
Ácidos húmicos e fúlvicos em perfil sedimentar aquático e sua interação com metais tóxicos: Uma revisão da literatura

Humic and fulvic acids in aquatic sedimentary profile and their interaction with toxic metals: A literature review

Teidiane Santos Cardoso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6269-2079>

PPGCTA-Instituto Federal da Bahia, Universidade Federal do Sul da Bahia, Brasil

E-mail: teidianecardoso@gmail.com

Luciano da Silva Lima

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0326-1009>

Instituto Federal da Bahia, Brasil

lucianolima@ifba.edu.br

Michele da Silva Ferreira Bandeira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6507-7610>

PPGCTA-Instituto Federal da Bahia, Universidade Federal do Sul da Bahia, Brasil

E-mail: michele.silva@ifba.edu.br

André Burigo Leite

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6539-5117>

Instituto Federal da Bahia, Brasil

E-mail: andreburigo@ifba.edu.br

Marcus Luciano Souza de Ferreira Bandeira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9613-2854>

Instituto Federal da Bahia, Brasil

E-mail: marcusbandeira@ifba.edu.br

RESUMO

Numerosos casos de poluição no meio ambiente por metais tóxicos têm sido noticiado, despertando grande preocupação. Nessa perspectiva, os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) surgem como importantes atores por suas propriedades e capacidade de promover interação, estabilidade com metais tóxicos e consequente redução dos efeitos nocivos para compartimentos ambientais. Esta revisão objetivou apresentar a descrição de AH e AF e a relação com os metais e sedimentos. Os registros foram obtidos da *Web of Science* e *Scopus* pelo uso de palavras-chave. Análise bibliométrica e avaliação dos artigos científicos estabeleceram os principais resultados. Desta forma, ficou evidenciado que o AF é a fração mais reativa quando comparada ao AH, visto o quantitativo de grupamentos carboxílicos e fenólicos disponíveis para a complexação dos íons metálicos, dado que 100% dos artigos relataram a informação. Ainda a extração por via alcalina demonstrou maior eficiência nas extrações das substâncias (~80% de eficácia), enquanto as técnicas FTIR e UV-VIS são as mais utilizadas e eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais.

Palavras-chave: Meio ambiente; Poluição; Remediação; Metais tóxicos.

ABSTRACT

Numerous cases of environmental pollution by toxic metals have been reported, arousing great concern. In this perspective, humic acids (HA) and fulvic acids (FA) emerge as important players for their properties and ability to promote interaction, stability with toxic metals and consequent reduction of harmful effects to environmental compartments. This review aimed to present the description of HA and FA and the relationship with metals and sediments. The records were obtained from Web of Science and Scopus by the use of keywords. Bibliometric analysis and evaluation of the scientific articles established the main results. Thus, it was evident that the FA is the most reactive fraction when compared to the HA, given the amount of carboxylic and phenolic groups available for the complexation of metal ions, since 100% of the articles reported this information. Still the alkaline extraction showed higher efficiency in the extractions of the substances (~80% effectiveness), while the FTIR and UV-VIS techniques are the most used and efficient in the characterization of the main functional groups.

Keywords: Environment; Pollution; Remediation; Toxic metals.

INTRODUÇÃO

Há cerca de 200 anos as características e propriedades das substâncias húmicas (SH) nos solos vêm sendo estudadas. Porém, foi nos últimos 30 anos que o interesse aumentou, em razão do progresso da conscientização sobre a importância da qualidade da água para o consumo humano. As substâncias húmicas (SH) são formadas pela decomposição de biomoléculas de resíduos vegetais no ambiente (Santos e Paes, 2016; Asaoka et al., 2020).

Os processos bioquímicos envolvidos para a formação ainda não são bem entendidos, além de existir muitas dúvidas e pouco consenso sobre as estruturas desses compostos (Wnuk et al., 2020). Contudo, diversos trabalhos têm sido realizados para elucidar a procedência e origem de tais compostos (Fernandes, 2007; Loss et al., 2010; Primo et al., 2011; Santos e Paes, 2016; Tadini, 2017). Nesse contexto, estima-se que o principal processo de formação de SH é a oxidação de substratos hidrolisados monoméricos formando polímeros macromoleculares de coloração mais ou menos escura e elevada massa molar (Xiangyun et al., 2020). Este processo é genericamente denominado como humificação e pode ser influenciado por vários fatores externos (Tadini, 2017).

As SH são fracionadas segundo a solubilidade em meio aquoso, usualmente em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (Baldotto et al., 2013). Ressalta-se que os AH e AF são as frações mais importantes, pois são considerados os componentes reativos dominantes e os principais responsáveis pelos inúmeros processos físicos e químicos que ocorrem na matéria orgânica (MO) de solos e sedimentos (Muller, 2018).

As SH possuem massa molar aparente que varia de centenas a milhares de unidades de massa atômica e são bastante resistentes à degradação química e biológica (Wnuk et al., 2020). Yi et al. (2018), relata que as SH é o fator determinante no controle do comportamento geoquímico e do progresso dos metais tóxicos.

