

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 07/06/2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Isabela Carreira Constantino

Caracterização da matéria orgânica de rios da Amazônia:

Black Carbon, substâncias húmicas e labilidade

São José do Rio Preto
2019

Isabela Carreira Constantino

Caracterização da matéria orgânica de rios da Amazônia:

Black Carbon, substâncias húmicas e labilidade

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 15/22954-1 e
18/15733-7
CAPES

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti
Co-orientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

São José do Rio Preto
2019

C758c

Constantino, Isabela Carreira

Caracterização da matéria orgânica de rios da Amazônia : black carbon, substâncias húmicas e labilidade / Isabela Carreira Constantino. -- São José do Rio Preto, 2019

115 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Márcia Cristina Bisinoti

Coorientador: Altair Benedito Moreira

1. química ambiental. 2. rios. 3. qualidade da água. 4. substâncias húmicas. 5. metais. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Isabela Carreira Constantino

Caracterização da matéria orgânica de rios da Amazônia:

Black Carbon, substâncias húmicas e labilidade

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: FAPESP – Proc. 15/22954-1 e
18/15733-7
CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto
Co-orientador

Prof. Dr. Maurício Boscolo
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Mario Henrique Gonzalez
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof^a. Dr^a. Cassiana Carolina Montagner Raimundo
UNICAMP - Campinas

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
UFC – Fortaleza

São José do Rio Preto
07 de junho de 2019

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus, pela sua presença em minha vida, por todas as oportunidades que me fizeram caminhar até aqui, por me dar esperança e força nos momentos necessários.

À minha orientadora e professora Dr^a. Márcia C. Bisinoti dedico minha admiração e agradeço por todas as oportunidades ao longo desses anos de trabalho, pelo incentivo, paciência, ensinamentos e orientação desde a iniciação científica.

Ao professor Altair B. Moreira pela amizade e incentivo ao longo dos anos.

Ao meu querido companheiro Daniel e a minha família, pelo apoio e presença em minha vida, em especial aos meus pais, meu irmão e aos meus tios que sempre me ajudaram e incentivaram a caminhar até esse objetivo.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Processos 15/22954-1 e 18/15733-7), aos quais agradeço.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa para realização de estágio no exterior (modalidade doutorado sanduíche PDSE – Processo 88881.134799/2016-01) na Universidade de Amsterdã (UvA).

Ao Prof. Dr. Ézio Sargentini Jr. (INPA-Manaus) pela amostra de substância húmica aquática extraída do rio Negro (AM) e pelo auxílio com os equipamentos de coleta de sedimentos.

Ao auxílio imprescindível dos professores Dr^a. Fabiana M. M. Paschoal e Dr. Wander Trindade (UFAM) que me receberam em Itacoatiara-AM e auxiliaram em toda a logística e coleta das amostras.

Ao Prof. Dr. John R. Parsons por ter aceito me receber em seu laboratório na Universidade de Amsterdã, o qual foi um período de muito aprendizado profissional e crescimento pessoal.

Ao técnico e amigo Ms. Rick Helmus da UvA que me auxiliou com muita paciência nos seis meses do estágio no exterior.

À amiga Dr^a. Amanda M. Tadini pela amizade e auxílio desde o início deste trabalho, principalmente na análise CP/PARAFAC.

Ao amigo Lucas R. Bento pela parceria nos trabalhos ao longo desses anos.

Ao Prof. Dr. Stephane Mounier pela colaboração no tratamento CP/PARAFAC e ensaios de complexação.

Ao Prof. Dr. Marinônio L. Cornélio deixo meu sincero agradecimento pela colaboração na análise de correlação bidimensional.

Ao Prof. Dr. Maurício Boscolo por toda a ajuda com as adaptações necessárias para as análises de infravermelho e uso do seu laboratório sempre que foi necessário.

Ao Prof. Dr. Riccardo Spaccini pelas análises de ^{13}C RMN na Universidade de Napoli.

Aos alunos de iniciação científica que pude co-orientar durante esses anos, que também me auxiliaram no decorrer do trabalho, em especial a Juliana G. Viana, Priscila Ananias, Grazielly C. Teodoro, Carlos E. Piovezan e Stefani Toschi, sempre dispostos a ajudar. E também a aluna Giovanna P. Gama do Câmpus de Itacoatiara-AM da UFAM pelo auxílio na extração das SHA.

À técnica e amiga Daniela Oliveira pelo auxílio. Aos meus amigos do laboratório LECA nesses anos: Camila Melo, Lucas Bento, Renata Júlio, Márcio Justi, Ariane Maziero, Laís Fregolente e Leila Soares muito obrigada pelos bons momentos juntos, por todos os aprendizados que nossa convivência trouxeram, por sempre me ajudarem quando necessário; e também ao Erick, Felipe, Isabelle, João Vitor e Vinícius agradeço pela amizade e bons momentos juntos.

E a todos os meus amigos, em especial a minhas amigas desde a graduação, Mariana Bastos e Anna Carolina Alves, e também Camila Melo e Daniely Reis por se fazerem presentes em minha vida, pela amizade, conselhos ao longo dos anos.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que durante esses anos participaram de minha vida e que de alguma forma contribuíram para que eu alcançasse este objetivo, muito obrigada!

Resumo

O bioma Amazônico é mundialmente conhecido pela sua importância nos ciclos climáticos, biodiversidade e extensão. A área explorada nesse estudo compreendeu a região dos municípios de Itacoatiara, Maués e Manaus, situados no estado do Amazonas, sendo esses dois primeiros pouco explorados. Sabe-se da importância da matéria orgânica natural (MON) na dinâmica de outras espécies, sendo essa formada por estruturas definidas ou indefinidas, com diferentes graus de labilidade frente a outras espécies, processos fotoquímicos e microbiológicos. Esse trabalho teve como foco a caracterização da matéria orgânica dissolvida (MOD) e o levantamento de estoque de metais em rios de águas brancas (AgB) e pretas (AgP) na região Central Amazônica. A amostragem de água representativas das estações seca e chuvosa e 9 de sedimentos foi realizada em um total de 15 locais. Nas amostras de água foram determinados os elementos totais e dissolvidos (Al, Cu, Cd, Cr, Fe, Pb e Ni). Estudos da labilidade e recalcitrância em termos de reatividade da MOD aquática frente a ação do H_2O_2 , bem como a quantificação do *black carbon* dissolvido (DBC) (método BPCA) em rios de AgP e AgB da região, também foram realizados. Além disso, foram extraídas e caracterizadas as substâncias húmicas aquáticas (SHA) dos rios Negro (RN) e Carú (RC) e as suas interações com os cátions Al(III), Fe(III) e Cu(II) foram avaliadas. Nos sedimentos foram determinados pH, análise granulométrica e metais (Pb, Cr, Ni, Al, Fe, Cu e Zn). Concluiu-se que para águas e sedimentos, a concentração de metais esteve na sua maioria em conformidade com a legislação brasileira. Sobre a MOD, em ambos os períodos, houve o predomínio da fração recalcitrante. Entretanto, destaca-se na estação seca que o conteúdo da fração lábil foi maior para os rios de AgP e na chuvosa o contrário foi observado. A análise da fração cromófora (MODC) permitiu distinguir efeitos sazonais. Na estação seca, fluoróforos do tipo húmico, C1 e C2 (autóctone e alóctone) e tipo proteico (C3) foram identificados (CP/PARAFAC). A fração fluorescente esteve relacionada ao conteúdo lábil na seca, sendo mais reativa, porém, não exibiu mesma relação no período chuvoso, sendo caracterizada pela presença de fluoróforos do tipo húmico alóctone (C4 e C5). Pela análise de UV/Vis foi observado aumento $SUVA_{254}$ entre período de seca e chuva relacionado com o incremento de MOD, porém, foram observados decréscimos de $SUVA_{254}$ para todas as amostras, indicando mudanças na fração MODC durante a cinética. A análise dos BPCA permitiu a determinação do DBC, variando de 0,4 a 2,8 % mol. Verificou-se variação na distribuição dos marcadores (B3CA, B4CA, B5CA e B6CA), em que B5CA e B6CA variaram de 77,9 a 94,0 % do teor de BPCA total. As %B4CA e B3CA variaram de 0,7 a 14,1 % e 3,4 a 10,0 %, respectivamente. As técnicas de Infravermelho, RMN de ^{13}C diferenciam as SHA RC e RN estruturalmente, indicando maior porção aromática na SHA RN. Os estudos de interação com íons metálicos evidenciaram maior capacidade de complexação, bem como maior concentração de sítios ligantes para SHA RN, além da maior semelhança entre as amostras coletadas no período chuvoso, RN e RC-II.

