

## CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA BRUTA E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS CAPTADA PARA TRATAMENTO E ABASTECIMENTO DA CIDADE DE MANAUS – AM

Edivan Silva RODRIGUES<sup>1</sup>; Ézio SARGENTINI JUNIOR<sup>2</sup>; Edilene Cristina Pereira SARGENTINI<sup>3</sup>.  
<sup>1</sup>Bolsista PIBIC/FAPEAM; <sup>2</sup>Pesquisador INPA; <sup>3</sup>Mestranda UEA

### 1. Introdução

Os húmus são os vários estágios de decomposição da matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos, que resultam da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade sintética de microorganismos. Fracionando-se o húmus consegue-se extrair as substâncias não húmicas como: carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, e as substâncias húmicas (SH) que são de estrutura química complexa de compostos heterogêneos. As SH são os principais componentes da matéria orgânica natural (MON) encontrados em solo e água (IHSS, 2008). Devido à natureza heterogênea e complexa das SH, pouco se sabe sobre sua estrutura química e apresentam-se como misturas heterogêneas de moléculas polidispersas com elevada massa molar (Aiken *et al.*, 1985; Senesi *et al.*, 1994). Possuem alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas. Devido suas características estruturais as SH podem interagir com metais e compostos orgânicos como, por exemplo, pesticidas e herbicidas presentes no ambiente. Para compreender o comportamento das SH no ambiente, estas têm sido estudadas sob diferentes aspectos: caracterização de estruturas parciais, determinação de constantes de equilíbrio de espécies metal-SH, acidez (Prado *et al.*, 1999), labilidade relativa de metais etc (Rosa *et al.*, 2000). Aproximadamente em sistemas aquosos, como rios, 50% dos materiais orgânicos dissolvidos são SH que afetam pH e alcalinidade. Em sistemas terrestres e aquáticos, as SH afetam as composições químicas, alteram o ciclo geológico e biolabilidade de elementos químicos, como também transporte e degradação de xenobióticos e substâncias químicas orgânicas naturais. Eles afetam produtividade biológica em ecossistemas aquáticos, como também a formação de subprodutos de desinfecção durante tratamento de água (IHSS, 2008). A definição de substâncias húmicas aquáticas (SHA) está baseada em métodos cromatográficos de extração. Thurman & Malcolm (1981), definiram SHA como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido (COD) em pH 2 e adsorvente em coluna de resina XAD 8, com altos valores de coeficiente de distribuição. Ainda, de acordo com Thurman & Malcolm (1981) e Senesi (1993), SHA compreendem cerca de um terço até a metade do COD na água e são constituídas em sua maior parte por ácidos hidrofóbicos. Estes podem apresentar concentração de 20 µg/L em águas de subsolo, chegando a 30 mg/L em águas de superfície (MacCarthy *et al.*, 1989). Grande parte do COD em sistemas aquáticos tropicais com coloração escura, por exemplo, águas próximas a manguezais (MacCarthy *et al.*, 1989; Rocha, *et al.*, 1998). O Rio Negro é um dos maiores afluentes do Rio Amazonas e é responsável pela maior parte do fluxo de ácidos húmicos para o Rio Amazonas (Rocha, *et al.*, 2000). O Rio Negro está localizado as margens da cidade de Manaus e serve de abastecimento de água bruta coleta para abastecimento público da cidade de Manaus-AM. O presente projeto tem por objetivo caracterizar as substâncias húmicas aquáticas e avaliar a água bruta captada para tratamento e abastecimento da cidade de Manaus-AM.

### 2. Material e métodos

Os materiais utilizados foram: condutivímetro INSTRUTHERM, modelo CD-820; espectrofotômetro de absorvância de UV/Vis Plus FEMTO, modelo 700; espectrofotômetro de raios-X, modelo EDX 700; aparelho medidor de pH INSTRUTHERM, modelo PH-2000; microfiltro fibra de vidro CARVALHAS, macherey-Nagel; resina macroporosa XAD 8; turbidímetro, ALFAKIT; vidrarias em geral; e membranas de diálises. Para as análises de água foi seguido recomendações do Ministério da Saúde (2004). Para a extração e purificação das SHA foi utilizado a metodologia descrita por Sargentini (1999). Um esquema das etapas de coleta, análise e extração de SHA esta demonstrado na Figura 1.

