



XI Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste
27 a 30 de novembro de 2012 - João Pessoa - PB

Universidade Federal de Ouro Preto
XI Simpósio de Recursos Hídricos do Nordeste
João Pessoa – Paraíba / 2012

QUANTIFICAÇÃO DE MATERIAL HÚMICO E ELEMENTOS METÁLICOS NA REGIÃO DO ALTO RIO DOCE (MG/BRASIL)

Erik Sartori Jeunon Gontijo

Hubert Mathias Peter Roeser

Gilmare Antônia da Silva

Francysmary Sthéffany Dias Oliveira

Mariana Luiza Fernandes; Kurt Friese

Maria Alzira Diniz Almeida

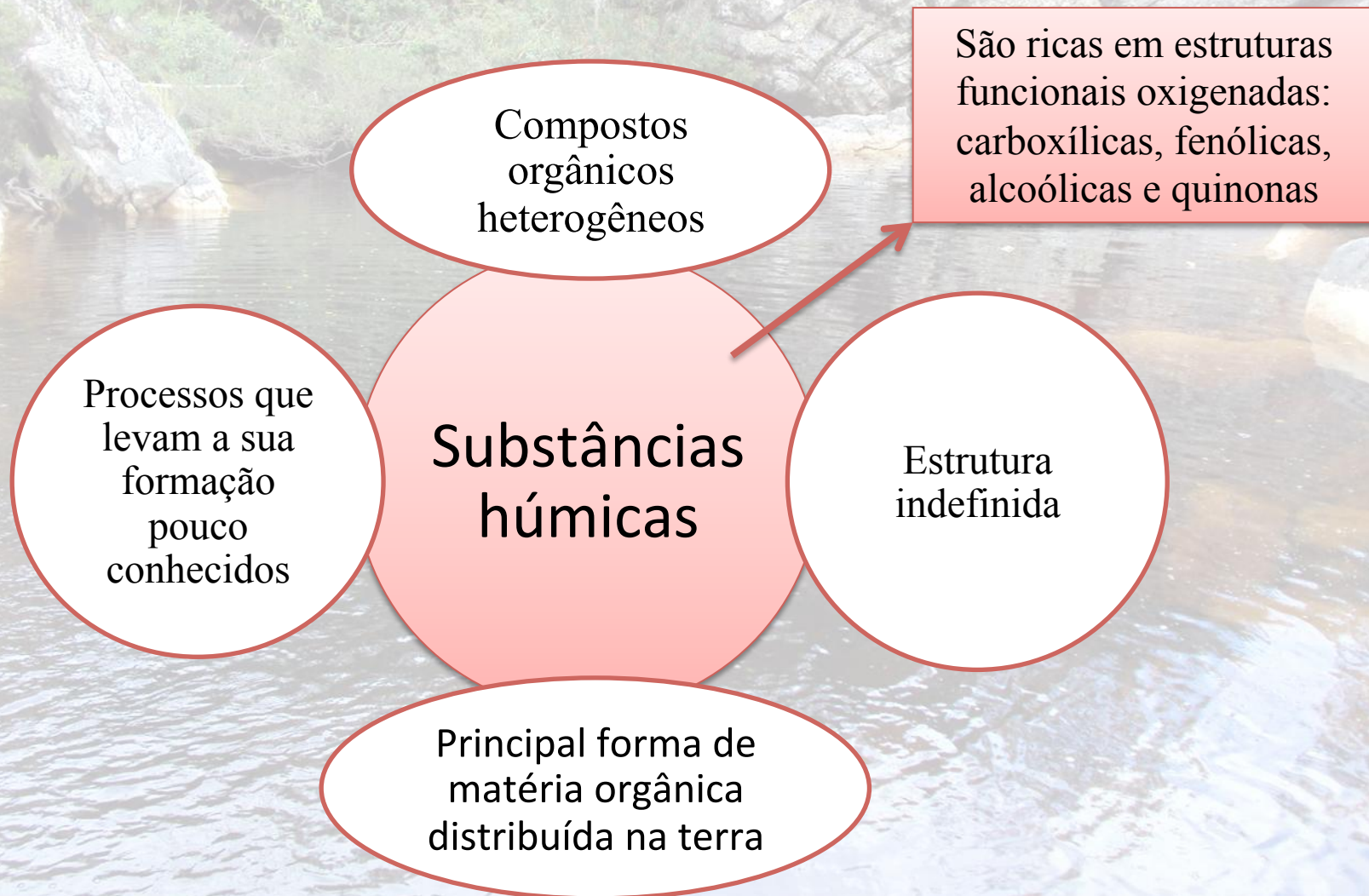
João Pessoa (PB) – Novembro/2012



Sumário

- Introdução
- Objetivos
- Área de estudo
- Materiais e métodos
- Resultados e discussão
- Conclusões

Introdução



Introdução

- **Derivadas da degradação de restos vegetais e animais por intermédio de microrganismos.**
- **No solo, as SH possuem propriedades de conter a erosão e reter água e calor (devido a sua coloração escura), facilitando a germinação de sementes.**
- **Atuam como fertilizantes ao ceder nutrientes para o desenvolvimento de plantas.**
- **Em águas naturais os compostos húmicos influenciam na disponibilidade e toxicidade de metais para os seres vivos.**
- **No meio antrópico, o material húmico age em estações de tratamento de água, podendo reagir com o cloro e formar compostos orgânicos halogenados, que possuem características cancerígenas.**
- **Em ambiente agrícola podem interagir com pesticidas, influenciando na sua concentração e mobilidade no meio**

Substâncias Húmicas Aquáticas

- Lignina é a principal fonte de SH em solos → característica mais aromáticas; são macromoléculas encontradas em plantas terrestres associada à celulose na parede celular cuja função é de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência a ataques microbiológicos e mecânicos aos tecidos vegetais.
- Considera-se que a composição das SHA de solos = SHA águas;
- Composição do material húmico: varia conforme tipo de solo, biota, condições climáticas, derrames antropogênicos (esgoto doméstico);
- SH f(clima, material parental, vegetação e topografia).