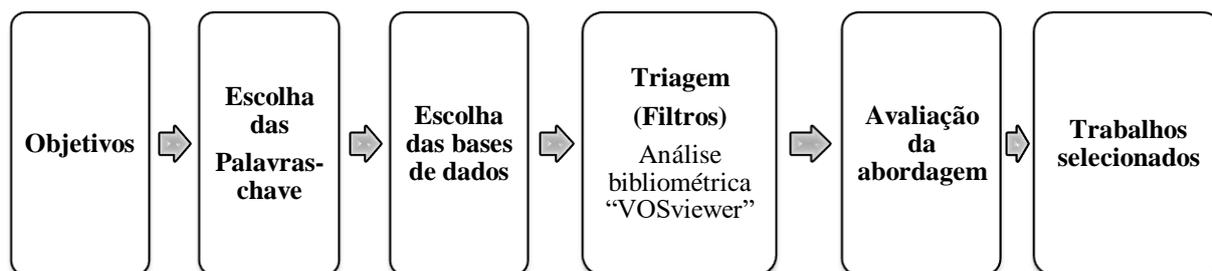
Os metais tóxicos são responsáveis inicialmente pela contaminação do solo em áreas cultiváveis e posteriormente podem ser transportados para corpos d'água, aumentando as concentrações em sedimentos (Ferreira et al., 2010; Latif et al., 2020; Liu et al., 2020). Nos sedimentos os metais tóxicos existem em várias formas químicas e podem apresentar diferentes comportamentos físicos e químicos em termos de interação, mobilidade, disponibilidade biológica e toxicidade potencial (MA et al., 2016). Dessa maneira, uma melhor compreensão das frações AH e AF podem ajudar o esclarecimento dos mecanismos responsáveis pela complexação, biodisponibilidade, mobilização e imobilização de espécies metálicas no sedimento (Primo et al., 2011; Baldotto, 2013; Bandeira, et al., 2019; Saeedi, et al., 2020; Tang et al., 2020).

Sendo assim, o presente estudo objetivou apresentar uma síntese do atual conhecimento na literatura sobre as propriedades estruturais, extração, fracionamento e caracterização dos AH e AF, bem como, a relação existente entre estes e os metais tóxicos em perfil sedimentar aquático que poderá subsidiar estudos futuros.

MÉTODO

O estudo foi realizado por meio de uma revisão integrativa da literatura pela coleta de dados a partir de fontes secundárias. Esta abordagem metodológica é considerada a mais ampla para revisões, permitindo a inclusão de estudos experimentais e não-experimentais para uma compreensão completa de determinado assunto (Souza et al., 2010). Para sua operacionalização foram consideradas as etapas representadas no fluxograma da Figura 1.

Figura 1. Fluxograma metodológico- etapas de uma revisão integrativa.



(Fonte: Elaborado pelos autores, 2020)

Com vistas ao adequado refinamento dos artigos foi estabelecido objetivos como critérios para sintetizar as informações e o entendimento sobre as propriedades estruturais, extração, fracionamento e caracterização das frações dominantes das SH (ácidos húmicos e fúlvicos), bem como, avaliação da relação existente com metais tóxicos em perfil sedimentar aquático.

A busca pelos artigos foram realizadas por tópicos (título, resumo) e pelas palavras-chave "*acids humic, acids fulvic, sediment and heavy metals*" nas bases de dados *Web of science*, *SciELO* e *Scopus*, considerando que são plataformas referenciais de citações científicas projetadas para apoiar pesquisas científicas e acadêmicas (Costa, 2020). Todos os termos foram usados na língua inglesa e para abranger maior número de publicações foi usado entre aspas e operador booleano *and* para a seleção somente dos artigos científicos com os termos específicos. Portanto, a escolha das palavras foram escolhidas por ser estes os termos mais comum em artigos da área de ciências do solo e sedimentos, além de representarem as frações mais reativas das SH e algumas das principais expressões em debates ambientais.

Posteriormente a busca dos artigos foram estabelecidos critérios de inclusão baseada em tipo e anos de publicação: a) artigos científicos publicados em português, inglês e espanhol; b) artigos na íntegra que retratasse a temática referente à revisão integrativa; c) artigos publicados e indexados nos referidos bancos de dados nos últimos cinco anos compreendido entre 2016 a 2020.

A fim de estabelecer as principais relações, os dados bibliométricos obtidos foram exportados para o *software* VOSviewer onde foram construídas redes bibliométricas. As redes bibliométricas construídas relacionaram as produções científicas por principais autores, citação, palavras-chave, países e anos de maiores publicações com a abordagem.

RESULTADOS

A primeira busca, considerando as palavras-chave pré-definidas e as bases, resultou em 95 documentos no total, sendo 54 artigos na *Web of Science*, 0 *SciELO* e 41 *Scopus*. Vale ressaltar que a busca não passou por nenhum filtro.

Bases de dados: *Web of Science*, *SciELO* e *Scopus*

Na tabela 1 são apresentados os dados da triagem da revisão integrativa de forma mais sucinta, evidenciando os procedimentos por etapa e as bases de dados utilizadas.