### 3. Resultados e discussão

A água é fundamental a vida e seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo aspecto das atividades humanas, sendo utilizadas em varias atividades tais como: o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática. A qualidade da água pode ser representada através de diversos parâmetros, que traduzem as suas principais características físicas, químicas e biológicas. Os parâmetros abordados podem ser de utilização geral, tanto para caracterizar as águas residuárias, mananciais, e corpos receptores (Tabela 1).

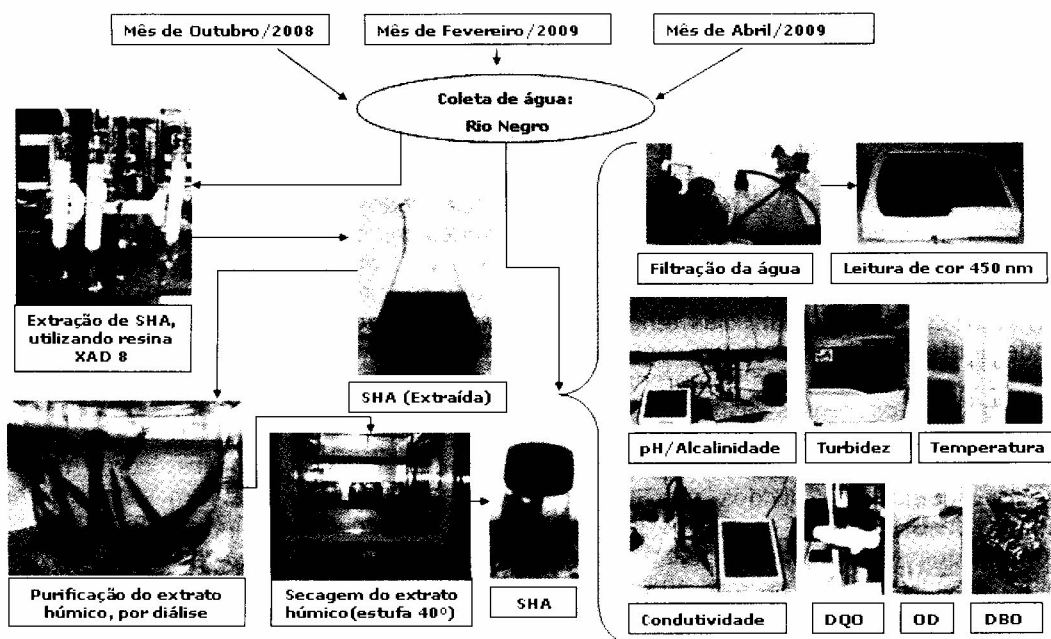


Figura 1 – Metodologia: coleta de água no Rio Negro-AM; extração das substâncias húmicas aquáticas e purificação dos extratos húmicos; e análises de água.

Tabela 1 – Características físico-químicas das amostras de água coleta no Rio Negro.

Parâmetros Determinados	Outubro de 2008	Fevereiro de 2009	Abril de 2009
Alcalinidade (mg/L)	0,08	0,05	0,08
Condutividade ( $\mu$ S/cm)	8,18	9,09	9,02
Cor (mg/Pt/L)	131,64	147,35	144,63
DBO (mg/L)	8,68	9,12	3,63
DQO (mg/L)	6,30	7,25	6,80
Mineralização (mg/L)	11,16	12,41	12,31
OD (mg/L)	3,89	4,74	3,98
pH	5,7	4,5	5,3
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	32,0	29,0	30,8
Turbidez (NTU)	5,20	3,90	2,60

Nas análises de tratamento de água a temperatura é de fundamental importância para os sistemas aquáticos terrestres, já que os organismos possuem diferentes reações às mudanças deste fator. Altas temperaturas, tanto na água como no ar, provocam reações adversas nos indivíduos, tais como a desnaturação das proteínas. Elevadas temperaturas diminuem a solubilidade dos gases, e elevadas temperaturas aumentam a taxa de transferência de gases. Em termos de tratamento de água a temperatura deve proporcionar condições para as reações bioquímicas de remoção dos poluentes (Ministério da Saúde, 2004). A alcalinidade é a medida total das substâncias presentes na água, e capazes de neutralizarem ácidos. Alcalinidade: é causada por sais alcalinos,

