DE ÁGUA SUPERFICIAL ANHUMAS – ARARAQUARA-SP.

Ademir dos SANTOS*

Maria Olímpia de Oliveira REZENDE*

André Henrique ROSA**

Luiz Fabrício ZARA***

Julio Cesar ROCHA**

RESUMO: Estudou-se a distribuição de Cr, Ni, Cu, Cd e Pb em frações de substâncias húmicas (SH) de diferentes tamanhos moleculares. As SH foram extraídas de amostras de água (SHA) e de sedimentos de superfície (SHSS), interface/água (SHSI) e fundo (SHSF) coletados no reservatório de captação de água superficial Anhumas, localizado no município de Araraquara-SP. Para a extração das SH utilizaram-se os procedimentos recomendados pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. Após purificação por diálise, as SH foram fracionadas com base no tamanho molecular utilizando-se sistema de fracionamento seqüencial por ultrafiltração e fluxo tangencial. O fracionamento das amostras de SHA permitiu caracterizar uma distribuição de massa relativamente uniforme dentre as frações de diferentes tamanhos moleculares, com valores maiores nas frações F₂ (20,8%) e F₄ (23,8%). Exceto para os íons Pb(II) e Cu(II) os quais apresentaram concentrações relativamente mais altas nas frações F₂ e F₄, respectivamente, de maneira geral, crômio, níquel, cádmio e chumbo têm distribuições similares nas cinco frações com tamanhos moleculares maiores e médios (F₁ a F₅). Quanto às distribuições de massa nas diferentes frações de substâncias húmicas extraídas de amostras de sedimento de superfície (SHSS), sedimento interface/água (SHSI) e sedimento de fundo (SHSF), as três amostras apresentaram 42-48% das SH nas frações com maiores tamanhos moleculares (F₁ e F₂), 29-31% nas frações intermediárias (F₃ e F₄) e 13-20% nas

frações com menores tamanhos moleculares (F_5 e F_6). De modo geral, caracterizaram-se para os íons metálicos, distribuições similares dentre as respectivas frações F_1 a F_6 . Exceções para Pb(II) e Ni(II) em sedimento de superfície com concentrações relativamente menores nas frações F_2 e F_4 , respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: substâncias húmicas, fracionamento, metais pesados.

Introdução

A matéria orgânica presente nos sistemas aquáticos e solos consiste de uma mistura de compostos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e microbiológica de resíduos vegetais e animais. Essa matéria orgânica pode ser operacionalmente classificada em substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas¹⁹.

De acordo com Wershaw²², propriedades físico-químicas do solo e de sedimentos são controladas pelas substâncias húmicas. Devido ao alto teor de oxigênio encontrado na estrutura das SH, elas têm excepcional capacidade para complexar metais^{11,23}, influenciando no transporte, armazenamento e biodisponibilidade de metais e pesticidas no ambiente^{5,13,14}. Dentre os poluentes, os metais pesados representam um grupo especial, pois não são degradados química ou biologicamente de forma natural³. A presença desses no ambiente aquático em concentrações elevadas causa a mortalidade de peixes e seres fotossintetizantes, podendo atingir ao homem via cadeia alimentar causando diversas doenças^{8,9,10}. Assim, é importante caracterizar a concentração/distribuição/especiação de metais em mananciais, principalmente aqueles utilizados para captação de água destinada a abastecimento público, visando a preservação do ecossistema e a saúde pública.

Cerca de 1/3 da água destinada ao abastecimento público da cidade de Araraquara-SP é coletada no reservatório de captação de água superficial Anhumas. Considerando-se a localização desse reservatório entre lavouras canavieiras, mata ciliar quase inexistente devido a desmatamentos e local de fácil aporte de materiais via lixiviação, é necessário um estudo sistemático o qual possibilite compreender melhor a distribuição de metais, por exemplo, nas substâncias húmicas aquáticas e substâncias húmicas dos sedimentos. Assim o objetivo deste trabalho foi extrair e fracionar substâncias húmicas de amostras de água e de sedimentos do reservatório Anhumas, e caracterizar nessas substâncias espécies metálicas originalmente complexadas (Cr, Ni, Cu, Cd e Pb) em função do tamanho molecular das diferentes frações.