Palavras-chave: matéria orgânica, metais, labilidade, substâncias húmicas, *black carbon*, Amazônia.

Abstract

The Amazon biome is widely known for its relevance in the climate cycles, biodiversity and extension. The area explored in this study comprised the municipalities of Itacoatiara, Maués and Manaus, located in the state of Amazonas, the first two being few explored. It is known the importance of natural organic matter (NOM) in the dynamics of other species, which is formed by defined or indefinite structures, with different degrees of lability compared to other species or to photochemical and microbiological processes. This work had as its focus the characterization of dissolved organic matter (DOM) and the inventory of metals in white (AgB) and black (AgP) water rivers in the Central Amazon region. A total of 15 water sampling sites representing dry and rainy seasons and 9 sediments were collected in rivers of the region. In the water samples, the total and dissolved elements (Al, Cu, Cd, Cr, Fe, Pb and Ni) were determined. Studies of the lability and recalcitrance in terms of the reactivity of the aquatic DOM against the action of H₂O₂, as well as the quantification of the dissolved black carbon (DBC) (BPCA method) in rivers of AgP and AgB of the region were also performed. In addition, the aquatic humic substances (AHS) of the Negro (RN) and Carú (CR) rivers were extracted and characterized and their interactions with Al(III), Fe(III) and Cu(II) cations were evaluated. In the sediments were determined pH, granulometric analysis and metals (Pb, Cr, Ni, Al, Fe, Cu and Zn). It was concluded that for the waters, the concentration of metals was mostly in accordance with Brazilian legislation, as well as for sediments. In the studies of the DOM, in both periods, there was a predominance of the recalcitrant fraction. However, it is noteworthy in the dry season that the content of the labile fraction was higher for the AgP rivers and in the rainy season the opposite was observed. The analysis of the chromophore fraction allowed to distinguish seasonal effects. In the dry period, humic-like fluorophores, C1 and C2 (autochthonous and allochthonous) and protein-like (C3) were identified by the CP/PARAFAC treatment. The fluorescence fraction was related to dry matter content, being more reactive, but it did not exhibit the same relationship in the rainy season, being characterized by the presence of allochthonous humic-like fluorophores (C4 and C5). By the UV/Vis analysis, SUVA₂₅₄ index an increasing was observed between dry and rainy periods, related to the increment of DOM (surface runoff), however decreases of SUVA₂₅₄ were observed for all samples, indicating changes in the chromophore MOD fraction during kinetics. Analysis of the BPCA allowed the determination of the DBC, which ranged from 0.4 to 2.8 mol %. Distribution of the markers (B3CA, B4CA, B5CA and B6CA) varied, which in B5CA and B6CA ranged from 77.9 to 94.0 % of the total BPCA. The B4CA and B3CA ranged from 0.7 to 14.1 % and 3.4 to 10.0 %, respectively. AHS RC and RN presented a similar aromaticity degree, but other techniques (Infrared, ¹³C NMR) differentiate SHA structurally, indicating a greater aromatic portion in AHS RN. The interaction studies with AHS and metallic ions showed a greater capacity for complexation, as well as a higher concentration of binding sites for AHS RN, besides the greater similarity between the samples collected in the rainy season, RN and RC-II.

Keywords: organic matter, metals, lability, humic substances, black carbon, Amazon.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Mapa da região de estudo incluindo os pontos de amostragem de água superficial (●) e sedimentos (▲): (1) rio Negro, (2) rio Madeira, (3) rio Urubu 4, (4) rio Anebá, (5) rio Urubu 3, (6) rio Carú 2, (7) rio Carú 1, (8) rio Urubu 2, (9) rio Urubu 1, (10) rio Amazonas1, (11) rio Amazonas 2, (12) rio Amazonas 3, (13) rio Arari, (14) rio Paraconi e (15) Igarapé Caiaué. 33
- Figura 2** - Imagens dos locais de amostragem do presente trabalho: (a) Amazonas 1; (b) Amazonas 2; (c) Madeira, (d) Paraconi; (e) Igarapé Caiaué; (f) Carú 1; (g) Carú 2 e (h) Urubu 1, (i) Urubu 2, (j) Urubu 3, (k) Urubu 4, (l) Arari. 34
- Figura 3** -Variação da concentração de H₂O₂ em função do tempo, para experimentos em microcosmos realizados com amostras coletadas no período chuvoso em rios de águas (a) pretas e (b) brancas, bem como para (c) amostras coletadas durante o período de seca. 51
- Figura 4** - Aplicação das equações de ordem de reação: ordem zero, primeira ordem e segunda ordem para os microcosmos com amostras do (a) rio Negro (água preta) e (b) rio Amazonas 1 (água branca). 52
- Figura 5** - Concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), matéria orgânica lábil (MOL) e recalcitrante (MOR) determinadas para amostras coletadas nos períodos de seca e chuva nos rios Carú, Anebá, Amazonas 1 e Madeira. 54
- Figura 6** - Espectros de Fluorescência obtidos no modo Matriz Emissão-Excitação (MEE) para as amostras de águas superficiais coletadas no período de seca e empregadas no experimento cinético: (a) rio Carú; (b) rio Anebá; (c) rio Madeira; (d) rio Amazonas e (e) rio Uatumã. 58
- Figura 7** - Fluoróforos identificados empregando CP/PARAFAC nos espectros de Fluorescência no modo MEE para as amostras de águas brancas e pretas e empregadas nos experimentos cinéticos, do período de seca: (a) C1, (b) C2 e (c) C3, e do período chuvoso (d) C4 e (e) C5..... 60
- Figura 8** - Variação de intensidade dos fluoróforos (C1, C2, C3, C4 e C5) durante o experimento cinético (Início (I) e Final (F)) para determinação da labilidade das amostras coletadas no (a) período de seca e no (b) período de chuva nos rios de águas brancas e águas pretas..... 65
- Figura 9** - Cromatograma típico obtido na identificação dos BPCA empregando UHPLC-MS-MS. 67
- Figura 10** - Distribuição relativa dos BPCA na matéria orgânica dissolvida extraída das amostras de águas brancas e pretas^a em ambos períodos de coleta^b..... 68
- Figura 11** - Concentração total de BPCA nas amostras de águas brancas e pretas^a coletadas em ambos os períodos de amostragem. 69
- Figura 12** - Rendimento molar do DBC em função da concentração de COD para amostras de águas brancas e pretas^a coletas no período de seca e período chuvoso. 70
- Figura 13** - Espectros de Fluorescência Total obtidos no modo MEE das amostras de SHA (5 mg L⁻¹, pH 8,0) (a) RN, (b) RC-II e (c) RC-I..... 71
- Figura 14** - Espectros de Infravermelho (acima) e seus respectivos espectros da segunda derivada (abaixo) na região de 2000 a 670 cm⁻¹ das SHA (a) RC-I, (b) RC-II e (c) RN..... 76
- Figura 15** -Curvas termogravimétricas: TGA (—) e DTG (---) das SHA (a) RC-I, (b) RC-II e (c) RN. 79