Tabela 1. Triagem da revisão integrativa

ETAPAS	TRIAGEM	Web of Science	SciELO	Scopus	Total
1	1° Busca (" <i>acids humic, acids fulvic, sediment and heavy metals</i> ")	54	0	41	95
2	2° Busca (A partir dos critérios) <i>Filtro I-</i> Anos da Publicação (2016 a 2020)	23	0	12	35
3	<i>Filtro II-</i> Tipo de publicação (somente artigos científicos)	22	0	12	34
4	Avaliação da abordagem (título, palavras-chave e resumo)	22	0	12	34
5	Artigos selecionados após avaliação (lidos na íntegra)	9	0	8	17
6	Artigos excluídos após leitura completa	2	0	2	4
Total de artigos selecionados e analisados		7	0	6	13

(Fonte: Elaborado pelos autores, 2020)

Após estabelecidos os critérios de triagem “ano” e “tipo de publicação” (Filtros I e II), uma nova busca foi realizada resultando em 34 artigos, sendo 22 disponíveis pela *Web of Science*, 0 pela *SciELO* e 12 pela *Scopus*, o que representou 35,78% do total de documentos disponíveis. Posteriormente a avaliação do título, palavras-chave e resumo dos artigos, 17 artigos foram excluídos por estarem duplicados nas bases de dados e/ou não abordaram a relação direta entre os termos pesquisados. Após leitura na íntegra, 4 artigos foram excluídos por não avaliarem as propriedades e características dos AH e AF.

A amostragem final foi constituída pela seleção e análise de treze artigos científicos (Tabela 2), representando 13,68% do total de documentos disponíveis anterior aos filtros estabelecidos na primeira e 38,23% da segunda busca. Quatro publicações descreveram diretamente o AH, quatro os AF e seis os dois (AH e AF). O ano 2019 foi o destaque, visto que teve a maior quantidade de artigos publicados na área do conhecimento.

Tabela 2. Artigos selecionados segundo as bases de dados Web of Science e Scopus

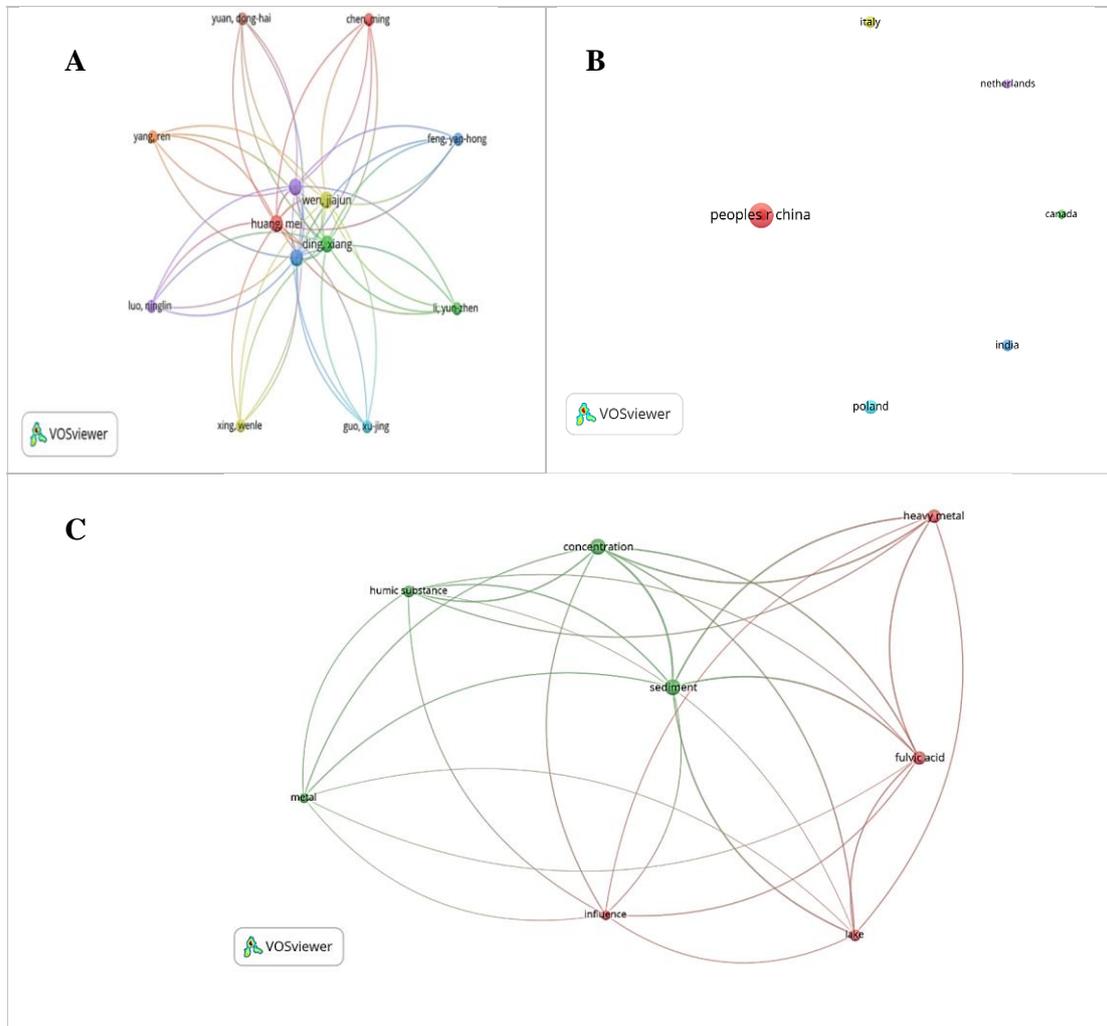
	TÍTULO DO ARTIGO	AUTORES	ANO DE PUBLICAÇÃO
WEB OF SCIENCE			
1	A influência da quantidade e qualidade da matéria orgânica do sedimento na potencial mobilidade e toxicidade de oligoelementos no sedimento de fundo.	Baran et al.,	2019
2	Investigação in situ da relação intrínseca entre o comportamento de protonação e as características de AH em sedimentos.	Huang et al.,	2019
3	Características e interações de metais pesados com ácido húmico em solo de área de mineração de ouro a montante de uma fonte metropolitana de água potável.	Ding et al.,	2019
4	O papel dos principais grupos funcionais: evidências múltiplas dos experimentos de ligação de metais pesados em ácidos fúlvicos naturais extraídos de sedimentos de lagos.	Li et al.,	2018
5	Características do arsênio em substâncias húmicas extraídas de sedimentos orgânicos naturais.	Hara et al.,	2018
6	O conteúdo e a composição da matéria orgânica nos sedimentos de fundo do reservatório Rybnik - estudos preliminares.	Baran et al.,	2018
7	Partição de tamanho e comportamento de mistura de metais traço e matéria orgânica dissolvida em um estuário do sul da China.	Wang et al.,	2017
SCOPUS			
8	Mecanismo de ligação entre ácido fúlvico e metais pesados: interpretação integrada de experimentos de ligação, caracterizações de fração e modelos.	Zhang et al.,	2020
9	Substâncias húmicas do composto de lixo verde: Um agente de lavagem eficaz para a remoção de metais pesados (cd, ni) de sedimentos contaminados.	Zhang et al.,	2019
10	Substâncias húmicas dissolvidas fornecidas como potencializadores de adsorção de cu, cd e pb por dois sedimentos de mangue diferentes.	Pittarello et al.,	2019
11	Quando os solos se transformam em sedimentos: armazenamento em grande escala de solos em areias e lagos e o impacto da cinética de redução nos metais pesados e liberação de arsênio para as águas subterrâneas.	Vink et al.,	2017
12	Características de ligação do Pb ²⁺ ao ácido fúlvico natural extraído dos sedimentos no lago wuliangshuai, planalto interno da Mongólia, P. R. China	Wang et al.,	2016
13	Estudo comparativo de substâncias húmicas sedimentares isoladas de ambientes marinhos costeiros contrastantes por análise química e espectroscópica.	Zhang et al.,	2016