Material e Métodos

Coleta e amostragem

A escolha do local de amostragem de água e sedimentos no reservatório Anhumas, localizado na cidade de Araraquara-SP, considerou resultados de estudos prévios, os quais caracterizaram neste local concentrações relativamente altas dos metais Cr, Ni, Cu, Cd e Pb. Além disso, é o local mais

próximo de um aterro de resíduos sólidos localizado nas proximidades do reservatório¹⁷. Foram coletados cerca de mil litros de água (pH cerca de 5,0) e acidificou-se até pH 2,0 com solução de ácido clorídrico concentrado. As amostras de sedimento foram coletadas de três diferentes matrizes: sedimento de superfície (SS) coletado de material em suspensão cerca de 50 cm acima da interface sedimento/água; sedimento de interface sedimento/água (SI) e sedimento de fundo (SF) coletado a 50 cm abaixo do sedimento de interface sedimento/água. Após coleta, as amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno. No laboratório, as amostras dos sedimentos foram transferidas para bandejas de madeira e secas em estufa com renovação de ar a 50 °C. Posteriormente foram trituradas em gral de porcelana, peneiradas em peneiras com abertura de 0,200 mm e estocadas em frascos de vidro.

Determinação do teor de matéria orgânica e inorgânica nos sedimentos

Em cadinho de porcelana previamente tarado, 0,5000 g de amostra foi calcinado em mufla a 750 °C por quatro horas. O teor de matéria orgânica foi determinado pela diferença de massa após calcinação considerando-se o resíduo final como matéria inorgânica¹⁶.

Extração de substâncias húmicas aquáticas (SHA) com resina XAD 8

A resina macroporosa XAD 8 utilizada para a extração das SHA foi previamente purificada por bateladas sucessivas com soluções de ácido clorídrico 0,50 mol L⁻¹, hidróxido de sódio 0,50 mol L⁻¹ e metanol, respectivamente (24 horas cada batelada)¹⁷. Para extração, empregou-se o procedimento recomendado pela International Humic Substances Society (IHSS)^{1,21}. Mil litros da amostra previamente acidificada a pH 2,0 foram filtrados em sistema de filtração a vácuo / papel de filtro Whatman 42. Em seguida, por gravidade, a amostra foi percolada com fluxo de 5,0 mL min⁻¹ através de colunas de vidro empacotadas com resina XAD 8. Após saturação da resina pela SHA (verificada pelo escurecimento da resina), percolou-se inicialmente 10,0 mL de solução de ácido clorídrico 0,01 mol L⁻¹ para a remoção de impurezas, fez-se eluição das SHA com solução de hidróxido de sódio 0,10 mol L⁻¹ e o extrato húmico concentrado foi neutralizado com solução de ácido clorídrico 0,10 mol L⁻¹. Após cada eluição, a resina foi purificada e as colunas colocadas novamente em operação.

Extração de substâncias húmicas das amostras de sedimentos

As extrações foram feitas de acordo com procedimento recomendado pela International Humic Substances Society (IHSS)^{7,13}. Adicionaram-se 5 litros de solução de hidróxido de sódio 0,10 mol L⁻¹ a 500 g da amostra. Após agitação magnética, sob atmosfera de nitrogênio (8 mL min⁻¹) por 4 horas, deixou-se a suspensão em repouso por 12 horas. O sobrenadante, SH extraídas, foi separado por sifonação e posteriormente centrifugado a 1478 g descartando-se o resíduo.

Purificação das substâncias húmicas

As membranas utilizadas para diálise (SAMLESS CELL 16 X 100 CLEAR) foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por Rosa *et al.*¹⁶. Após tratamento por 10 minutos com solução de bicarbonato de sódio 2,0 % (m/v) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0,01 mol L⁻¹, as membranas foram lavadas com água desionizada (65 °C) e estocadas a -6 °C. Os extratos húmicos

extraídos foram concentrados em rotavapor. Posteriormente, foram dialisados utilizando membrana de diálise contra água desionizada até teste negativo para cloretos (teste com solução de nitrato de prata $0,10 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, transferiram-se as SHA e as SH extraídas dos sedimentos para placas de Petri e secou-se em estufa a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise elementar das substâncias húmicas foram feitas em analisador Perkin Elmer 240-C e os resultados estão listados na [Tabela 1](#).

Tabela 1 – Resultados médios da análise da composição elementar das substâncias húmicas extraídas de amostras coletadas no reservatório de captação de água superficial Anhumas.

SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (%)				
	C	H	N	S	C/N
Aquática - SHA	15,29	1,82	0,82	0,0	18,66
Sedimento de Superfície - SHSS	34,06	4,18	1,83	0,94	18,61
Sedimento de Interface - SHSI	17,98	2,35	1,40	0,0	12,84
Sedimento de Fundo - SHSF	12,42	1,93	0,35	0,0	35,48

Fracionamento de amostras de substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram fracionadas com base nos diferentes tamanhos moleculares. Para tal, utilizou-se um sistema de ultrafiltração seqüencial com múltiplos estágios e fluxo tangencial, desenvolvido por Rocha *et al.*¹⁵, nas seguintes condições experimentais: membranas de 25 mm de diâmetro com porosidade 1, 5, 10, 50, e 100 kDalton; frações obtidas e respectivos intervalos de tamanhos moleculares médios de $F_1 (> 100)$, $F_2 (50 - 100)$, $F_3 (10 - 50)$, $F_4 (5 - 10)$, $F_5 (1 - 5)$, $F_6 (< 1 \text{ kDa})$; 10,0 mL de solução de SH $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ em pH 6,0; bombeamento com pressão inicial de 2,5 bar; fluxo de penetração através das membranas de $1,5 - 2,0 \text{ mL min}^{-1}$; fluxo tangencial de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. Após fracionamento de 10,0 mL de cada amostra, nas condições experimentais descritas, bombearam-se 10,0 mL de água desionizada e recolheu-se esse volume junto com a fração de menor tamanho molecular (F_6).

Digestão das amostras de substâncias húmicas

Transferiram-se cerca de 0,50 g (em triplicata) do extrato húmico seco, para tubos de digestão. Adicionaram-se 15,0 mL de mistura nitro/perclórica ("*Suprapur*"^R Merck) 2:1 (v/v), deixou-se em repouso por 12 horas e prosseguiu-se a digestão utilizando-se forno de microondas marca SPEX, modelo MX 350 com 300 W de potência, sistema aberto e feixe focalizado, nas seguintes condições experimentais: 40% de potência e 5 minutos de aquecimento e posteriormente, 60% de potência e 10 minutos de aquecimento. Após digestão, os digeridos ácidos foram transferidos para balão volumétrico de 100,0 mL completando-se o volume com água. Caso não estivesse límpido adicionava-se mais 1,0 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e repetia-se a etapa com 60% de potência do forno por 10 minutos.

Digestão das frações de substâncias húmicas

As frações de substâncias húmicas tiveram seus volumes reduzidos em rotavapor a 55 °C e foram transferidas para frascos de 25 mL previamente tarados. Após secagem em estufa com renovação de ar a 55 °C determinou-se a massa de cada fração. No mesmo frasco adicionaram-se 2,0 mL de solução nitro/perclórica ("*Suprapur*"^R Merck) 2:1 (v/v) e deixou-se em repouso por 12 horas. Acrescentou-se 0,5 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), cobriu-se com vidro de relógio e aqueceu-se em chapa até a solução tornar-se límpida. Os digeridos ácidos foram transferidos para balão volumétrico de 25,00 mL completando-se o volume com água. Quando necessário, a adição da mistura ácida e do peróxido de hidrogênio foi repetida nas mesmas quantidades.

Determinações de metais

Crômio, níquel, cobre, cádmio e chumbo foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido – ICP-AES, utilizando-se soluções padrão mistas para a curva de calibração, e as seguintes condições operacionais: detecção simultânea (CID: "change-injection device"); leitura em axial; nebulizador concêntrico; pressão na câmara de nebulização de 30 psi; Argônio como gás de nebulização e refrigeração; aspiração de 1,9 mL min⁻¹; fluxo de gás auxiliar 0,50 L min⁻¹; rádio frequência de 1350 W fixa; tempo de integração de 20 s; linhas de emissão atômica (I) e iônica (II): Cr 267.716 {097} (II), Ni 221.647 {116} (II), Cu 324.754 {080} (I), Cd 214.438 {121} (II) e Pb 220.353 {117} (II).

Resultados e Discussão

Distribuição da massa de substâncias húmicas em função do tamanho molecular

A [Tabela 1](#) mostra os resultados médios da análise da composição elementar das substâncias húmicas extraídas de amostras de água e sedimentos do reservatório de captação de água superficial Anhumas. A elevada razão C/N obtida para o sedimento de fundo caracteriza alto grau de decomposição da matéria orgânica devido ao processo de humificação¹⁹. De acordo com Aizenshtat *et al.*², um sedimento com concentração de matéria orgânica entre 5 – 10 % pode ser considerado rico do ponto de vista orgânico. Então, de modo geral, os sedimentos do reservatório Anhumas podem ser considerados ricos pois, embora o teor de matéria orgânica no perfil estudado diminua com a profundidade, a menor quantidade determinada foi 5,34 % para o sedimento coletado a 50 cm

abaixo da interface sedimento / água. Os teores de material orgânico e inorgânico determinados nos três sedimentos foram respectivamente: SS (26,00 e 74,00); SI (6,14 e 93,86); SF (5,34 e 94,66). O material inorgânico é, principalmente, argila, sais inorgânicos e metais.