Extrato Alcalino

Solúvel em
ácidos

Insolúvel em
ácidos

Completamente
Insolúvel

Ác. Fúlvicos

Ác. Húmicos

Humina

Aumento do tamanho molecular

Diminuição da reatividade

Esquema: definição operacional de substâncias húmicas (baseado em Steinberg, C.E.W., 2003).

OS DOIS FRASCOS SÃO TRANSPARENTES!!

ác. fúlvico →

pH < 2

ác. húmico →

pH ~ 5,8



Redução na biodisponibilidade e toxicidade de compostos tóxicos

FUNÇÃO: AGENTES
LIGANTES
DESINTOXICANTES



TECNOLOGIAS ALVO:
BIOREMEDIAÇÃO E
FITOREMEDIÇÃO

Objetivos

- **EXTRAIR SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE CORPOS HÍDRICOS DA REGIÃO DO ALTO RIO DOCE (IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA);**
- **QUANTIFICAR O MATERIAL HÚMICO EXTRAÍDO POR MEIO DA ANÁLISE DE COD;**
- **QUANTIFICAR OS ELEMENTOS METÁLICOS PRESENTES NAS ÁGUAS ONDE AS SH FORAM EXTRAÍDAS;**
- **ANALISAR OS RESULTADOS POR MEIO DE TÉCNICAS EXPLORATÓRIAS MULTIVARIADAS: PODE SER IMPORTANTE TÉCNICA NA VISUALIZAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS E NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA .**

Área de Estudo

Porção leste do Quadrilátero Ferrífero (QF)