(Fonte: Elaborado pelos autores, 2020)

Análise bibliométrica: VOSviewer

Os resultados mostrados na Análise bibliométrica realizado com os trinta e quatro (34) artigos científicos da segunda busca criaram uma análise descritiva e temporal, contextualizando a produção científica (publicações e citações), os principais trabalhos na área, autores, países mais relevantes e palavras-chave, pelos *rankings* e mapas de cocitação (Figura 2).

Figura 2. Análise dos principais autores (A), países (B) e palavras-chave (C)



DISCUSSÃO

No estudo foi observado que tanto para a Web of Science e a Scopus, na condição autor em relação à citação, os autores que mais se destacam com publicações nessa área são: Wen, Huang, Jiajun, Ding e Xiang. Isto é, são os autores cujos trabalhos são tipicamente referenciados conjuntamente ao mesmo domínio, denotando proximidade entre os temas por eles abordados. Todos podem ser localizados no centro da Figura 2A, interligados entre si e com os demais autores, indicando uma forte relação de citação entre eles. Portanto, os autores em destaque representam os principais, dado que todos os outros autores estão conectados a eles, apontando qualidade e números significativos de publicações. Ainda na figura, a rede de cocitação gerou 5 clusters distintos centralizados que são representados pelas cores verde, vermelho, amarelo, azul e roxo.

No tocante aos países, a China apresentou o número maior de publicações de objeto do tema (Figura 2B), representando aproximadamente 50% dos artigos levantados. Ou seja, é o país com o maior quantitativo de artigos com a abordagem AH e AF, seguido da Polônia, Itália e Índia. Neste quesito, o Brasil foi inexpressivo, visto que o país não foi registrado no mapa da análise.

Na avaliação da ocorrência de palavras-chave na análise bibliométrica, verificou-se que as principais foram: sedimentos, metais tóxicos, ácidos fúlvicos, concentração e substâncias húmicas. Isso já era de se esperar, posto que são os principais termos utilizados e citados em artigos da área. Além disso, estes termos representam três das quatro palavras-chave apresentadas neste estudo. A Figura 2C representa os maiores *clusters* entre as palavras-chave, destacando a importância para a área, corroborando assim para os critérios de confiabilidade e validade utilizados neste estudo.

Ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)

Propriedades gerais e aspectos estruturais

Os AH e AF são compostos originados a partir da extração e fracionamento das SH (Zhang et al., 2016; Vink et al., 2017; Li et al., 2018; Zhang et al., 2020). Esse conceito é muito comum na literatura, sendo relatado na maioria dos artigos.

Segundo Huang et al. (2016), os AH são definidos como a fração das SH solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido diluído. E, Ding et al. (2019),

complementam que o AH é composto por macromoléculas de massa molecular relativamente elevada e apresenta uma coloração escura. Os autores relatam que a composição química, massa molecular aparente, grupo funcional oxigenado, estrutura alifática e estrutura aromática desses compostos de diferentes regiões podem ocorrer variação.

Com relação aos AF, Zhang et al. (2020) definem como sendo a fração das SH solúvel em qualquer intervalo de pH. Ou seja, a faixa entre 0 a 14, portanto, solúvel tanto em meio alcalino ou meio ácido. Ainda segundo os autores, os AF são constituídos por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos e são mais reativos do que as demais frações fruto da presença dos inúmeros grupamentos carboxílicos e fenólicos.