A grande variedade de tamanho molecular, característica das substâncias húmicas aquáticas e de solos deveria, em princípio, permitir a separação da amostra em muitas frações específicas. Na prática, as complexas associações intermoleculares dificultam a obtenção de frações de tamanhos próximos, levando à sobreposição de diferentes tamanhos moleculares. Entretanto, o fracionamento com base no tamanho molecular é um importante procedimento para melhor entender o comportamento das substâncias húmicas no ambiente²⁰. O fracionamento destas amostras complexas, tem sido utilizado em estudos ambientais e biológicos. A literatura^{4,6,17,18} tem mostrado que sistemas de ultrafiltração com múltiplos estágios podem ser uma importante técnica para caracterização de frações de substâncias húmicas aquáticas com diferentes tamanhos moleculares.

As [Figuras 1-4](#) mostram as distribuições das frações de substâncias húmicas com diferentes tamanhos moleculares em função das respectivas porcentagens de massas. A perda no balanço de massa, cerca de 5-8 %, é atribuída à adsorção de matéria orgânica na superfície das membranas do sistema ultrafiltração⁶. As substâncias húmicas aquáticas, Figura 1, têm uma distribuição de massa relativamente uniforme dentre as frações de diferentes tamanhos moleculares, com valores um pouco maiores nas frações F₂ (50-100 kDa, 20,8%) e F₄ (5-10 kDa, 23,8%). Burba *et al.*⁶ e Rocha *et al.*¹⁸, estudando SHA do Rio Rhur - Alemanha (extraída por ultrafiltração) e SHA do Rio Negro AM-Brasil (extraída com resina XAD 8), respectivamente, observaram uma distribuição com a maioria da massa de SHA concentrada nas frações de tamanhos moleculares médios F₃ (10-50 kDa) e F₄ (5-10 kDa).

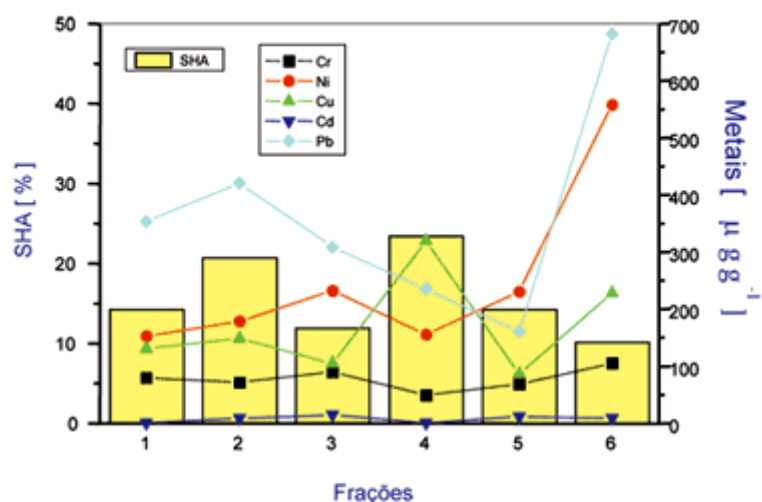


Figura 1 – Distribuição de frações de substâncias húmicas aquáticas (SHA) em função do tamanho molecular e concentrações de espécies metálicas originalmente complexadas. Condições: 10,0 mL SHA 1,0 mg mL⁻¹ extraídas do reservatório de captação de água superficial Anhumas; pH 6,0; fracionamento utilizando sistema de ultrafiltração seqüencial com múltiplos estágios e fluxo tangencial. Frações: F₁: >100, F₂: 50-100, F₃: 10-50, F₄: 5-10, F₅: 1-5 e F₆: <1 kDa.