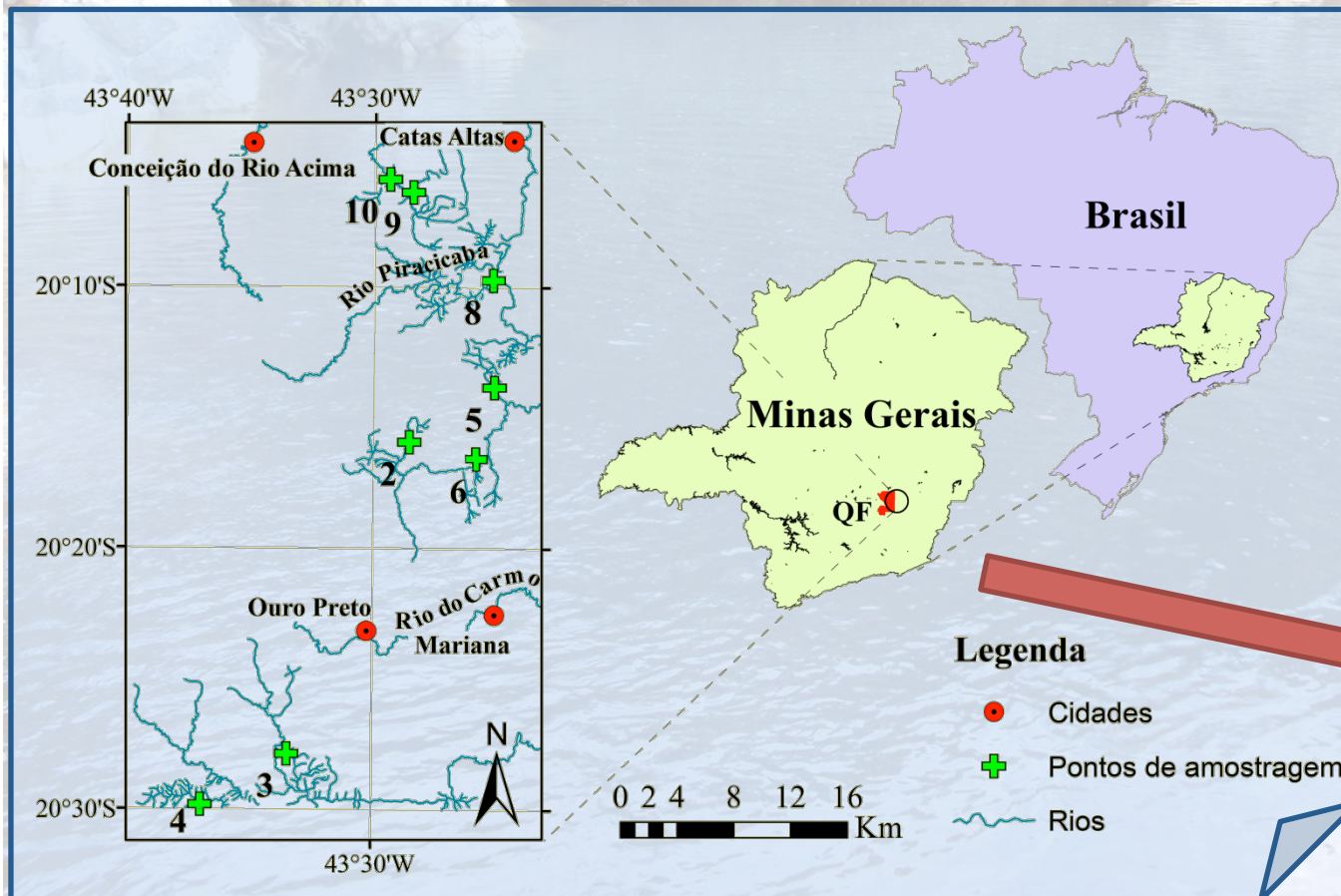
Região do Alto Rio Doce



Problemas:
-Mineração/extração de minérios;
-Atividades industriais;
-Lançamento de efluentes

Legenda

-  Cidades
-  Pontos de amostragem
-  Rios



Materiais e métodos

Foram selecionados 08 pontos, preferencialmente com maior aporte de material orgânico (coloração escura) – software Google Earth/visitas de campo

Coleta próximo as margens dos lagos/rios/brejos

Alguns pontos foram escolhidos com base em trabalhos já realizados

Elaboração de mapas com auxílio do software ArcGis 10

Materiais e métodos

- **Foram coletados cerca de 20 litros de água para cada ponto de amostragem em galões de 10 litros;**
- **Medição de alguns parâmetros físico-químicos *in situ*;**
- **Em laboratório:**
 - **Alcalinidade e cloretos;**
 - **Extração das SHA;**
 - **Determinação de íons metálicos e cloretos**
- **Análises multivariadas.**