Wang et al. (2017) também definem os AF. Os autores, descrevem como as frações de baixa massa molecular e forte fluidez, quando comparados aos AH. Podem aderir ou se fundir com minerais em sua estrutura molecular, uma vez que apresentam alta atividade biológica e capacidade redox.

Conforme os autores, Wang et al. (2016), os AF possuem grupos funcionais contendo oxigênio ativo (fenólico, alcoólico-OH, ac. carboxílico, etc.) em maior extensão e grupos amino e sulfidril em menor. Li et al. (2018) complementam que a fração de AF desempenha papéis importantes na remoção de metais pesados e consequente recuperação de recursos, visto que estão amplamente distribuídos em água, solos e sedimentos e são componentes das SH com funções mais ativas.

É importante salientar que essas definições e propriedades dos AH e AF são de total consenso na literatura, visto que são informações repetidas observado ao longo da leitura dos 13 artigos selecionados (Zhang et al., 2016; Wang et al., 2016; Wang et al., 2017; Vink et al., 2017; Li et al., 2018; Hara et al., 2018; Baran et al., 2018; Baran et al., 2019; Huang et al., 2019; Ding et al., 2019; Zhang et al., 2019; Pittarello et al., 2019; Zhang et al., 2020).

Em relação a massa molecular, os AH são relativamente maiores do que AF, tendendo a ter mais aromáticos e menos ácidos carboxílicos na sua composição por possuírem possivelmente maior conteúdo de compostos tipo polissacarídeos (Huang et al. 2019). As composições médias de unidades básicas de AH e AF são respectivamente $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S_2$ e $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$. Desta forma, apresenta maior teor de carbono, menor teor de oxigênio e teor similar de hidrogênio (Vink et al., 2017).

Tanto AH e AF reagem com metais tóxicos em função da presença de grupos funcionais que contêm o oxigênio. No entanto o AF é evidenciados no decorrer de trabalhos Wang et al., 2016; Li et al., 2018; Zhang., et al 2020 como a fração mais reativa, uma vez que apresentam mais grupos funcionais responsáveis pela complexação com metais tóxicos.

Extração e fracionamento

Em relação à extração e fracionamento, 100% dos artigos reportam o fracionamento de SH em função da solubilidade de componentes como o AH, AF e humina. A Tabela 3 aborda alguns procedimentos de extração adotados para as espécies.

Baran et al. (2018), destaca que um dos métodos mais utilizados consiste de tratamento inicial com ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol L⁻¹, seguido pela extração com hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH)/cloreto de potássio (KCl) 0,1 mol L⁻¹. Ding et al. (2019) e Huang et al. (2019) reforçam a informação. Os autores revelam que a separação das frações pode ser feita por meio da ionização com extratores alcalinos. Os autores evidenciam que soluções como hidróxido de sódio/potássio aquoso e pirofosfato de sódio têm sido amplamente utilizadas como extratores.

Na Tabela 3 é possível observar que o método de extração alcalina a partir da solução de hidróxido de sódio apresentou-se como mais utilizado nas abordagens experimentais dado que esse método apresenta maior capacidade de extração (~80% de eficácia), maior facilidade de retirada (purificação) do extrator e baixo custo, além de não demandar cuidados especiais no laboratório. É importante frisar que esse método é recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SISH) e tem sido amplamente utilizado (Zhang et al., 2016; Wang et al., 2016; Wang et al., 2017; Vink et al., 2017; Li et al., 2018; Hara et al., 2018).

Foi possível observar ainda que o tipo de amostra predominante nas análises foi o sedimento, onde após coletado é armazenado, tratado e conduzido ao processo de extração para obtenção da matéria orgânica, SH e conseqüente, as frações AH e AF. Salienta-se que a quantidade de amostras coletadas variaram de 0,5 kg a 1,5 kg obedecendo um parâmetro de 0 a 20 cm de profundidade.

Tabela 3. Procedimento de extração/fracionamento adotado pelos autores selecionados