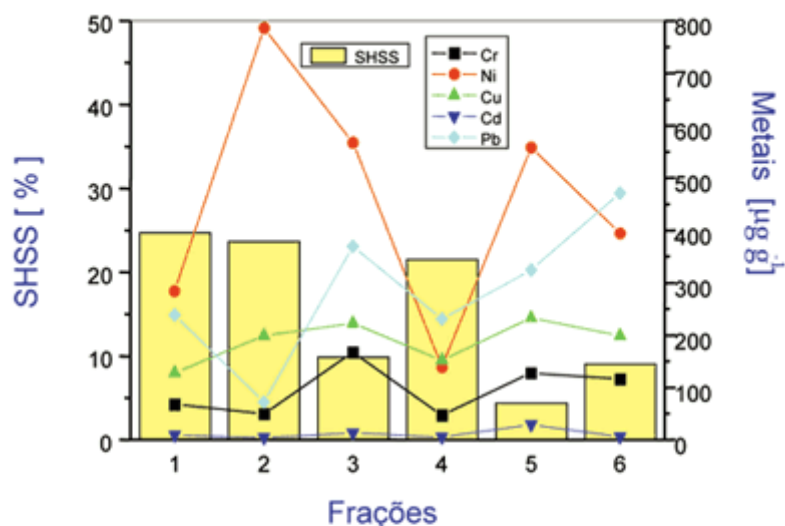


Figura 2 – Distribuição de frações de substâncias húmicas extraídas de sedimento de superfície (SHSS) em função do tamanho molecular e concentrações de espécies metálicas originalmente complexadas. Condições: 10,0 mL SHSS 1,0 mg mL⁻¹ do reservatório de captação de água superficial Anhumas; pH 6,0; fracionamento utilizando o sistema de ultrafiltração seqüencial com múltiplos estágios e fluxo tangencial. Frações: F₁: >100, F₂: 50-100, F₃: 10-50, F₄: 5-10, F₅: 1-5 e F₆: <1 kDa.

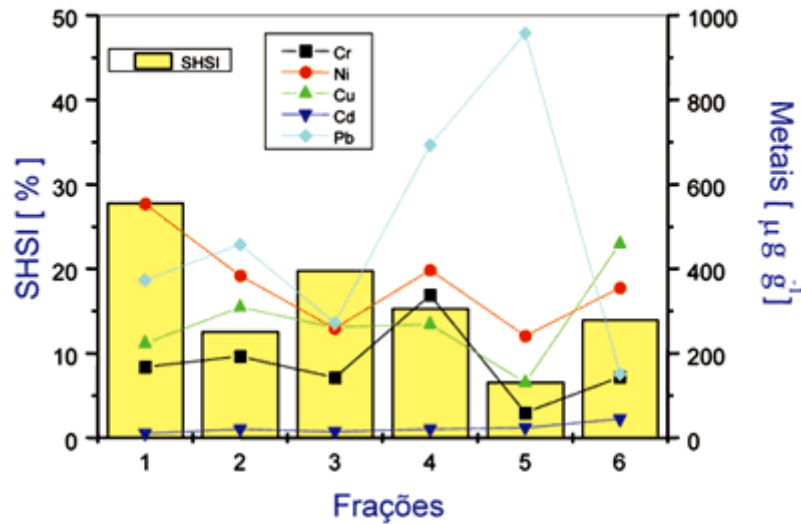


Figura 3 – Distribuição de frações de substâncias húmicas extraídas de sedimento interface/água (SHSI) em função do tamanho molecular e concentrações de espécies metálicas originalmente complexadas. Condições: 10,0 mL SHSI 1,0 mg mL⁻¹ do reservatório de captação de água superficial Anhumas; pH 6,0; fracionamento utilizando o sistema de ultrafiltração seqüencial com múltiplos estágios e fluxo tangencial. Frações: F₁: >100, F₂: 50-100, F₃: 10-50, F₄: 5-10, F₅: 1-5e F₆: <1 kDa.

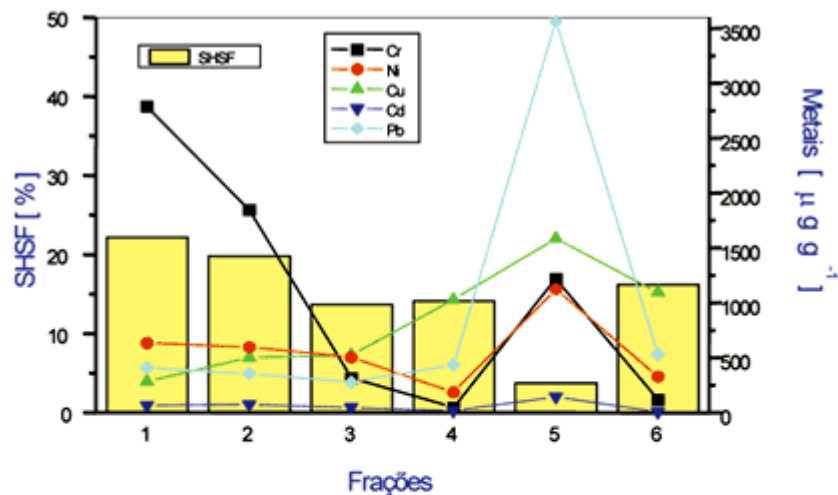


Figura 4 – Distribuição de frações de substâncias húmica extraídas de sedimentos de fundo (SHSF) em função do tamanho molecular e concentrações de espécies metálicas originalmente complexadas. Condições: 10,0 mL SHSF 1,0 mg mL⁻¹ do reservatório de captação de água superficial Anhumas; pH 6,0; fracionamento utilizando o sistema de ultrafiltração seqüencial com múltiplos estágios e fluxo tangencial. Frações: F₁: >100, F₂: 50-100, F₃: 10-50, F₄: 5-10, F₅: 1-5e F₆: <1 kDa.