Figura 16 - Espectros ^{13}C RMN das amostras de SHA.....	81
Figura 17 -Espectros de Fluorescência obtidos no modo MEE para SHA do rio Negro: (a) sem adição de íon metálico; (b) com adição de $50\ \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu(II) (c) com adição de $500\ \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu(II) e (d) com adição de $5000\ \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu(II).....	84
Figura 18 - Curvas de titulação de supressão de fluorescência dos componentes C1 e C2 com Cu(II) nas amostras de SHA (a) RC-I, (b) RC-II e (c) RN.....	85
Figura 19 - Variação das constantes de estabilidade dos complexos com Cu(II), Al(III) e Fe(III) para os componentes identificados pelo CP/PARAFAC nas amostras de SHA.	86
Figura 20 – Capacidade de complexação (CC) dos componentes identificados pelo CP/PARAFAC nas amostras de SHA.	87
Figura 21 - Mapas Síncronos e Assíncronos gerados de 400 a $4000\ \text{cm}^{-1}$ dos espectros de infravermelho das SHA com Cu(II).	89
Figura 22 - Mapas Síncronos e Assíncronos gerados de 400 a $4000\ \text{cm}^{-1}$ dos espectros de infravermelho das SHA com Al(III).....	90
Figura 23 - Mapas Síncronos e Assíncronos gerados de 400 a $4000\ \text{cm}^{-1}$ dos espectros de infravermelho das SHA com Fe(III).....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação e localização dos pontos de amostragem desse trabalho.	33
Tabela 2 - Ácidos benzenocarboxílicos (BPCA) empregados como padrões nesse trabalho.	40
Tabela 3 - Concentrações dos BPCA ($\mu\text{g L}^{-1}$) em cada padrão utilizado para construção das curvas analíticas.....	40
Tabela 4 - Valores de pH, temperatura, carbono orgânico total (COT), turbidez, cor e oxigênio dissolvido (OD) nas amostras coletadas nos períodos de seca e de chuva nos corpos aquáticos de águas pretas e brancas da região de estudo.....	45
Tabela 5 - Teores de argila, areia e silte, C, N, S, MO e valores de pH para as amostras de sedimentos superficiais de rios da região de Itacoatiara-AM.....	49
Tabela 6 - Valores determinados para Pb, Cr, Ni, Al, Fe, Cu, e Zn nas amostras de sedimentos superficiais coletados na amostragem realizada em Novembro/2015.....	50
Tabela 7 - Valores de meia-vida ($t_{1/2}$), ordem de reação e $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ obtidos da cinética de consumo de H_2O_2 para as amostras do experimento em microcosmos realizado com amostras de águas brancas (AgB) e pretas (AgP) nos períodos de seca e de chuva.....	53
Tabela 8 - Concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), matéria orgânica lábil (MOL) e recalcitrante (MOR) determinadas para as amostras do experimento em microcosmos realizado com amostras águas brancas (AgB) e pretas (AgP) nos períodos de seca e de chuva.	53
Tabela 9 - Propriedades espectrais obtidas para matéria orgânica dissolvida cromófora (MODC) das amostras de águas pretas (AgP) e brancas (AgB) coletadas durante as duas campanhas 1 (Nov/15 -seca) e 2 (Jul/16-chuvosa) nas amostras empregadas nos experimentos cinéticos; em que: (In) Início e (F).	57
Tabela 10 – Índices calculados pelas medidas de fluorescência e UV-Vis obtidas para as amostras de SHA dos rios Negro (RN) e Carú (seca: RC-I e chuva: RC-II).	72
Tabela 11 - Composição elementar (C, H, N e S) e razões atômicas das SHA dos rios Carú (RC-I e RC-II) e Negro (RN).	72
Tabela 12 – Principais atribuições feitas aos modos de vibração observados nos espectros da segunda derivada do infravermelho das SHA nesse trabalho.....	75
Tabela 13 - Distribuição das integrações relativas (%) dos RMN de ^{13}C , grau de aromaticidade, razão alquil (AR) e de lignina (LR) presentes nas amostras de SHA desse estudo.	82