Extração das SHA

PURIFICAÇÃO DA RESINA DAX-8

Metanol: 20 minutos

HCl 0,1 M: 24 horas

Hidróxido de Sódio 0,1 M: 24 horas

Galões com amostra foram previamente filtrados: 0,45 μm

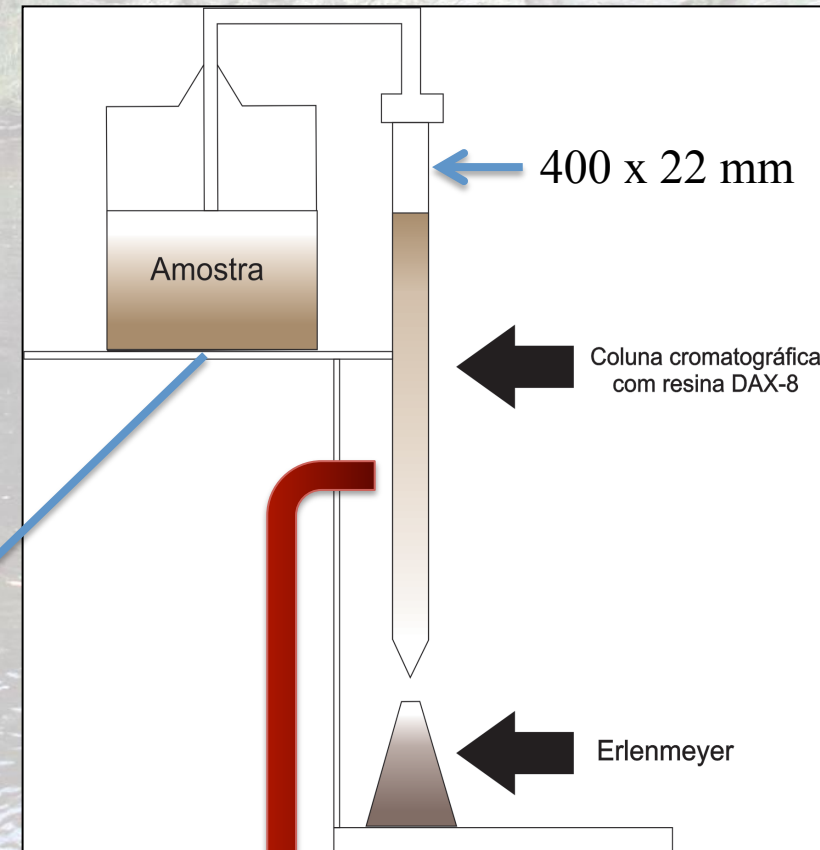
Acidificação até pH = 2

COD

Metais

EXTRATO RECOLHIDO

MONTAGEM E EXTRAÇÃO

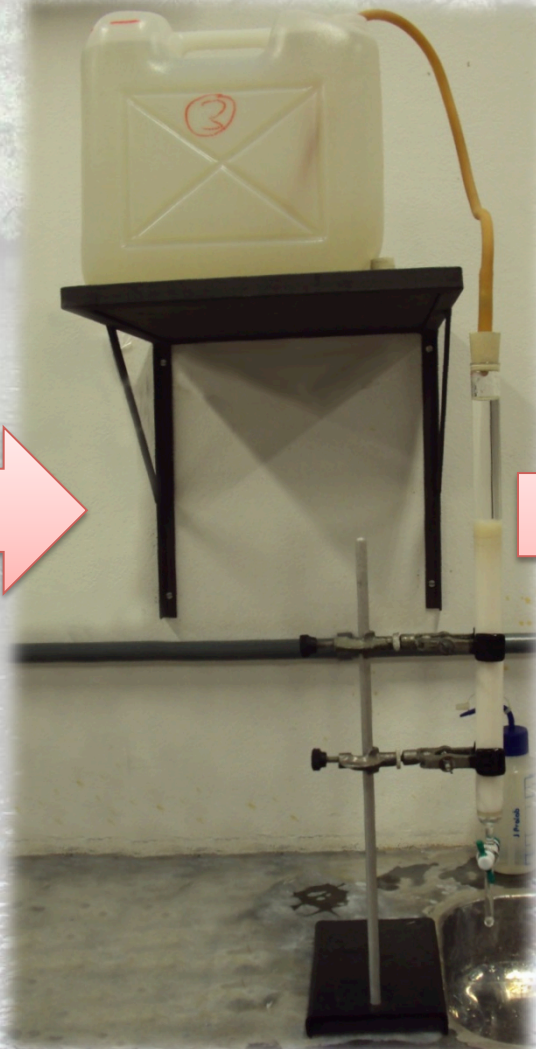


Coluna eluída com NaOH 0,1 M

COLETA DE ÁGUA



EXTRAÇÃO



ELUIÇÃO



Análise exploratória multivariada

- **Geoquímica de corpos hídricos → grande número de variáveis deve ser analisado simultaneamente;**
- **As técnicas exploratórias tem se mostrado eficazes ao avaliar correlações e interpretar os resultados obtidos;**
- **A análise exploratória é utilizada para detectar padrões de associações no conjunto de dados, podendo se estabelecer relações entre as variáveis”.**
- **Alternativas para análises multivariadas exploratórias e não lineares: rede neural de Kohonen ou SOM (*self-organising maps*);**
- **Excelente visualização na interpretação dos resultados.**

Análise exploratória multivariada

SOM: *Self-organising maps* ou rede neural de Kohonen consiste em uma camada de neurônios dispostas em uma matriz bidimensional



Todas as amostras posicionadas em um mesmo neurônio são consideradas semelhantes entre si, de acordo com o aspecto avaliado



Formação de grupamentos → mesmas características avaliadas.