As propriedades físico-químicas de sedimentos suspensos e de fundo em mananciais de águas naturais são dependentes da matéria orgânica associada a eles. Geralmente, sedimentos são originários de erosão e têm o material húmico derivado de solos como o maior constituinte da matéria orgânica. Além da matéria orgânica alóctona dos sedimentos (formada em locais diferentes de onde o sedimento se encontra), a matéria orgânica autóctona (originária no próprio corpo d'água) também pode estar presente. Entretanto, ainda não foi possível isolar e caracterizar matéria orgânica autóctona, exceto em poucos lagos da região Antártida onde a matéria orgânica alóctona ainda está praticamente ausente²².

As [Figuras 2-4](#) mostram as distribuições de massa nas diferentes frações de substâncias húmicas extraídas de amostras de sedimento de superfície (SHSS), sedimento interface/água (SHSI) e sedimento de fundo (SHSF). As três amostras apresentam 42-48 % das SH nas frações com maiores tamanhos moleculares (F_1 e F_2), 29-31 % nas frações intermediárias (F_3 e F_4) e 13-20 % nas frações com menores tamanhos moleculares (F_5 e F_6).

Aster *et al.*⁴ fracionaram amostra coletada em pântano contendo alto teor de matéria orgânica (70 mg L⁻¹ de carbono orgânico dissolvido - COD) e extraída com XAD 8. Esses autores também encontraram maior concentração de SHA em frações com maiores tamanhos moleculares ou seja, F_1 (> 100 kDa) e F_2 (50-100 kDa) e menor concentração de SHA na fração de tamanho molecular médio, F_4 (5 - 10 kDa). De maneira análoga, nas amostras de sedimentos coletadas nas três profundidades, ficou caracterizada menor concentração de SH na fração F_5 (1-5 kDa).

Distribuição de espécies metal-substâncias húmicas em função do tamanho molecular

O estudo da distribuição de metais em águas naturais possibilita um melhor entendimento dos fenômenos de transporte, acumulação e biodisponibilidade das várias espécies metálicas no ambiente aquático. Além da determinação das concentrações de SH nas frações com diferentes tamanhos moleculares, o fracionamento das amostras possibilita, também, avaliar a distribuição de espécies metal-substâncias húmicas (M-SH) inertes em meio ácido, e ainda retidas nas SHA após a extração com resina XAD 8 de amostras de água acidificadas a pH 2,0. Nesse trabalho optou-se por estudar a distribuição de Cr, Ni, Cu, Cd e Pb pois, estes elementos têm características reconhecidamente relevantes quando se trata de impactos ambientais causados por excessivo aporte de metais pesados em recursos hídricos.

Exceto os íons Pb(II) e Cu(II) os quais apresentaram concentrações relativamente mais altas nas frações F_2 e F_4 , respectivamente, de maneira geral a [Figura 1](#) mostra para a SHA os demais metais com distribuições similares nas cinco frações com tamanhos moleculares maiores e médios (F_1 a F_5). Após o fracionamento, um volume de água igual ao da amostra é bombeado para limpeza do sistema de ultrafiltração seqüencial. Como essa água de lavagem geralmente contém um pouco de SH, ela é recolhida junto com a fração F_6 . Assim, íons metálicos como Ni(II), Cu(II) e Pb(II) dissociados das frações de SHA com tamanhos moleculares maiores, podem ter acumulado na fração F_6 pelo transporte através das membranas do sistema ultrafiltração. Então, pode-se inferir

que as espécies metálicas M-SH, remanescentes nas demais frações (F_1 a F_5) de SHA, formam complexos com estabilidade relativamente alta⁴. Íons trivalentes como Al(III), Fe(III) e Cr(III) formam espécies de labilidades relativamente baixas quando complexados com substâncias húmicas aquáticas⁵, justificando a distribuição uniforme do íon Cr(III) nas seis frações de F_1 a F_6 . Cádmio apresentou concentrações relativamente baixas em todas as frações de SHA e SH extraídas de sedimentos ([Figuras 1 a 4](#)).