LISTA DE ABREVIATURAS

AgB – Águas Brancas
AgP – Águas Pretas
BC – *Black Carbon*
BIX – Índice de matéria orgânica de origem autóctone
BPCA – *Benzene Polycarboxylic Acids*
B3CA – Ácido benzenotricarboxílico
B4CA – Ácido benzenotretetracarboxílico
B5CA – Ácido benzenopentacarboxílico
B6CA – Ácido benzenohexacarboxílico
CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment
CE- Condutividade elétrica
COD – Carbono orgânico dissolvido
COT – Carbono Orgânico Total
CP/PARAFAC – *Candecomp/Parallel Factor Analysis* ou Análise dos Fatores Paralelos
DBC – *Dissolved Black Carbon* ou Carbono pirogênico dissolvido
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
DQO – Demanda química de oxigênio
MON – Matéria orgânica natural
MOD – Matéria orgânica dissolvida
E₂:E₃ – razão da absorbância em 250 nm e 365 nm
FAAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização por Chama
F_{máx} – Intensidade de Fluorescência Máxima
GFAAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica com atomização por Forno de grafite
HIX – Índice de humificação
IHSS – International Humic Substances Society
LD – Limite de Detecção
MD – Metal dissolvido
MEE – Matriz Emissão-Excitação
MO – Matéria orgânica
MODC – Matéria orgânica dissolvida cromófora
MODF – Matéria orgânica dissolvida fluorescente
MOL – Matéria Orgânica Lábil
MOR – Matéria orgânica recalcitrante
MP – Metal particulado
MT- Metal total
OD – Oxigênio dissolvido
PCA – Análise de Componentes Principais
PEL – Probable Effect Level
RC-I – Amostra SHA rio Carú extraída no período de seca
RC-II– Amostra SHA rio Carú extraída no período de chuva
RMN de ¹³C – Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C
RN -Amostra SHA rio Negro extraída no período de chuva
SH – Substâncias húmicas
SHA – Substâncias Húmicas Aquáticas
SUVA₂₅₄ – Índice dado pela razão absorbância em 254 nm e concentração COD
TEL – *Threshold Effect Level*
UV – Ultravioleta
VGQS -Valores Guias de Qualidade de Sedimentos
2D-COS – Análise de Correlação Bidimensional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1 MATÉRIA ORGÂNICA NO AMBIENTE AQUÁTICO.....	15
2.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL.....	17
2.2.1 <i>Estudo de labilidade da matéria orgânica aquática</i>	22
2.2.2 Determinação de Black Carbon em rios da região Amazônica: análise BPCA para quantificação e composição molecular.....	23
2.3 FONTES E DINÂMICA DE METAIS NO AMBIENTE.....	25
2.4 INTERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA.....	26
2.4.1 <i>Espectroscopia de correlação bi-dimensional (2D-COS) e Análise de Fatores Paralelos (CP-PARAFAC) aplicados nos estudos de interação entre MOD e espécies metálicas</i>	27
2.5 ÁREA DE ESTUDO.....	29
3 OBJETIVO.....	31
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	32
4.1 PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA DAS VIDRARIAS, COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	32
4.2 LOCAIS DE AMOSTRAGEM E PERÍODOS DE COLETA.....	32
4.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL E SEDIMENTOS.....	35
4.3.1 <i>Amostras de água superficial</i>	35
4.3.2 <i>Amostras de sedimentos</i>	35
4.4 ESTUDOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA: CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E EFEITO DA SAZONALIDADE.....	36
4.4.1 <i>Determinação da Labilidade e Reatividade</i>	36
4.4.2 <i>Avaliação da MODC: Espectrofotometria de UV-Vis e de Fluorescência Molecular</i> ...	37
4.4.3 <i>Determinação de Black Carbon Dissolvido em amostras de água superficial</i>	38
4.5 EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS.....	41
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	42
4.6.1 <i>Espectrofotometria UV-Vis e Fluorescência Molecular, Infravermelho e Análise Elementar</i>	42
4.7 ESTUDOS DE INTERAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS COM ALUMÍNIO, COBRE E FERRO POR SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA.....	43
4.7.1 <i>Preparo das amostras</i>	43
4.7.2 <i>Análise de Quenching de Fluorescência empregando modalidade 3D</i>	43
4.7.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</i>	44

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL.....	45
5.1.1 <i>Determinação de parâmetros físico-químicos</i>	45
5.1.2 <i>Determinação de metais</i>	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS	48
5.2.1 <i>Análises físico-química das amostras de sedimento superficiais</i>	48
5.2.2 <i>Determinação de metais totais e dissolvidos</i>	49
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA MOD PRESENTE NAS AMOSTRAS DE ÁGUAS BRANCAS E PRETAS E EFEITO SAZONAL	50
5.3.1 <i>Labilidade e recalcitrância da MOD</i>	50
5.3.2 <i>Avaliação da matéria orgânica dissolvida cromófora durante os experimentos de cinética de consumo de peróxido de hidrogênio</i>	56
5.3.3 <i>Black Carbon dissolvido em rios da região Amazônica</i>	67
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E INTERAÇÃO COM METAIS	70
5.4.1 <i>Substâncias Húmicas Aquáticas</i>	70
5.4.2 <i>Interação Das Substâncias Húmicas Aquáticas Com Íons Metálicos</i>	83
6 CONCLUSÃO.....	92
REFERÊNCIAS	95
APÊNDICE A – Determinação de metais em água e sedimentos.....	106
APÊNDICE B – Análise dos ácidos de benzenonpolicarboxílicos.....	108
APÊNDICE C – Caracterização das substâncias húmicas aquáticas	111
APÊNDICE D – Interação das substâncias húmicas aquáticas e íons metálicos	112

1 INTRODUÇÃO

Nos estudos ambientais a compreensão do papel da matéria orgânica natural (MON) é de grande importância, visto que ela é um componente amplamente distribuído nos diferentes compartimentos ambientais, apresentando características bastante diversificadas. Já é bem conhecido que a matéria orgânica atua em reações de interação com outras espécies, nos ciclos redox, na ciclagem global do carbono e nas reações fotoquímicas e microbiológicas (LEENHEER; CROUÉ, 2003; MELO et al., 2012).

A MON é composta por várias frações, incluindo compostos de estruturas definidas, outros com estruturas indefinidas, de baixas ou altas massas moleculares, sendo todos de grande importância para o ambiente aquático e terrestre. Dessa forma, a caracterização da MON presente no ambiente aquático contribui para o melhor entendimento da dinâmica desse componente e de sua interação com outras espécies. Nesse contexto, algumas abordagens podem ser empregadas como a caracterização das substâncias húmicas aquáticas (SHA), a determinação do estoque de *black carbon* (BC) dissolvido ou carbono pirogênico dissolvido, bem como a diferenciação das frações lábil e recalcitrante da MON (MASIELLO; LOUCHOUARN, 2013; NEBBIOSO; PICCOLO, 2013).|

A região Amazônica tem um bioma com importância mundial, visto sua extensão e biodiversidade. Essa região possui a maior bacia hidrográfica do mundo, com rios de grande vazão e muitas áreas inundáveis que propiciam eventos de carreamento da MON oriunda dos solos, bem como áreas com vegetação que permanecem alagadas. Destaca-se a contribuição dos rios da região de Itacoatiara para o rio Amazonas, região na qual existem poucos estudos, principalmente que abordem a MON, bem como o levantamento de fonte e transporte de metais.

No ambiente aquático, o monitoramento de espécies metálicas é importante na avaliação da contaminação, bem como os estudos de interação entre MON e essas espécies, permitindo avaliar a biodisponibilidade das mesmas no ambiente aquático. Os metais estão presentes no ambiente como resultado do intemperismo ou ainda decorrente das atividades antrópicas, sendo considerados contaminantes devido sua persistência no ambiente, que às vezes pode resultar em bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica.

As SHA são parte da MON presente no ambiente aquático, formadas em decorrência dos processos de degradação de material orgânico, via diversas reações (química e microbiológicas). Devido sua estrutura complexa, decorrente dos diversos materiais precursores e transformações ocorrentes no ambiente, essa fração exibe diferentes

propriedades. Sua interação com outras espécies, como a complexação de espécies metálicas, é bastante conhecida, portanto, as SHA são um parâmetro importante na avaliação da biodisponibilidade dessas espécies. Outra fração importante da MON é o carbono pirogênico dissolvido. Essa fração é formada pela combustão incompleta de biomassa e/ou de combustíveis fósseis e é caracterizada por ser fração aromática condensada, tendo importante influência nos estoques de carbono.