Autores	Local de Estudo	Extração/Fracionamento	Extrator	Amostra
Baran et al. (2019)	Sedimentos do reservatório Rybnik, Polônia.	Extração realizada a partir de solução de pirofosfato de sódio e uma base sódica;	0,1 mol dm ⁻³ de Na ₄ P ₂ O ₇ e 0,1 mol dm ⁻³ de NaOH	Sedimentos (0-15 cm)
Huang et al. (2019)	Sedimentos no Lago Dongting, China.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela sociedade Internacional de substâncias húmicas (SISH).	HCl 0,1 mol L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol L ⁻¹	Sedimentos (0-20 cm)
Ding et al. (2019)	Solo da área do reservatório de Miyun, Pequim.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	HCl 0,1 M seguido de NaOH 0,1 M (sob gás N ₂);	Solos (0-20 cm)
Li et al. (2018)	Sedimentos do Lago WLSH, Bayan Nur, Mongólia Interior da China.	Extração adaptada (SISH).	NaOH 0,1 mol L ⁻¹ (sob gás N ₂);	Sedimentos (0-20 cm)
Hara et al. (2018)	Sedimento orgânico das regiões aluviais marinhas e terrestres na prefeitura de Hokkaido, Japão.	Extração com base em Kondo (1979) e Sociedade Japonesa de Substâncias Húmicas (2007).	HCl 0,1 mol / L; NaOH 0,1 mol L ⁻¹	Sedimentos (0-15 cm)
Baran et al. (2018)	Sedimentos do fundo do reservatório Rybnik, Silésia, Polônia.	Extração realizada a partir de solução de pirofosfato de sódio e uma base sódica;	0,1 mol dm ⁻³ de Na ₄ P ₂ O ₇ e 0,1 mol dm ⁻³ de NaOH	Sedimentos (0-15 cm)
Wang et al. (2017)	Estuário do rio Jiulong, costa sudeste da China.	_____	_____	Água
Zhang et al. (2020)	Sedimento do Lago Wuliangsuhai (WLSH), China.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	0 L de HCl 0,1 mol L ⁻¹ ; 10 L de NaOH 0,1 mol/L	Sedimentos (0-20 cm)
Zhang et al. (2019)	Compostagem; Remoção de Cd e Ni de sedimentos contaminados.	Extração de SH; metodologia de Jouraiphy et al.2005	NaOH 0,1 M (40 mL)	Sedimentos seco;
Pittarello et al. (2019)	Sedimentos florestais de mangue; Rios Benevente (RB) e baía de Vitória (MO).	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	HCl 0,1 mol L ⁻¹ ; NaOH 0,1 mol/L	Sedimentos (0-10 cm)
Vink et al. (2017)	Solos contaminados por metais pesados.	Procedimento analítico em lote aplicado para identificar e quantificar as frações reativas de matéria orgânica dissolvida.	HCl 6 M, KOH 0,1 M	Solos
Wang et al. (2016)	Sedimento natural do Lago Wuliangsuhai, China.	AF extraído com NaOH 0,1 mol, seguido da acidificação com HCl 6 mol L ⁻¹ (SISH).	NaOH 0,1 mol L ⁻¹ ; HCl 6 mol / L	Sedimentos (0-20 cm)
Zhang et al. (2016)	Sedimentos isolados de ambientes marinhos costeiros contrastantes.	Extração realizada de acordo com o método proposto pela SISH.	HCl 0,1 M; NaOH 0,1 M (sob gás N ₂)	Sedimentos (0-20 cm)

(Fonte: Elaborado pelos autores, 2020)

Caracterização por técnicas espectroscópicas

Conforme observado por Segundo Zhang et al. (2020), diferentes técnicas têm sido usadas como ferramenta para a caracterização de frações húmicas de solos e

sedimentos. Entretanto, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS), a ressonância magnética nuclear (RMN), a cromatografia gasosa (CG) e a espectrometria de massa (MS) destacam-se como as técnicas mais utilizadas. No entanto, muitas dessas técnicas não são tão facilmente acessíveis, por serem complexas e requererem equipamentos de alto custo de aquisição e manutenção. O que pode limitar o desenvolvimento dessa abordagem na caracterização, principalmente em alguns dos países de menor investimento (Figura 2B).

Nessa perspectiva, a FTIR e UV-VIS surgem como as técnicas espectroscópicas mais citadas e utilizadas. Aproximadamente 60% dos autores, a exemplo de Wang et al. 2016; Li et al. 2018; Baran et al. 2019; Zhang et al. 2020 as utilizaram associadas a outras abordagens metodológicas para avaliação das propriedades e composição química estrutural dos AH e AF. Essas técnicas possuem caráter qualitativo e são muito eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais.

Em estudo realizado por Baran et al. (2019), a utilização da FTIR foi feita para conhecer e determinar a estrutura e composição dos AH e AF. Segundo os autores quando comparada a outras técnicas espectroscópicas, a FTIR forneceu maiores quantidades de informações pelas definições das bandas de absorção. Sendo, portanto, possível acessar a funcionalidade das frações AH e AF, especialmente de grupos oxigenados, proteínas, polissacarídeos e proporção de grupos aromáticos/alifáticos e hidrofílicos/hidrofóbicos.

A fim de compreender o comportamento das SH e seus constituintes, Wang et al. (2016), extraiu e caracterizou por FTIR nove frações de AF. Conforme o estudo, as intensidades dos picos na região de 3500-3100, 1730-1710 e 1650-1600 cm^{-1} são característicos dos AF. Ainda, eles demonstraram que as intensidades dos picos reduziram nas frações, indicando que havia menos grupos fenólicos, carboxílicos e aromáticos. Do mesmo modo, Zhang et al. (2020) em sua investigação, também comprovou por meio da análise por FTIR a presença de grupos funcionais específicos para AF. O autor relata a presença de picos na região de 3447 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} geralmente associados a grupos $-\text{OH}$ e $-\text{COOH}$, além de picos na região de 1120, 1035 e 610 cm^{-1} que representaram substâncias semelhantes ao álcool, aos polissacarídeos e a grupos funcionais portadores de nitrogênio.

Já Wang et al. (2016), avaliou a formação do complexo AF-Pb (ácido fúlvico-chumbo) em espectros de FTIR, reforçando que existem vários picos específicos na região da impressão digital que justifique este complexo.

No que se refere a espectroscopia do UV-VIS, Zhang et al. (2019), relataram que a técnica construiu o caminho para as outras técnicas espectroscópicas, contudo, atualmente raramente ela é usada como o principal método na análise estrutural de AH e AF. Isso porque os espectros UV-VIS dessas substâncias, apresentam pouca definição e a absorção decresce linearmente com o aumento do comprimento de onda fornecendo pouca informação estrutural.