principalmente de sódio e cálcio, mede a capacidade da água em neutralizar os ácidos. As diversas espécies de alcalinidade dependem do valor do pH, composição mineral, temperatura e forma iônica. Não tem nenhum significado sanitário quando em concentrações moderadas, em níveis elevados pode trazer sabor desagradável (Ministério da Saúde, 2004). O pH é muito influenciado de acordo com a sazonalidade que varia a quantidade de Substâncias Húmicas. No período de seca, mês de outubro de 2008, o pH está mais próximo a neutralidade e no tempo de cheia, mês de fevereiro de 2009, fica mais ácido (Tabela 1). Segundo Ivanissevich (1990) dois fatores são responsáveis pelos baixos valores de pH das águas do Rio Negro: a baixa concentração de cálcio e magnésio nas formações geológicas das nascentes do rio e as substâncias húmicas (SH), originárias de substâncias orgânicas não mineralizadas completamente no solo das florestas. As SH do Rio Negro chegam à água por drenagem dos solos arenosos das campinas. Os igarapés que fazem essa drenagem tornam-se pretos e as SH são responsáveis pela permanência do pH desses igarapés em valores de 3,5-3,9. Durante prolongados períodos secos, não ocorre percolação e os igarapés transportam somente águas e íons estocados por muito tempo no solo argiloso, aumentando a alcalinidade, o teor de íons e diminuindo a coloração das águas. Entretanto, com as primeiras chuvas, as águas tornam-se novamente escuras e ácidas (Walker, 1990). Condutividade está relacionada com a quantidade de íons dissolvidos na água, os quais conduzem corrente elétrica. Quanto maior a quantidade de íons, maior a condutividade. O oxigênio dissolvido (OD) é vital para os seres vivos aquáticos aeróbicos, é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição das águas por despejos orgânicos. O oxigênio dissolvido na água afeta principalmente as reações de oxidação-redução nas que participam o ferro, o manganês, o cobre e compostos que contenha nitrogênio e enxofre. Turbidez: é atribuída principalmente as partículas sólidas em suspensão, que diminuem a claridade e reduzem a transmissão da luz do meio, Pode ser provocado por plânctons, algas, detritos orgânicos, e outras substâncias como: zinco, ferro, compostos de manganês e areia, resultante do processo natural de erosão ou adição de despejos domésticos ou industriais. (Ministério da Saúde, 2004). Os resultados das análises das amostras de água do Rio Negro, sem passar pela Estação de tratamento de Água (ETA), não estão de acordo com o Ministério da Saúde, 2004. Estes resultados das análises do Rio Negro estão enquadrados na Classe I, que serve para: a) ao abastecimento para o consumo humano, após tratamento simplificado; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas. Para a extração foi utilizado o procedimento recomendado pela International Humic Substances Society (IHSS) no qual as amostras, são percoladas, através de colunas de vidro empacotadas com resina macroporosa XAD 8 (Malcolm *et al.*, 1995). Cento e quarenta litros de amostras foram acidificados com solução de ácido clorídrico concentrado até pH 3,0. Depois filtrados em papel Whatman logo em seguida percolada com fluxo de 3,8 mL/min através de colunas de vidro empacotadas com resina XAD 8, (Figura 2). Após a saturação da resina pela SHA verificada pelo escurecimento da resina, passou-se solução de ácido clorídrico 0,01 mol L<sup>-1</sup> para remoção de impurezas, fez-se eluição com solução de hidróxido de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup> e o extrato húmico concentrado foi neutralizado com solução de ácido clorídrico 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Após a eluição, purificou-se a resina e as colunas foram novamente colocadas em operação. Purificação dos extratos húmicos: os extratos húmicos foram purificados por diálise segundo procedimento descrito por Town *et al.*, (1992) Figura 3, Depois da purificação das amostras foram concentradas em estufas de ventilação a uma temperatura de 40° C (Figura 4). A espectroscopia de raios-x, está baseada em fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Os métodos de fluorescência de raios-x são largamente usados para a análise qualitativa e quantitativa de todos os elementos da tabela periódica que têm número atômico maior que o do sódio. E análise qualitativa de elementos com número atômico maior que o oxigênio (>8). Os valores encontrados não são comparáveis, pois são qualitativos e não quantitativos. Nas outras amostras podem ter os mesmos elementos que o da primeira coleta, porém não detectados pela técnica (tabela 2).