Portanto, esse trabalho objetivou a caracterização da MON de rios da região Amazônica, que foi realizada por meio da extração das SHA, visando fornecer informações importantes sobre a estrutura e comportamento da fração hidrofóbica da matéria orgânica dissolvida (MOD). O estudo de labilidade da MOD também traz informações importantes sobre a reatividade desse componente e sua dinâmica sazonal nos rios da região avaliada no presente trabalho, bem como a determinação do *black carbon* dissolvido (DBC), que além de proporcionar estimativas desse componente no ambiente aquático, é também uma ferramenta interessante para avaliar o grau de condensação da porção aromática da MOD (CHANG et al., 2018). Ademais o estudo também visou a determinação de metais nas águas superficiais e sedimentos da região.

Já para os ensaios de complexação com as SHA e o íon Fe(III), para RC-I (Figura 23 (a) e (b)) foram observados três autopicos 1353, 1382 e 1588 cm^{-1} . Para RC-II e RN apenas dois autopicos foram observados, sendo eles em 1382 e 1588 cm^{-1} (Tabela 12), sendo 1353 cm^{-1} o autopico mais intenso. Dessa forma, a ordem sequencial de interação de Fe(III) com grupos funcionais em RC-II e RN foram 1588 e 1382 cm^{-1} . Enquanto, para RC-I foi 1353, 1382 e 1588 cm^{-1} , sendo relativos aos estiramentos O-H e COO^- (Tabela 12).

De maneira geral, os resultados obtidos nos ensaios de complexação pela análise de correlação bidimensional de infravermelho corroboram com os parâmetros obtidos para interação SHA- M^{n+} . A amostra SHA RN apresentou maior diversidade de autopicos para todos os íons metálicos empregados nesse estudo, associados principalmente aos grupos funcionais COO^- e O-H. E também apresentou a maior concentração de sítios de ligação e capacidade complexante em relação aos íons (Tabela 1D). Destaca-se também a semelhança entre os resultados obtidos para interação das SHA e os íons metálicos nas amostras RC-II e RN, ambas referentes aos materiais coletados no período chuvoso.

6 CONCLUSÃO

A determinação de metais totais nas amostras de águas superficiais da região estudada, permitiu inferir que os corpo aquáticos estudados, enquadrados como classe 2, estiveram em conformidade com a legislação brasileira vigente. Cabe destacar que parte dos resultados gerados nesse trabalho são inéditos e fornecem dados importantes para a composição de um histórico das características da região. Ademais, a maior parte dos metais foram encontrados na forma particulada, o que indica que estão mais susceptíveis ao transporte entre os rios. Para as amostras de sedimentos superficiais, os valores determinados também estiveram em conformidade com valores limítrofes estabelecidos pela legislação empregada para comparação nesse trabalho (Valores Guias de Qualidade de Sedimentos da *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), que preconiza valores limites quanto a toxicidade à biota.

Os estudos empregando a cinética de consumo de H_2O_2 como indicador da labilidade da matéria orgânica dissolvida (MOD) mostraram que a maior parte do COD em corpos aquáticos de águas brancas e pretas encontram-se na forma de MO recalcitrante e também permitiram delinear o regime de maior incorporação dessa fração no período de chuvas. A porção cromófora da MOD foi avaliada por meio das técnicas espectroscópicas de UV-Vis e Fluorescência durante os experimentos cinéticos, as quais evidenciaram características distintas

relacionadas ao regime sazonal. Como por exemplo, o índice $SUVA_{254}$, comumente correlacionado com a porção aromática da MOD, teve um aumento sazonal com a incorporação de material de origem alóctone, de forma mais intensa no período chuvoso, conforme era esperado.

Ainda sobre a avaliação da porção cromófora da MOD, o emprego da ferramenta de análise de fatores paralelos (CP/PARAFAC) às medidas de fluorescência obtidas para as amostras empregadas nos ensaios cinéticos, proporcionou a identificação de 5 componentes (fluoróforos) distintos que contribuem para a fração fluorescente da MOD. Além disso, foi possível verificar que nos rios de água preta (Carú e Anebá) a fração reativa e fluorescente da MOD está relacionada a porção mais lábil em relação aos rios de água branca (Amazonas 1 e Madeira) coletados no mesmo período (seca). Entretanto, para o período chuvoso, a porção fluorescente da MOD não foi relacionada com a fração lábil determinada nesse estudo, visto que houve pouca variação da intensidade de fluorescência máxima dos componentes identificados nesse período.

A análise do BPCA na MOD extraída das águas superficiais proporcionou a determinação do conteúdo do DBC, que variou de 0,4 a 2,8 % mol, além de uma avaliação qualitativa da porção aromática e condensada da MOD presente nas amostras. Nesse sentido, no período chuvoso houve incorporação da fração mais aromática e condensada, evidenciado pelo aumento dos teores de B6CA e B5CA (ácidos penta- e hexa- carboxílicos de benzeno). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos anteriormente, que demonstraram um caráter mais recalcitrante da MOD presente nas amostras em ambas as estações de amostragem.

As amostras de SHA (RN e RC I e II), todas extraídas de rios de águas pretas, permitiram uma avaliação mais profunda acerca das características da porção hidrofóbica da MOD presente nessas águas, bem como das suas interações com espécies metálicas. A partir dos resultados obtidos por meio das diferentes técnicas empregadas, foi possível concluir que a SHA do rio Negro apresentou maior conteúdo aromático e tamanho molecular quando comparado as SHA do rio Carú. Nos ensaios de complexação também ficou evidenciado que SHA RN possui maior capacidade de complexação e de concentração de sítios ligantes em relação as amostras SHA RC. Foi possível verificar que para todas as amostras de SHA, dentro a diversidade de grupos funcionais presentes, os grupos -OH e -COO⁻ são os mais envolvidos na interação SHA-Mⁿ⁺.

Portanto, esse estudo mostrou que os corpos aquáticos da região estudada, com ênfase na região de Itacoatiara, que é um importante município do estado do Amazonas, encontram-se em conformidade com a legislação brasileira que visa o enquadramento e qualidade das águas

superficiais. A MON presente nos corpos aquáticos tem grande influência da origem alóctone, como evidenciado pelas características apontadas nos estudos de caracterização (labilidade e black carbon). A SHA empregadas nesse estudo, apesar de fazerem parte de rios de águas pretas (Negro e Carú), com características similares, existe a influência sazonal e de formação; tais variações influenciam diretamente na capacidade de interação dessas SHA interagirem com outras espécies, como mostrado com os metais.