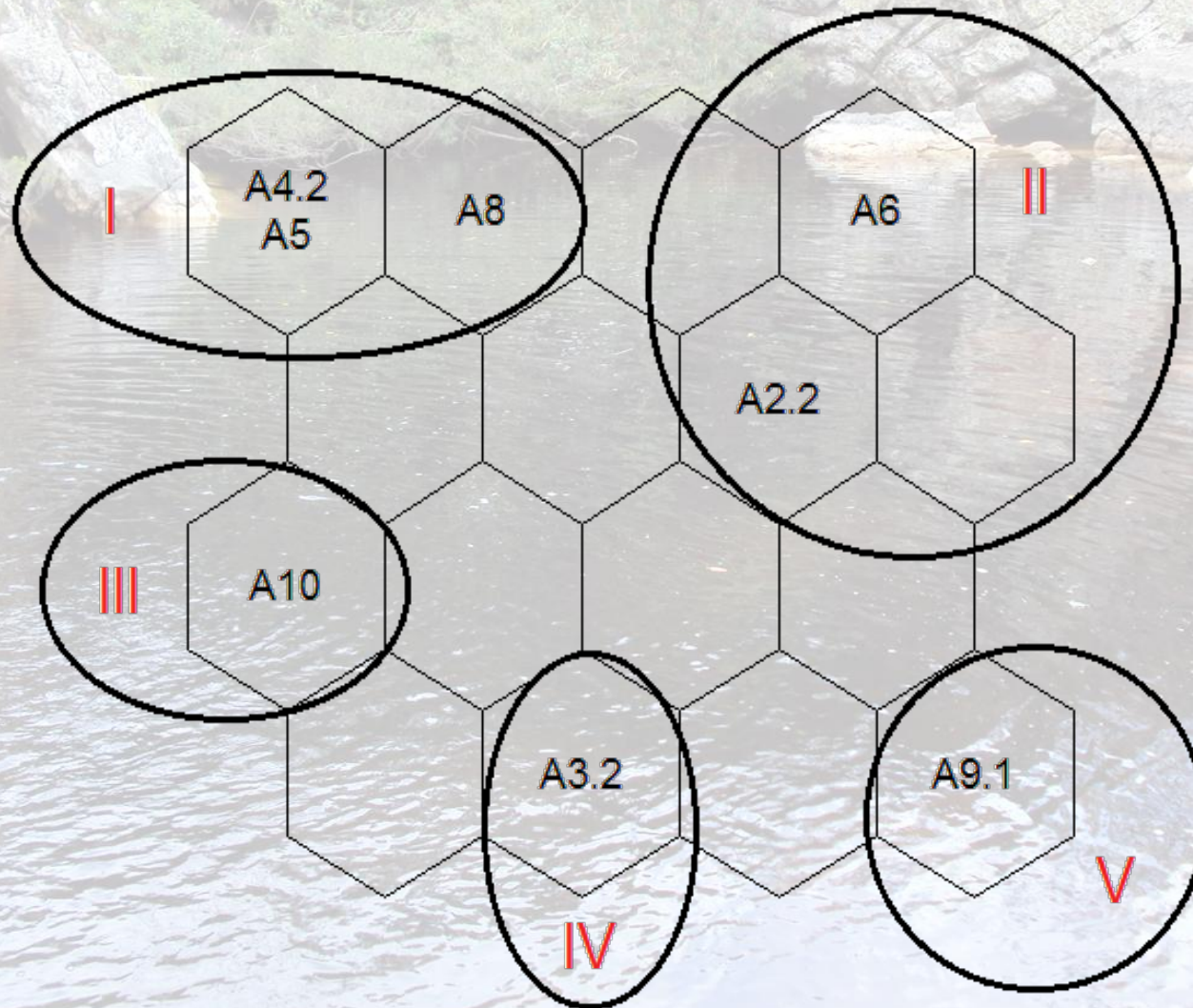
Análise multivariada

- **O software empregado foi o Matlab 7.5;**
- **Foi utilizado o toolbox da rede neural artificial de Kohonen;**
- **os resultados dos parâmetros obtidos em campo e em laboratório foram organizados em planilhas;**
- **Dados computados pelo programa, obtendo-se a rede neural de Kohonen = matriz de grupamentos com as amostras e diversas matrizes com cada variável individualmente representada.**

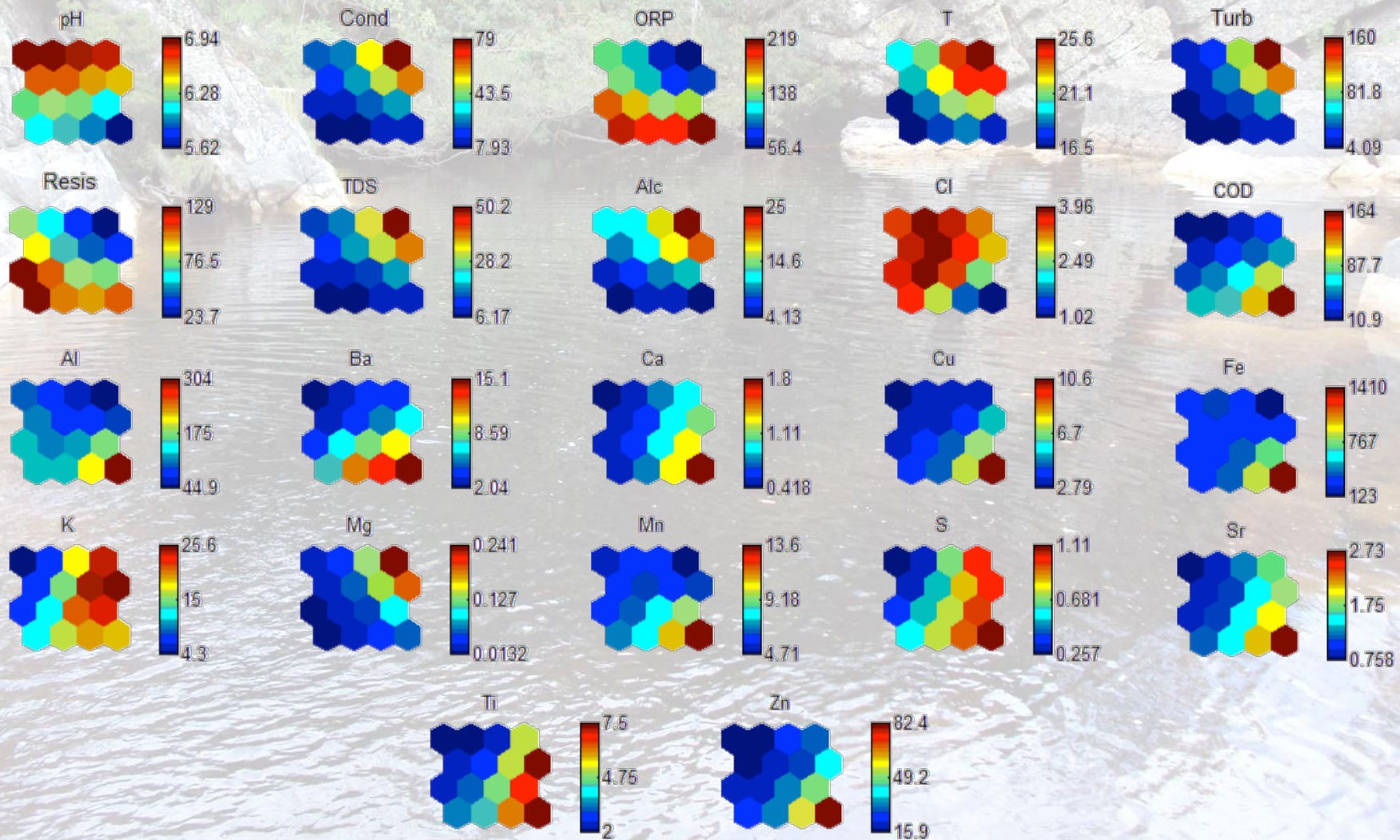
Resultados e Discussão

- Locais com maior concentração de material húmico são os pontos S9A (Serra do Caraça) e S3B (Serra do Itatiaia): foram encontrados 199,09 mg/L e 75,05 mg/L de COD, respectivamente;
- O menor valor de SHA foi observado para no ponto S5 (córrego Ouro Fino), onde foram encontrados somente 4,32 mg/L de COD.