Adicionalmente, Li et al. (2018), destacaram que a UV- VIS como uma técnica de fácil manuseio, rapidez e baixo custo operacional, mas, possui baixos limites de detecção para frações húmicas. Os autores relatam ainda que o maior interesse na espectroscopia de UV-VIS reside em análises qualitativas e no uso da técnica, pode ser realizado juntamente com outras abordagens metodológicas, tais como, análise de elemento, titulação de grupos funcionais e teor de acidez total.

Interação com metais tóxicos

A capacidade de interação com metais tóxicos talvez seja a propriedade mais importante dos AH e AF em relação aos solos, sedimentos e águas. 100% dos artigos abordaram essa propriedade a principal informação de base (Zhang et al., 2016; Li et al., 2018; Ding et al., 2019; Zhang et al., 2020).

A partir da avaliação dos artigos, constatou-se que grande parte estabelece alguma relação entre AH e/ou AF e metais tóxicos, demonstrando a existência de consenso entre os termos. Todavia, cabe ressaltar a complexidade da sequência metodológica retratada pelos autores, uma vez que vários procedimentos físicos, químicos e analíticos foram descritos e determinados para fim de comprovação da relação (AH/AF e metais pesados).

Segundo Baran et al. (2018), as interações podem acontecer pela adsorção, reações de troca catiônica e por complexação. As reações de complexação são as mais importantes, pois afetam profundamente como esses metais se apresentam, modificando a sua solubilidade, carga e potencial redox. Já o Li et al. (2018), reportam que os AH e AF possuem uma grande afinidade pelos cátions de metais. De maneira que os extraem da coluna de água por meio de processos como, quelação de íons metálicos, reações de

troca catiônica e formação de complexos com outros constituintes inorgânicos, como óxidos metálicos e argila.

Para Baran et al. (2019) o pH é um fator que influencia nas interações entre essas substâncias (AH e AF) e os íons metálicos, pois em pH baixo os íons metálicos são solúveis, estando na forma $M^+_{(aq)}$, sendo os AH não solúveis e os AF solúveis. A temperatura do ambiente também é uma variável a ser considerada, uma vez que afeta os processos de interação AH/AF-Metal.

Zhang et al. (2020) comprovou a estabilidade dos íons metálicos cobre, chumbo e cádmio para o AF. Observou-se que grupos funcionais portadores de oxigênio e a massa molecular foram fatores dominantes para a ligação de AF- íons metais. Os resultados de caracterização pré e pós-adsorção indicaram que os grupos fenólicos dos AF tiveram uma maior contribuição para se ligar com Pb^{2+} do que com Cd^{2+} e Cu^{2+} (Zhang et al. 2020).

De forma complementar, Li et al. (2018) descreve que os AF apresentam os principais grupos funcionais para a ligação de metais pesados durante o processo de adsorção. Os grupos fenólicos, carboxila e contendo nitrogênio são os principais que fornecem sítios de ligação para os metais pesados, sendo a atração eletrostática o mecanismo chave durante o processo de adsorção.

Outro fator importante é descrito por Pittarello et al. (2019), onde avaliam a interação de SH extraídas de sedimentos de manguezais com teores de ferro, argila e carbono orgânico significativamente diferente, na presença de concentrações de cádmio (Cd), cobre (Cu) e chumbo (Pb) de até 1000 mg L^{-1} . Conforme os resultados experimentais as amostras apresentaram comportamentos diferentes em termos de dinâmica de adsorção e afinidade iônica para sítios ativos no sedimento. É importante frisar que as informações apresentadas aqui são de total consenso na literatura, conferindo a este estudo um caráter singular.

CONCLUSÃO

Muitos são os trabalhos de pesquisa que buscam melhorar a seletividade e a sensibilidade de métodos para a determinação dos AH e AF. No entanto, devido à heterogeneidade desses compostos, não foi vislumbrado indícios de uma abordagem analítica padronizada que forneçam dados precisos e observa-se que pesquisas em vários países têm sido feitas buscando este objetivo.

A partir da análise dos artigos, evidenciou-se que as frações de AF, quando comparadas aos AH, apresentaram maiores quantidades de grupos carboxílicos e fenólicos, o que os tornou mais importantes na reação de complexação com metais pesados. De forma complementar, o método por extração alcalina demonstrou-se o melhor nas abordagens experimentais de obtenção de AH e AF (~80% de eficácia). O que já era previsível, visto que esse método é proposto pela SISH e amplamente utilizado pelos pesquisadores.

No que se refere às técnicas espectroscópicas, a FTIR e UV-VIS se mostraram mais eficientes na caracterização dos principais grupos funcionais. Aproximadamente 60% dos artigos utilizaram essas técnicas associadas a outras abordagens metodológicas para avaliação das propriedades e composição química estrutural dos AH e AF.