REFERÊNCIAS

- ABDULLA, H. A. N.; MINOR, E. C.; HATCHER, P. G. Using two-dimensional correlations of ^{13}C NMR and FTIR to investigate changes in the chemical composition of dissolved organic matter along an estuarine transect. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 21, p. 8044–8049, 2010.
- ABIVEN, S. et al. Pyrogenic carbon soluble fraction is larger and more aromatic in aged charcoal than in fresh charcoal. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 7, p. 1615–1617, 2011.
- ALLARD, B. A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit. **Geoderma**, v. 130, p. 77–96, 2006.
- ALMENDROS, G. et al. ^{13}C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, n. 6, p. 793–804, 2000.
- ALUWIHARE, L. I.; REPETA, D. J.; CHEN, R. F. Chemical composition and cycling of dissolved organic matter in the Mid-Atlantic Bight. **Deep-Sea Research Part II**, v. 49, p. 4421–4437, 2002.
- ANTUNES, M. C. G.; PEREIRA, C. C. C.; ESTEVES DA SILVA, J. C. G. MCR of the quenching of the EEM of fluorescence of dissolved organic matter by metal ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 9–18, 2007.
- AUCOUR, A. et al. The Amazon River: behaviour of metals (Fe, Al, Mn) and dissolved organic matter in the initial mixing at the Rio Negro/Solimões confluence. **Chemical Geology**, v. 197, p. 271–285, 2003.
- BADER, H.; STURZENEGGER, V.; HOIGNÉ, J. Photometric Method for the Determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of n,n-diethyl-p-phenylenediamine (DPD). **Water Research**, v. 22, n. 9, p. 1109–1115, 1988.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BEGGS, K. M. H.; SUMMERS, R. S. Character and chlorine reactivity of dissolved organic matter from a mountain pine beetle impacted watershed. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 5717–5724, 2011.
- BIRDWELL, J. E.; ENGEL, A. S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 3, p. 270–280, 2010.
- BONANOMI, G. et al. Litter quality assessed by solid state ^{13}C NMR spectroscopy predicts decay rate better than C/N and Lignin/N ratios. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 56, p. 40–48, 2013.
- BRASIL. CONAMA. **Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento,[...] e**

dá outras providências. Brasília- DF. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 13 abr. 2015.

BRODOWSKI, S. et al. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 9, p. 1299–1310, 2005.

BRODOWSKI, S. et al. Black carbon contribution to stable humus in German arable soils. **Geoderma**, v. 139, n. 1–2, p. 220–228, 2007.

BROOKS, M. L.; MEYER, J. S.; MCKNIGHT, D. M. Photooxidation of wetland and riverine dissolved organic matter: Altered copper complexation and organic composition. **Hydrobiologia**, v. 579, p. 95–113, 2007.

CARVALHO, D. P. et al. Dynamics of metals in lacustrine sediments : case study of the Madeira River , Amazon region. **Revista brasileira de Recursos Hídricos**, v. 23, 2018.

CATALÁN, N. et al. Higher reactivity of allochthonous vs. autochthonous DOC sources in a shallow lake. **Aquatic Sciences**, v. 75, n. 4, p. 581–593, 2013.

CETESB. **Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras: Água, Sedimento, Comunidades aquáticas e efluentes líquidos.** Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2012/GuiaNacionalDeColeta.pdf>>. Acesso em: 3 jun. 2015.

CHANG, Z. et al. Benzene polycarboxylic acid — A useful marker for condensed organic matter, but not for only pyrogenic black carbon. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 660–667, 2018.

CHEN, W. et al. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 2052–2058, 2015.

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 325–346, 1996.

COBLE, P. G. et al. **Aquatic Organic Matter Fluorescence.** New York: Cambridge University Press, 2014.

CONSTANTINO, I. C. **Avaliação de compostos modelos visando propor um método de diferenciação de matéria orgânica lábil e recalcitrante em ambientes aquáticos.** [s.l.] UNESP UNiversiade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2015.

CORY, R. M.; KAPLAN, L. A. Biological lability of streamwater fluorescent dissolved organic matter. **Lignin and Lignans**, v. 57, n. 5, p. 1347–1360, 2012a.

CORY, R. M.; KAPLAN, L. A. Biological lability of streamwater fluorescent dissolved organic matter. **Limnology and Oceanography**, v. 57, n. 5, p. 1347–1360, 2012b.

CORY, R. M.; KAPLAN, L. A. Biological lability of streamwater fluorescent dissolved organic matter (Erratum). **Limnology and Oceanography**, v. 58, n. 1, 2013.

CORY, R. M.; MCKNIGHT, D. M. Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 8142–8149, 2005.

COYNEL, A. et al. Spatial and seasonal dynamics of total suspended sediment and organic carbon species in the Congo River. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 19, n. 4, p. 1–17, 2005.

CUNHA, T. J. F. et al. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2007.

DEL VECCHIO, R.; BLOUGH, N. V. On the origin of the optical properties of humic substances. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 3885–3891, 2004.

DING, Y. et al. Dissolved black carbon in grassland streams: Is there an effect of recent fire history? **Chemosphere**, v. 90, n. 10, p. 2557–2562, 2013.

DING, Y. et al. Environmental dynamics of dissolved black carbon in wetlands. **Biogeochemistry**, v. 119, n. 1–3, p. 259–273, 2014.

DING, Y. et al. Dissolved black carbon in boreal forest and glacial rivers of central Alaska: assessment of biomass burning versus anthropogenic sources. **Biogeochemistry**, v. 123, n. 1–2, p. 15–25, 2015.

DITTMAR, T. et al. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 6, n. 6, p. 230–235, 2008.

DITTMAR, T. The molecular level determination of black carbon in marine dissolved organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 4, p. 396–407, 2008.

DITTMAR, T. et al. Continuous flux of dissolved black carbon from a vanished tropical forest biome. **Nature Geoscience**, v. 5, n. 9, p. 618–622, 2012.

DITTMAR, T.; KOCH, B. P. Thermogenic organic matter dissolved in the abyssal ocean. **Marine Chemistry**, v. 102, p. 208–217, 2006.

FEARNSIDE, P. M.; GRAÇA, P. M. L. A.; RODRIGUES, F. J. A. Burning of Amazonian rainforests : burning efficiency and charcoal formation in forest cleared for cattle pasture near Manaus , Brazil. **Forest Ecology and Management**, v. 146, p. 115–128, 2001.

FILELLA, M. Freshwaters: Which NOM matters? **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 21–35, 2009.

GIOVANELA, M. et al. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, n. 1–3, p. 111–119, 2010.

GLASER, B. et al. Black carbon in soils: the use of benzenecarboxylic acids as specific markers. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 4, p. 811–819, 1998.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 39–51, 2012.

GOUVEIA, D. et al. Preparação de membranas de acetato de celulose organomodificadas para adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II). **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1135–1140, 2010.

GUBERNATOROVA, T. N.; DOLGONOSOV, B. M. Modeling the biodegradation of multicomponent organic matter in an aquatic environment: 3. Analysis of lignin degradation mechanisms. **Water Resources**, v. 37, n. 3, p. 332–346, 2010.

GUO, X.; FENG, C. Biological toxicity response of Asian Clam (*Corbicula fluminea*) to pollutants in surface water and sediment. **Science of the Total Environment**, v. 631–632, p. 56–70, 2018.

HAMMES, K. et al. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 21, n. 3, p. n/a-n/a, 2007.

HANSEN, A. M. et al. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. **Limnology and Oceanography**, v. 61, n. 3, p. 1015–1032, 2016.

HELMS, J. R. et al. Helms, J.R., et al. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 53(3), 2008, 955–969. v. 53, n. 3, p. 1–15, 2008.

HINDERSMANN, B.; ACHTEN, C. Accelerated benzene polycarboxylic acid analysis by liquid chromatography–time-of-flight–mass spectrometry for the determination of petrogenic and pyrogenic carbon. **Journal of Chromatography A**, v. 1510, p. 57–65, 2017.