Kohonen – Mapa de grupamentos



Kohonen: Mapa de distribuição individual das variáveis



SH tiveram uma relação com os metais Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Sr, Ti e Zn (amostras analisadas)

Resultados e discussão

SH tiveram uma relação com os metais Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Sr, Ti e Zn considerando as amostras analisadas



Hipótese: complexação com as SHA, que são capazes de ligar-se com metais (Steinberg, 2003) → maiores investigações!!

Entre os elementos não metálicos notou-se uma relação entre o enxofre e as SHA



- Hipótese: S pode ocorrer como componente estrutural de ácidos húmicos e fúlvicos;

grupo V → alto teor de compostos húmicos;

Resultados

O que diferenciou o grupo I dos demais grupamentos foram os valores de pH e Cl mais altos encontrados nas amostras S4B, S5 e S8, se comparado com as demais coletas.

•As amostras S6 e S2B, que formaram o grupo II, ficaram isolados por possuir teores mais altos de Alc, Cond, T, Turb, TDS, K, Mg, Cl e S → hipótese: coleta ter sido feita na estação chuvosa (dezembro), onde são registradas temperaturas mais altas e há maior carreamento de sedimentos para os corpos hídricos pela chuva, fazendo com que tenhamos maiores valores de condutividade, turbidez e TDS → mais investigações necessárias.

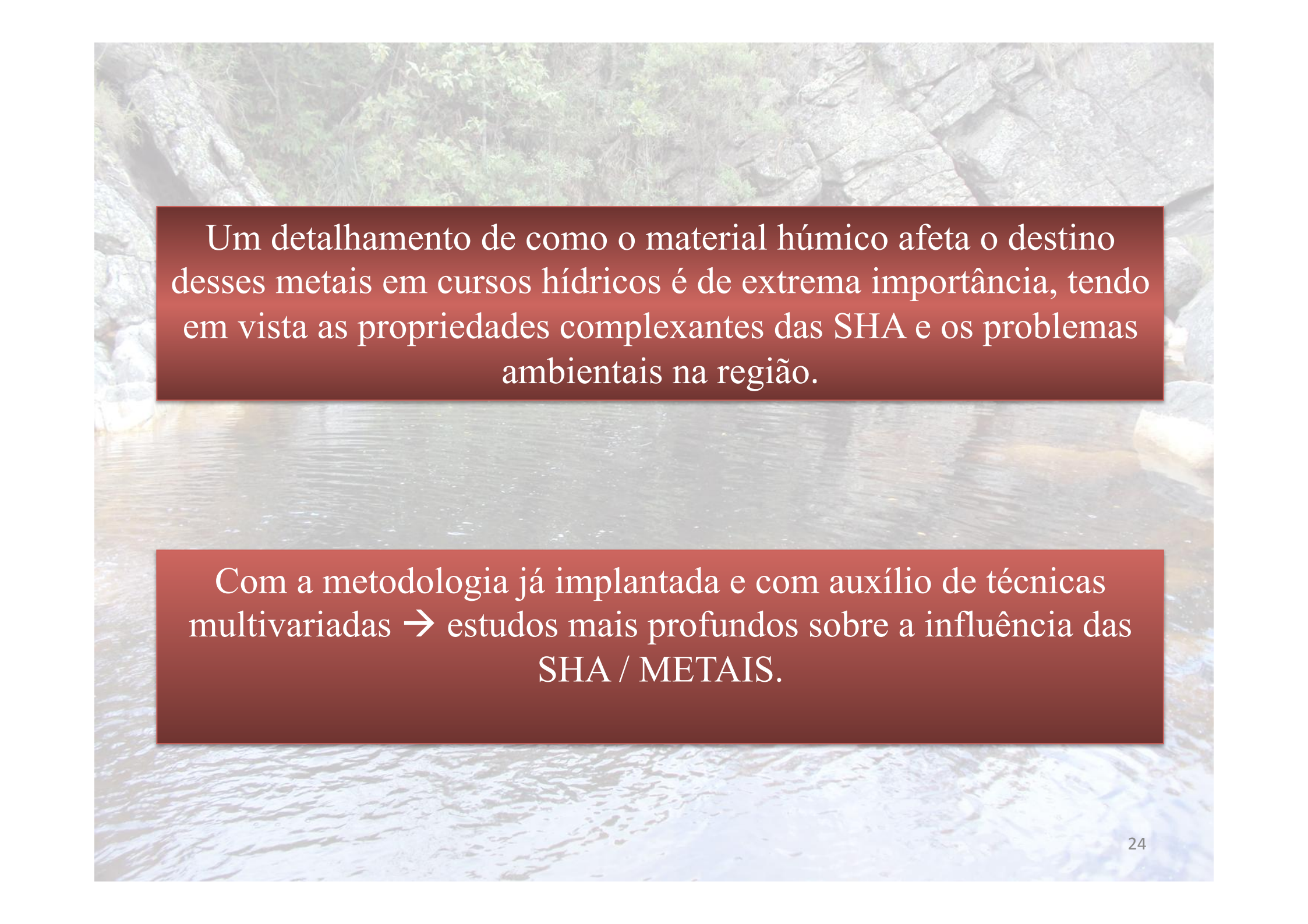
Resultados

Não foi possível notar influência do tipo de corpo hídrico na formação dos grupos



Amostras S6 e S2B (que pertencem a tipos de corpos d' água diferente) ficaram em um mesmo grupamento (grupo II).