Tabela 2- Caracterização de Substâncias húmicas aquáticas, e análises qualitativas de Cálcio, ferro e potássio por espectrometria de raios-x.

Parâmetros analisados	1ª Coleta	2ª Coleta	3ª Coleta
Unidade de aromaticidade	10.5	50,9	51,7
Extrato de SHA (mg/L)	3.91	3.37	1.78
Ca %	82.732	Nd	Nd
Fe %	14.897	100	Nd
K %	2.372	Nd	Nd

\*Nd = Não detectado

#### 4. Conclusão

Considerações finais, a crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas trouxe como consequência o comprometimento das águas dos rios, lagos e reservatórios. A falta de recursos financeiros nos países em desenvolvimento tem agravado esse problema, pela impossibilidade da aplicação de medidas corretivas para reverter a situação. As disponibilidades de água doce na natureza são limitadas pelo alto custo da sua obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso da água do mar e das águas subterrâneas. Deve ser, por tanto, da maior prioridade, a preservação, o controle e a utilização racional das águas doces superficiais. A boa gestão da água deve ser objeto de um plano que contemple os múltiplos usos desse recurso, desenvolvendo e aperfeiçoando as técnicas de utilização, tratamento e recuperação de nossos mananciais.

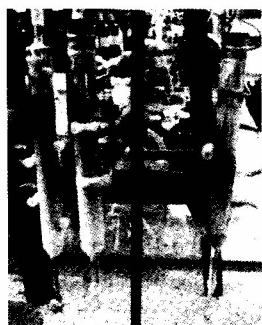


Figura 2-Resina XAD 8 saturada pela SHA.



Figura 3 - Purificação do extrato húmico.



Figura 4 - SHA concentrada.

Palavras chaves: Rio Negro-AM, Água; Substâncias Húmicas Aquáticas.

#### 5. Referências citadas

Aiken, G.R. In *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization*; Aiken, G.R.; Mcknight, M.D.; Wershaw, R.L.; MacCarthy, P., Eds.; John Wiley & Sons; New York, 1985; p 363-385.

IHSS, 2008. International humic substances society (<http://ihss.gatech.edu/ihss2/news.html>) Acesso: 05/09/2008.

Ivanissevich, A. Três cores para os rios amazônicos, *Ciência Hoje (SBPC)*, v. 11, p. 47, 1990.  
MacCarthy, P.; Suffet, I.H.; *Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants*; ACS; Washington, 1989, p 384.

Ministério da Saúde, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. *Norma de Qualidade da água para consumo humano*, Artigo 2º do decreto nº 79.367 de 9 de março de 1977.

Prado, A.G.S.; Souza, S.M.; Silva, W.T.L.; Rezende, M.O.O.; *Quim. Nova* 1999, 22, 894. Thurman, E.M.; Malcolm, R.L.; 463. *Preparative isolation of aquatic humic substances; Environmental Science Technology*, 1981, 15,463.

Rocha, J.C.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; Sargentini Jr., É.; Burba, P.; *Substâncias húmicas aquáticas: Fracionamento molecular e caracterização de rearranjos após complexação com íons metálicos; Quím. Nova* 2000, 23, 410.

Rocha, J.C.; De Sene, J.J.; Burba, P. Klockow; *J. Braz. ; Interaction of Mercury(II) with Humic Substances from the Rio Negro (Amazonas State, Brazil) by Means of an Ion Exchange Procedure; Chem. Soc.* 1998, 9, 79.

Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Furlan, M.; *Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina; Quim. Nova* 2000, 23, 472.

Sargentini Jr, E. 1999. *Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: extração, caracterização, fracionamento e distribuição de metais*. Dissertação de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara/Universidade Estadual Paulista-UNESP, Araraquara, São Paulo.

Senesi, N.; Miano, T.M.; *Humic substances in the global environment and applications on human health; Elsevier; Amsterdam*, 1994; p 1368.

Senesi, N.; In *Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behaviour; Beck, A.J.; Jones, K.; Hayes. M.H.B.; Milgelgrin, U., Eds.; Royal Society of Chemistry; Cambridge*, 1993; p 73-101.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Elimination of adsorption effects in gel permeation chromatographic of humic substances. *Analytica Chimica Acta*, v.256, p. 81-86, 1992.

Walker, I. Ecologia e biologia dos igapós e igarapés, *Ciência Hoje (SBPC)*, v. 11, p. 44-53, 1990.