AGRADECIMENTOS

Ao IFBA-PRPGI (Editais 011/2021 e 015/2021) pelo suporte e apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ASAOKA, Satoshi. et al. Organic matter degradation characteristics of coastal marine sediments collected from the seto inland sea, japan. **Marine Chemistry**, Japão, v. 225, n. 20, p. 1-7, 2020.
- BALDOTTO, Marihus. et al. Frações da matéria orgânica e propriedades redox de substâncias húmicas em sedimentos de oceanos profundos. **Química Nova**, vol.36, n.9, p.1288-1295, 2013.
- BANDEIRA, Michele. et al. Impactos ambientais de rios com nascentes em unidade de conservação: avaliação preliminar dos rios mutari e jardim, Santa Cruz Cabralia, Bahia. **Revista gestão sustentabilidade ambiental**, Florianópolis, v. 8, n.3, p. 389-417, 2019.
- BARAN, Agnieszka. et al. The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. **Environmental geochemistry and health**, v. 41, n.6, p. 2893-2910, 2019.
- BARAN, Agnieszka. et al. The content and composition of organic matter in bottom sediments of the Rybnik reservoir - preliminary studies. **Geology geophysics and environment**, v.44, n.3, p. 309-317, 2018.
- DING, Huaijian. et al. Characteristics and interactions of heavy metals with humic acid in gold mining area soil at a upstream of a metropolitan drinking water source. **Journal of geochemical exploration**, v.200, n.19, p. 266-275, 2019.
- FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas, solos e turfás**. Tese (Doutorado em Química analítica)- Universidade federal de santa

catarina. 149p, 2007.

FERREIRA, A; HORTA, M; CUNHA, C. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v.10, n.2, p. 229-241, 2010.

HARA, Junko. et al. Characteristics of arsenic in humic substances extracted from natural organic sediments. **Environmental science and pollution research**, v. 25, n.16, p. 15680-15691, 2018.

HUANG, Mei. et al. In situ investigation of intrinsic relationship between protonation behavior and HA characteristics in sediments. **Science of the total environment**, v. 683, n.15, p. 258-266, 2019.

LATIF, Abdul. et al. Remediation of heavy metals polluted environment using fe-based nanoparticles: Mechanisms, influencing factors, and environmental implications. **Environmental Pollution**, v. 264, n.20, p. 1-15, 2020.

LI, Hao. et al. The role of major functional groups: Multi-evidence from the binding experiments of heavy metals on natural fulvic acids extracted from lake sediments. **Ecotoxicology and environmental safety**, v.162, n.18, p. 514-520, 2018.

MA, Xiaoling. et al. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the yellow river using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. **Chemosphere**, v.144, n.16, p. 264-272, 2016.

MULLER, François. Exploring the potential role of terrestrially derived humic substances in the marine biogeochemistry of iron. **Frontiers in Earth Science**, v.159, n.6, p. 1-20, 2018.

PITTARELLO, Marco. Dissolved humic substances supplied as potential enhancers of cu, cd, and pb adsorption by two different mangrove sediments. **Journal of Soils and Sediments**, v.19, n.3, p. 1554-1565, 2018.

PRIMO, C.; MENEZES, C.; SILVA, O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia plena**, v. 7, n. 5, p. 1-13, 2011.

SAEEDI, M, et al. Effect of Co-existing Heavy Metals and Natural Organic Matter on Sorption/Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil: A Review. **Pollution**, v. 6, n.1, p. 1-24, 2020.

SANTOS, T.; PAES, L. Substâncias húmicas: um breve relato sobre sua importância e suas interações. **Revista Educação pública**, v.16, n.13, p. 1-6, 2016.

SOUZA, M; SILVA, M; CARVALHO, R. Revisão integrativa: o que é e como fazer. **Einstein (São Paulo)**, v. 8, n.1, p. 102-106, 2010.

TADINI, A. M. **Gêneses De Espodosolos Amazônicos: Um Estudo Sobre a Estrutura e a Mobilidade da Matéria Orgânica**. Tese (doutorado em Química analítica e inorgânicas) - Universidade de São Paulo/Universidade de Toulon. São Carlos / Toulon, 167p, 2017.

- TANG, Wenzhong. et al. Evaluating heavy metal contamination of riverine sediment cores in different land-use areas. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v.14, n.6, p. 1-11, 2020.
- VINK, Jos PM. et al. When soils become sediments: Large-scale storage of soils in sandpits and lakes and the impact of reduction kinetics on heavy metals and arsenic release to groundwater. **Environmental Pollution**, v. 227, n.17, p. 146-156, 2017.
- WANG, Wenhao. et al. Size partitioning and mixing behavior of trace metals and dissolved organic matter in a South China estuary. **Science of the total environment**, v. 603 a 604, n .17, p. 434-444, 2017.
- WANG, Jinghua. et al. Binding characteristics of Pb^{2+} to natural fulvic acid extracted from the sediments in lake wuliangshuai, inner mongolia plateau, P. R. china. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 9, p. 1-11, 2016.
- WNUK, E. et al. The effects of humic substances on DNA isolation from soils. **PeerJ**, v. 8, n. 9378, p. 1-15, 2020.
- XIANGYUN, S. et al. Stable isotopes reveal the formation diversity of humic substances derived from different cotton straw-based materials. **Science of the total environment**, v. 740, n. 20, p. 1-8, 2020.
- YI, Ceng. et al. Co-sorption of natural organic matter and metal ions on minerals. **Journal of Agro-Environment Science**, China, v. 37, n.8, p. 1574-1583, 2018.
- ZHANG, Zhenrui. et al. Binding mechanism between fulvic acid and heavy metals: Integrated interpretation of binding experiments, fraction characterizations, and models. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 4, p. 1-12, 2020.
- ZHANG, Siyu. et al. Humic substances from green waste compost: An effective washing agent for heavy metal (cd, ni) removal from contaminated sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, n.19, p. 210-218, 2019.
- ZHANG, Yaoling. et al. Comparison study of sedimentary humic substances isolated from contrasting coastal marine environments by chemical and spectroscopic analysis. **Environmental Earth Sciences**, v.75, n. 5, p. 1-14, 2016.