HOCKADAY, W. C. et al. The transformation and mobility of charcoal in a fire-impacted watershed. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 14, p. 3432–3445, 2007.

HOOD, E. et al. Glaciers as a source of ancient and labile organic matter to the marine environment. **Nature**, v. 462, n. 7276, p. 1044–1047, 2009.

HORBE, A. M. C.; ANA, G.; SANTOS, S. Chemical Composition of Black-Watered Rivers in the Western Amazon Region (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1119–1126, 2009.

HUANG, M. et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 539–548, 2018.

HUDSON, N.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - a review. **River Research and Applications**, v. 23, p. 631–649, 2007.

HUGUET, A. et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary.

Organic Geochemistry, v. 40, n. 6, p. 706–719, 2009.

INMET. **Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=tempo2/mapasPrecipitacao>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

JAFFÉ, R. et al. Global charcoal mobilization from soils via dissolution and riverine transport to the oceans. **Science**, v. 340, n. 6130, p. 345–347, 2013.

JARDIM, W. F. et al. Mercury Redox Chemistry in the Negro River Basin , Amazon : The Role of Organic Matter and Solar Light. **Aquatic Geochemistry**, v. 16, p. 267–278, 2010.

JOSEPH R. LAKOWICZ. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Third ed. New York: Springer, 2006.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - A reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, n. 2, p. 219–238, 1999.

KIM, S. et al. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples - Evidence for the existence of black carbon in DOM. **Marine Chemistry**, v. 92, n. 1–4 SPEC. ISS., p. 225–234, 2004.

KÖGEL-KNABNER, I. ¹³C and ¹⁵N spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, v. 80, p. 243–270, 1997.

KÖGEL-KNABNER, I.; RUMPEL, C. Advances in Molecular Approaches for Understanding Soil Organic Matter Composition, Origin, and Turnover: A Historical Overview. **Advances in Agronomy**, v. 149, p. 1–48, 2018.

KÜCHLER, I. L.; MIEKELEY, N.; FORSBERG, B. R. A Contribution to the Chemical Characterization of Rivers in the Rio Negro Basin , Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 3, p. 286–292, 2000.

LAMMERS, K.; ARBUCKLE-KEIL, G.; DIGHTON, J. FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, p. 340–347, 2009.

LARSON, J. H. et al. Relationships Between Land Cover and Dissolved Organic Matter Change Along the River to Lake Transition. **Ecosystems**, v. 17, n. 8, p. 1413–1425, 2014.

LEENHEER, J. A. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. **Acta Amazonica**, v. 10, n. 3, p. 513–526, 1980.

LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J.-P. Characterizing Dissolved Aquatic Matter. **Environmental Science and Technology**, n. 37, p. 18A–26A, 2003.

LEENHEER, J. A.; NANNY, M. A.; MCINTYRE, C. Terpenoids as major precursors of dissolved organic matter in landfill leachates, surface water, and groundwater. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 11, p. 2323–2331, 2003.

LI, W. et al. Composition and copper binding properties of aquatic fulvic acids in. **Chemosphere**, v. 172, p. 496–504, 2017.

LI, X. et al. New insight into chemical changes of dissolved organic matter during anaerobic digestion of dewatered sewage sludge using EEM-PARAFAC and two-dimensional FTIR correlation spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 159, p. 412–420, 2014.

LINDELL, M. J.; GRANÉLI, W.; TRANVIK, L. J. Enhanced bacterial growth in response to photochemical transformation of dissolved organic matter. **Limnology and Oceanography**, v. 40, n. 1, p. 195–199, 1994.

MAIE, N. et al. Spatial, geomorphological, and seasonal variability of CDOM in estuaries of the Florida Coastal Everglades. **Hydrobiologia**, v. 569, n. 1, p. 135–150, 2006.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação, e Fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994.

MALHI, Y. et al. The regional variation of aboveground live biomass in old-growth Amazonian forests. **Global Change Biology**, v. 12, n. 7, p. 1107–1138, 2006.

MARÍN-SPIOTTA, E. et al. Paradigm shifts in soil organic matter research affect interpretations of aquatic carbon cycling: Transcending disciplinary and ecosystem boundaries. **Biogeochemistry**, v. 117, n. 2–3, p. 279–297, 2014.

MARTÍN-TORRE, M. C. et al. Metal Release from Contaminated Estuarine Sediment under pH Changes in the Marine Environment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 3, p. 577–587, 2015.

MASIELLO, C. A.; LOUCHOUARN, P. Fire in the ocean. **Science**, v. 340, n. 6130, p. 287–288, 2013.

MATHERS, N. J. et al. ¹³C-NMR analysis of decomposing litter and fine roots in the semi-arid Mulga Lands of southern Queensland. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 993–1006, 2007.

MAYO, D. W.; MILLER, F. A.; HANNAH, R. W. **Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2004.

MCKNIGHT, D. M. et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 1, p. 38–48, 2001.

MELO, C. A. et al. Solar radiation effect on the complexation capacity of aquatic humic substances with metals. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 10, p. 1871–1879, 2012.

MILLER, W. L.; MORAN, M. A. Interaction of photochemical and microbial processes in the degradation of refractory dissolved organic matter from a coastal marine environment. **Limnology and Oceanography**, v. 42, n. 6, p. 1317–1324, 1997.

MOGA, M. **The development of an LC-MS/MS method for the quantification of BPCAS**.

[s.l.] Universidade de Amsterdã, 2017.

MONTECCHIO, D. et al. Thermal analysis (TG-DTA) and drift spectroscopy applied to investigate the evolution of humic acids in forest soil at different vegetation stages. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, n. 2, p. 393–399, 2006.

MORAN, M. A.; ZEPP, R. G. Role of photoreactions in the formation of biologically compounds from dissolved organic matter. **Limnology and Oceanography**, v. 42, n. 6, 1997.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação**. São Paulo: E. Blucher, 2001.

MOUNIER, S. et al. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. **Biogeochemistry**, v. 106, n. 1, p. 107–116, 2011.

MURPHY, K. R. et al. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 108, n. 1–2, p. 40–58, 2008.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 37, n. 405, p. 109–124, 2013.

NODA, I. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 47, p. 1329–1336, 1993.

NODA, I.; OZAKI, Y. **Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy**. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Inc, 2004.

OHNO, T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 4, p. 742–746, 2002.

OLIVEIRA, L. C. DE et al. The influence of seasonality on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro River (Amazon State) waters : Interactions with Hg (II). v. 18, n. 4, p. 860–868, 2007.

OLIVEIRA, L. C. et al. Influência das características físico-químicas dos solos no ciclo hidrobiogeoquímico do mercúrio na região do rio Aracá-AM. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1303–1308, 2011.

PACCHIANO, R. A. et al. Isolation and Spectral Characterization of Plant-Cuticle Polyesters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 78–83, 1993.

PARLANTI, E. et al. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 12, p. 1765–1781, 2000.