Nas amostras de sedimentos coletados nas profundidades SHSS, SHSI e SHSF ([Figuras 2, 3 e 4](#)) de modo geral, os íons metálicos apresentaram distribuições um pouco similares dentre as respectivas frações F_1 a F_6 . Exceções para Ni(II) e Pb(II) em sedimento de superfície ([Figura 2](#)) com concentrações relativamente maiores nas frações F_2 e F_4 , respectivamente. Também, em sedimentos de fundo ([Figura 4](#)) as concentrações mais elevadas do íon Cr(III) estão nas frações de maior tamanho molecular F_1 e F_2 . Outra particularidade da amostra SHSF é que, embora F_5 (1-5 kDa) tenha sido a fração com menor massa de substâncias húmicas, com exceção de Cr(III), nessa fração foram determinadas as maiores concentrações dos metais, inclusive cádmio. Isto indica que a complexação não depende da massa de SH e sim dos sítios disponíveis para complexar metais.

Conclusões

De modo geral os sedimentos do reservatório Anhumas podem ser considerados ricos em matéria orgânica (MO), pois embora o seu teor no perfil estudado diminua com a profundidade, a menor quantidade determinada foi 5,34 % para o sedimento coletado a 50 cm abaixo da interface sedimento / água. O fracionamento de amostras de substâncias húmicas aquáticas (SHA) caracterizou uma distribuição de massa relativamente uniforme dentre as frações de diferentes tamanhos moleculares, com valores maiores nas frações F_2 (20,8 %) e F_4 (23,8 %). Exceto para os íons Pb(II) e Cu(II) os quais apresentaram concentrações relativamente mais altas nas frações F_2 e F_4 , respectivamente, de maneira geral crômio, níquel, cádmio e chumbo têm distribuições similares nas cinco frações com tamanhos moleculares maiores e médios (F_1 a F_5).

Quanto às distribuições de massa nas diferentes frações de substâncias húmicas extraídas de amostras de sedimento de superfície (SHSS), sedimento interface/água (SHSI) e sedimento de fundo (SHSF), as três amostras apresentam 42-48 % da SH nas frações com maiores tamanhos moleculares (F_1 e F_2), 29-31 % nas frações intermediárias (F_3 e F_4) e 13-20 % nas frações com menores tamanhos moleculares (F_5 e F_6). De modo geral, os íons metálicos apresentaram distribuições similares dentre as respectivas frações F_1 a F_6 . Exceções para Pb(II) e Ni(II) em sedimento de superfície com concentrações relativamente menores nas frações F_2 e F_4 , respectivamente.

Este trabalho é parte de um projeto maior o qual estuda a distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas. Etapas futuras, determinando diferentes grupos funcionais nas frações de SH com diferentes tamanhos moleculares, resultarão na caracterização dos sítios de

complexação nos quais íons metálicos importantes do ponto de vista ambiental são preferencialmente complexados.

Agradecimentos: Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES por bolsas e suporte financeiro.

SANTOS, A., REZENDE, M.O.O., ROSA, A.H., ZARA, L.F., ROCHA, J.C. Distribution of Cr, Ni, Cu, Cd and Pb in different molecular size of humic fractions extracted from water and sediment samples collected at Anhumas reservoir. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.27, p. , 2002.

ABSTRACT: *In this work was studied the distribution of Cr, Ni, Cu, Cd and Pb in humic fractions with different molecular size. The HS were extracted from waters (AHS), surface sediments (HSSS), interface water sediment (HSIS) and bottom sediment (HSBS) collected in the Anhumas surface water collection reservoir, located in the district of Araraquara - São Paulo/State – Brazil. The humic substances were extracted by procedures recommended by International Humic Substances Society (IHSS). After purification by dialysis, the humic substances were fractionated using a multistage tangential flow ultrafiltration system. The fractionation patterns of HS characterized a mass distribution relatively uniform among the fractions with different molecular sizes, with larger values in the fractions F_2 (20,8%) and F_4 (23,8%). Except for the ions Pb(II) and Cu(II), which presented relatively higher concentrations in the fractions F_2 and F_4 , respectively. In general, chromium, nickel, cadmium and lead have similar distributions in the five fractions with larger and medium molecular sizes (F_1 to F_5). With relation to the mass distributions in the different humic substances fractions extracted from sediment samples collected at three depth, they presented 42-48% of HS in the fractions with larger molecular sizes (F_1 and F_2), 29-31% in the middle fractions (F_3 and F_4) and 13-20% in the fractions with smaller molecular sizes (F_5 and F_6). In general, the metallic ions presented distributions similar among the respective fractions F_1 to F_6 . Exceptions for Pb(II) and Ni(II) in surface sediment with concentrations relatively smaller in the fractions F_2 and F_4 respectively.*

KEYWORDS: *humic substances, fractionation, heavy metals*

Referências Bibliográficas

1 AIKEN, G.R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G.R.; McKNIGHT, M.D.; WERSHAW, R.L.; MacCARTHY, P. *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*. New York: John Wiley, 1985, p.363-385.