Será necessária uma pesquisa mais detalhada sobre a relação entre os compostos húmicos e o As e ao Hg visto que esses elementos são a causa de problemas ambientais relacionados à mineração no QF.



Um detalhamento de como o material húmico afeta o destino desses metais em cursos hídricos é de extrema importância, tendo em vista as propriedades complexantes das SHA e os problemas ambientais na região.

Com a metodologia já implantada e com auxílio de técnicas multivariadas → estudos mais profundos sobre a influência das SHA / METAIS.

Conclusões

- A análise de Kohonen se mostrou uma técnica eficaz para visualizar correlações entre SH, metais e alguns parâmetro físico-químicos.
- Não foi observado influência do tipo de corpo d' água na formação de grupamentos de acordo com os pontos coletados.
- Pela análise ainda observou-se que os elementos Al, K, Ba, Ca, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti e Zn tiveram maior relação com o material húmico extraído das águas naturais → isso pode indicar maior capacidade de complexação entre esses elementos e os materiais húmicos → Maior investigação necessária!!

Conclusões

- Na área do alto rio Doce, as regiões que possuem maior concentração de material húmico são as serras do Caraça e do Itatiaia: maiores investigações necessárias.
- A rede de Kohonen pode ser usada em outras investigações geoquímicas das águas: facilidade na visualização e interpretação dos resultados.