PAUL, A. et al. Photogeneration of singlet oxygen by humic substances : comparison of humic substances of aquatic and terrestrial origin. **Photochemical & Photobiological Sciences**, n. 3, p. 273–280, 2004.

PAUL, A. et al. UV irradiation of natural organic matter (NOM): impact on organic carbon and bacteria. **Aquatic Sciences**, v. 74, p. 443–454, 2012.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. . Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.

PEREIRA, C. F.; PASQUINI, C. Espectroscopia de correlação bidimensional: Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 143–148, 2006.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, n. 18, p. 4552–4562, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, n. 2, p. 133–149, 1997.

RIEDEL, T.; DITTMAR, T. A method detection limit for the analysis of natural organic matter via fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 16, p. 8376–8382, 2014.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: Interação com espécies metálicas**. [s.l.] Unesp, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2. ed. [s.l.] Artmed, 2009.

RODRÍGUEZ, F. J.; NÚÑEZ, L. A. Characterization of aquatic humic substances. **Water and Environment Journal**, v. 25, n. 2, p. 163–170, 2011.

ROMÃO, L. P. C. et al. Tangential-flow Ultrafiltration: A versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 8, p. 1097–1100, 2003.

ROSA, A. H. et al. Estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) E Ni(II) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 59–65, 2007.

RYAN, D. K.; WEBER, J. H. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 986–990, 1982.

SAATCHI, S. S. et al. Distribution of aboveground live biomass in the Amazon basin. **Global Change Biology**, v. 13, p. 816–837, 2007.

SANTOS, A. et al. Competition between humic substances and alpha-amino acids by metal species. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 3, p. 437–440, 2004.

SANTOS, C. H. et al. Structure of humic substances from some regions of the Amazon assessed coupling 3D fluorescence spectroscopy and CP/PARAFAC. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1136–1142, 2015.

SARGENTINI JUNIOR, E. et al. Substâncias húmicas aquáticas: Fracionamento molecular e caracterização sw rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 339–344, 2001.

SCHMIDT, F. et al. Molecular characterization of dissolved organic matter in pore water of continental shelf sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 11, p. 3337–3358, 2009.

SCHNEIDER, M. P. W. et al. The benzene polycarboxylic acid (BPCA) pattern of wood pyrolyzed between 200°C and 1000°C. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 10, p. 1082–1088, 2010.

SENA, M. M.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J. PARAFAC: Uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 910–920, 2005.

SGROI, M. et al. Use of fluorescence EEM to monitor the removal of emerging contaminants in full scale wastewater treatment plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 367–376, 2017.

SHRESTHA, G.; TRAINA, S. J.; SWANSTON, C. W. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review. **Sustainability**, v. 2, n. 1, p. 294–320, 2010.

SLEIGHTER, R. L. et al. A coupled geochemical and biogeochemical approach to characterize the bioreactivity of dissolved organic matter from a headwater stream. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, p. 1520–1537, 2014.

SMITH, N. J. H. The Biophysical Setting. In: **Man, Fishes and the Amazon**. New York: Columbia University Press, 1981.

SOUTHWORTH, B. A. (BARBARA A.); VOELKER, B. M. Hydroxyl radical production via the photo-Fenton reaction in natural waters. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 1130–1136, 2002.

SPACCINI, R. et al. Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by ¹³C distribution and CPMAS-NMR spectra. **European Journal of Soil Science**, v. 51, p. 583–594, 2000.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Maturity. 2. Thermochemolysis–GC-MS and ¹³C-CPMAS-NMR Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 2303–2311, 2007.

SPENCER, R. G. M. et al. Temporal controls on dissolved organic matter and lignin biogeochemistry in a pristine tropical river, Democratic Republic of Congo. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 115, n. 3, p. 1–12, 2010.

STEDMON, C. A.; BRO, R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 6, n. 11, p. 572–579, 2008.

STEDMON, C. A.; MARKAGER, S.; BRO, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic

environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 82, p. 239–254, 2003.

STRIEGL, R. G. et al. Carbon export and cycling by the Yukon, Tanana, and Porcupine rivers, Alaska, 2001-2005. **Water Resources Research**, v. 43, n. 2, p. 2001–2005, 2007.

TADINI, A. M. et al. Characterization of typical aquatic humic substances in areas of sugarcane cultivation in Brazil using tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 201–208, 2015a.

TADINI, A. M. et al. Off-line TMAH-GC/MS and NMR characterization of humic substances extracted from river sediments of northwestern São Paulo under different soil uses. **Science of the Total Environment**, v. 506–507, p. 234–240, 2015b.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (ED.). (ED.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017.

TFAILY, M. M. et al. Investigating dissolved organic matter decomposition in northern peatlands using complimentary analytical techniques. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 112, p. 116–129, 2013a.

TFAILY, M. M. et al. Investigating dissolved organic matter decomposition in northern peatlands using complimentary analytical techniques. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 112, p. 116–129, 2013b.

THURMAN, E. M. et al. Molecular size of aquatic humic substances. v. 4, p. 27–35, 1982.

TONIETTO, A. E. **Especiação Química de cobre e zinco nas águas do reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2006.

TWARDOWSKI, M. S. et al. Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. **Marine Chemistry**, v. 89, n. 1–4, p. 69–88, 2004.

USEPA. **Method 3005A: Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3005a.pdf>>. Acesso em: 8 ago. 2015.

USEPA. **Method 3050B - Acid Digestion of sediments, sludge and soils**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2015.

UYGUNER-DEMIREL, C. S.; BEKBOLET, M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. **Chemosphere**, v. 84, n. 8, p. 1009–1031, 2011.

VALLS, M.; DE LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 26, n. 4, p. 327–338, 2002.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. Organic matter in water. In: **Environmental Chemistry: A global perspective**. 2 nd ed. [s.l.] Oxford University Press, 2005. p. 254–272.

WAGNER, S. et al. In-stream sources and links between particulate and dissolved black carbon following a wildfire. **Biogeochemistry**, v. 124, n. 1–3, p. 145–161, 2015.

WEISHAAR, J. L. et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 20, p. 4702–4708, 2003.

WESTERHOFF, P. et al. Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. **Water Resources**, v. 33, n. 10, p. 2265–2276, 1999.

WESTERHOFF, P. et al. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee river fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 13, p. 4640–4646, 2007.

WETZEL, R. G.; HATCHER, P. G.; BIANCHI, T. S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. **Limnology and Oceanography**, v. 40, n. 8, p. 1369–1380, 1995.

WIEDEMEIER, D. B.; BRODOWSKI, S.; WIESENBERG, G. L. B. Pyrogenic molecular markers: Linking PAH with BPCA analysis. **Chemosphere**, v. 119, p. 432–437, 2015.

WILSON, C. L. et al. Hydrogen peroxide cycling in surface geothermal waters of yellowstone national park. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 13, p. 2655–2662, 2000.

WINTER, A. R. et al. Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. **Aquatic Toxicology**, v. 84, p. 215–222, 2007.

XIAO, M. et al. Investigation of low-molecular weight organic acids and their spatiotemporal variation characteristics in Hongfeng Lake , China. v. 25, n. 2, p. 237–245, 2013.

ZSOLNAY, A. et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, n. 1, p. 45–50, 1999.