[[Links](#)]

2 AIZENSHTAT, Z.; BAEDECKER, M.J.; KAPLAN, I.R. Distribution and digenesis of organic

compounds in sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 37, p.1881-1898, 1973. [[Links](#)]

3 ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1995. p.1-6. [[Links](#)]

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

5 BURBA, P.; ROCHA, J.C.; SCHULTE, A. Cellulose TETPA: a chelating collector designed for multielement preconcentration in flow systems. *Fresenius. J. Anal. Chem.*, v.346, p.414-419, 1993. [[Links](#)]

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

7 CLAPP, C.E.; HAYES, M.H.B.; SWIFT, R.S. Isolation fractionation, functionalities, and concepts of structure of water: natural constituents and their influences on contaminant behavior. In: BECK, A.J.; JONES, K.C.; HAYNES, M.H.B.; MINGELGRIN, U. (Ed). *Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behavior*. Cambridge: Royal Chemistry Society, 1993. p.31-69. [[Links](#)]

8 JARDIM, W.F. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. *Ciênc. Hoje*, v.7, p.78-79, 1988. [[Links](#)]

9 LACERDA, D.L. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro. *Quím. Nova*, v.20, p.196-199, 1997. [[Links](#)]

10 LACERDA, D.L.; SALOMONS, W. *Mercury from gold and silver mining: a chemical time bomb?* Berlin: Springer, 1998. 146p. [[Links](#)]

11 PRADO, A.G.S.; SOUZA, S.M.; SILVA, W.T.L.; REZENDE, M.O.O. Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos. *Quím. Nova*, v. 22, p.894-896, 1999. [[Links](#)]

12 ROCHA, J. C.; SARGENTINI Jr, E.; TOSCANO, I. S. A.; ROSA, A.H.; BURBA, P. Multimethodical study on aquatic humic substances from Rio Negro (Amazonas State, Brazil) with emphasis on molecular-size classification of their metal content. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.9, p.51-56, 1999. [[Links](#)]

13 ROCHA, J.C.; TOSCANO, I.A.S.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate. *Talanta*, v. 44, p.69-74, 1997. [[Links](#)]

14 ROCHA, J.C.; TOSCANO, I.A.S.; CARDOSO, A.A. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-hyphan. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.8, p.239-243, 1997. [[Links](#)]

15 ROCHA, J.C.; ZARA, L.F.; ROSA, A. H.; SARGENTINI Jr., E.; BURBA, P. Substâncias

húmicas: sistema de fracionamento seqüencial por ultrafiltração com base no tamanho molecular. *Quím. Nova*, v.23, p.410-412, 2000. [[Links](#)]

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

17 SANTOS, A. *Distribuição de metais no reservatório de captação de água superficial Anhumas Américo Brasiliense-SP*. 1999. 147p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos. [[Links](#)]

18 SHKINEV, M.V.; FEDOROVA, O.M.; SPIVAKOV, B.Y.; MATTUSCH, J.; WENNRICH, R., LOHSE, M. Speciation of metals associated with natural water components by on-line membrane fractionation combined with inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometries. *Anal. Chim. Acta*, v.327, p.167-174, 1996. [[Links](#)]

19 STEVENSON, F.J. *Humus chemistry*. New York: Wiley & Sons, 1982. p.26-53. [[Links](#)]

20 SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L. *Methods of soil analysis: chemical methods*. Maddison: SSSA, 1996. p.1011-1069. [[Links](#)]

21 THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L. Preparative isolation of aquatic substances. *Environ. Sci. Techn.*, v.15, p.463-466, 1981. [[Links](#)]

22 WERSHAW, R.L. Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Techn.*, v.27, p.814-816, 1993. [[Links](#)]

23 ZHANG, Y.J.; BRYAN, N.D.; LIVENS, F.R.; JONES, M.N. Complexing of metal ions by humic substances. In: GAFFNEY, J.S.; MARLEY, N.A. *Humic and fulvic: isolation, structure and environmental role*. Washington: American Chemical Society, 1996, p.194-206 [[Links](#)]

Recebido em 15.01.2001.
Aceito em 27.03.2002.

* Instituto de Química de São Carlos – USP – 13561-140 – São Carlos – SP – Brasil..

** Instituto de Química – UNESP – 14801-970 – Araraquara – SP – Brasil.

*** Curso de Química – Universidade Católica de Brasília – 70605-000 – Brasília – DF – Brasil.