7. Referências Bibliográficas

- ALHONIEMI, E.; HIMBERG, J.; PARHANKANGAS, J.; VESANTO, J. **SOM Toolbox**. Laboratory of Computer and Information Science, Finland. 2005.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18 ed. Washington, D.C.: American Public Health Association, 1994. 1193 p.
- ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química Nova**, v. 21, n. 6B, 2002.
- BARBOSA, A. C. **Geoprocessamento aplicado ao estudo da vegetação e do uso e ocupação do solo da região da Serra do Caraça no período do 1980-1992**. 2005. 48 p. Monografia (Especialização em Geoprocessamento). Departamento de Cartografia, UFMG, Belo Horizonte.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2 ed. São Paulo: Prentice Hall, 2005. 318 p. ISBN 978-85-7605-041-4.
- BRASIL. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo. Brasília: Ministério da Saúde, 2011.
- BRONSTEIN, K. **Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide Contamination**. National Network for Environmental Management Studies; Environmental Protection Agency; Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, DC, p.1-59. 2005
- BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loading by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, n. 5, p. 660-669, 2001. ISSN 0937-0633.
- CARVALHO FILHO, A. D.; CURI, N.; SHINZATO, E. Relações solo-paisagem no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, p. 903-916, 2010. ISSN 0100-204X.
- CETESB. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. p.43. 200988
- CHON, T.-S. Self-Organizing Maps applied to ecological sciences. **Ecological Informatics**, v. 6, n. 1, p. 50-61, Jan 2011. ISSN 1574-9541.
- ÇINAR, O. New tool for evaluation of performance of wastewater treatment plant: Artificial neural network. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 9, p. 2980-2984, Sep 2005. ISSN 1359-5113.
- ÇINAR, O.; MERDUN, H. Application of an unsupervised artificial neural network technique to multivariate surface water quality data. **Ecological Research**, v. 24, n. 1, p. 163-173, Jan 2009. ISSN 0912-3814.
- COIMBRA, V. B. C. **A ecologia da paisagem e estratégias para a ocupação e uso do solo: o entorno da RPPN Santuário do Caraça**. 2006. 197 p. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo). Escola de Arquitetura, UFMG, Belo Horizonte.
- CPRM. Excursão Virtual pela Estrada Real no Quadrilátero Ferrífero. 2007. Disponível em: < http://www.cprm.gov.br/estrada_real/geologia_estratigrafia.html >. Acesso em: dez. 2011.
- _____. GEOBANK/Download de arquivos vetoriais. 2010. Disponível em: < http://geobank.sa.cprm.gov.br/pls/publico/geobank.download.loginDownload?p_webmap=N&p_tipo=vetoriais >. Acesso em: jul. 2010.
- CRAVEIRO, A. C. S. **Análise geoquímica da água e das relações entre carbono orgânico dissolvido (COD) e elementos metálicos em lagoas, brejos e córregos no noroeste, leste e sudeste do Quadrilátero Ferrífero/MG**. 2011. 102 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). UFOP, Ouro Preto.
- DA SILVA, G. A. **Utilização de Métodos Quimiométricos em Cromatografia Gasosa com Microextração em Fase Sólida**. 2007. 149 p. Tese (Doutorado). Departamento de Química Analítica, UNICAMP, Campinas.
- DOBRAVSKY, A.; JUGDOHSINGH, R.; MCCROHAN, C. R.; STUCHLIK, E.; POWELL, J. J.; WHITE, K. N. Effect of humic acid on water chemistry, bioavailability and toxicity of aluminium in the freshwater snail, *Lymnaea stagnalis*, at neutral pH. **Environmental Pollution**, v. 140, n. 2, p. 340-347, Mar 2006. ISSN 0269-7491.
- DUTRA, G. M.; RUBBIOLI, E. L.; HORTA, L. S. **Gruta do Centenário, Pico do Inficionado (Serra da Caraça), MG: A maior e mais profunda caverna quartzítica do mundo**. Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. Brasília: SIGEP-UNB. 1: 544 p. 2002.89
- EBRAHIMPOUR, M.; MUSHRIFAH, I. Heavy metal concentrations (Cd, Cu and Pb) in five aquatic plant species in Tasik Chini, Malaysia. **Environmental Geology**, v. 54, n. 4, p. 689-698, 2008. ISSN 0943-0105.
- ELKINS, K. M.; NELSON, D. J. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 228, n. 2, p. 205-225, Jun 2002. ISSN 0010-8545.
- GAMBLE, A.; BABBAR-SEBENS, M. On the use of multivariate statistical methods for combining in-stream monitoring data and spatial analysis to characterize water quality conditions in the White River Basin, Indiana, USA. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 2, p. 845-875, Jan 2012. ISSN 0167-6369.
- GARCIA, J. S.; DA SILVA, G. A.; ARRUDA, M. A. Z.; POPPI, R. J. Application of Kohonen neural network to exploratory analyses of synchrotron radiation x-ray fluorescence measurements of sunflower metalloproteins. **X-Ray Spectrometry**, v. 36, n. 2, p. 122-129, Mar-Apr 2007. ISSN 0049-8246.
- GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. **Methods of Seawater Analysis**. 3rd ed. New York: Wiley-VCH, 1999. 600 p. ISBN 9783527295890.
- HESSEN, D. O.; TRANVIK, L. J. **Aquatic Humic Substances: Ecology and Biogeochemistry**. Berlin: 1998. 346 p. ISBN 978-3-540-63910-7.
- IBGE. Biblioteca - Coleção Digital. 2011. Disponível em: < <http://biblioteca.ibge.gov.br/> >. Acesso em: Mar. 2011.
- IHSS. Isolation of IHSS Aquatic Humic and Fulvic Acids. 2008. Disponível em: < <http://www.humicsubstances.org/aquaticchafa.html> >. Acesso em: Mar. 2011.
- JANOS, P. Separation methods in the chemistry of humic substances. **Journal of Chromatography A**, v. 983, n. 1-2, p. 1-18, Jan 2003. ISSN 0021-9673.
- KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259-263, 2006.
- LEE, W. S.; KWON, Y. S.; YOO, J. C.; SONG, M. Y.; CHON, T. S. Multivariate analysis and self-organizing mapping applied to analysis of nest-site selection in Black-tailed Gulls. **Ecological Modelling**, v. 193, n. 3-4, p. 602-614, Mar 2006. ISSN 0304-3800.90
- LEPSCH, I. F.; SILVA, N. M. D.; ESPIRONELLO, A. Relação entre matéria orgânica e textura de solos sob cultivo de algodão e cana-de-açúcar, no estado de São Paulo. **Bragantia**, v. 41, p. 231-236, 1982. ISSN 0006-8705.
- MACHADO, F. B. Museu "Heinz Ebert". 2001. Disponível em: < <http://www.rc.unesp.br/museudpm/> >. Acesso em: fev. 2012.
- MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 8 ed. Boca Raton : Lewis Publishers, 2005. 783 p.
- MCDONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, n. 2, p. 105-124, Dec 2004. ISSN 0003-2670.
- OLIVEIRA, L. C. **Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular**. 2007. p. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, UNESP, Araraquara.
- OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais**. 2007. 150 p. Tese (Doutorado em Geologia). Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- PERMINOVA, I. V.; HATFIELD, K. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. In: PERMINOVA, I. V.; HATFIELD, K., *et al* (Ed.). **Remediation Chemistry of Humic Substances: Theory and Implications for Technology**: Springer Netherlands, v.52, 2005. p.3-36. (NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences). ISBN 978-1-4020-3252-3.
- PEURAVUORI, J.; LEHTONEN, T.; PIHLAJA, K. Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins - Comparative study using pyrolysis gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 471, n. 2, p. 219-226, Nov 2002. ISSN 0003-2670.

- PICCOLO, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810-832, 2001. ISSN 0038-075X.
- RADAMBRASIL. **Levantamento de recursos naturais. Rio de Janeiro/Vitória (folhas SF 23/24)**. Rio de Janeiro: 1983. 767 p.
- RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter - a review. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 319-331, Apr 2004. ISSN 0045-6535.91
- ROCHA, J. C.; JUNIOR, E. S.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; DOS SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, n. 3, p. 551-559, Dec 4 2000. ISSN 0039-9140.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. 1 ed. São Paulo: Editora Unesp, 2003. 120 p. ISBN 85-7139-474-1.
- ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; DOS SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic substances (Rio Negro) - Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, n. 5, p. 699-707, Dec 2003. ISSN 0039-9140.
- ROESER, H. M. P.; ROESER, P. A. O Quadrilátero Ferrífero - MG, Brasil: Aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados. **Geonomos**, v. 18, n. 1, p. 34-37, 2010. ISSN 0104-4486.
- ROSA, A. H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de Potássio**. 1998. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, UNESP, Araraquara.
- _____. **Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. 2001. 87 p. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, UNESP, Araraquara.
- RUCHKYS, U. D. A. **Patrimônio Geológico e Geoconservação no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais: Potencial para a Criação de um Geoparque da UNESCO**. 2007. 211 p. Tese (Doutorado). Instituto de Geociências, UFMG, Belo Horizonte.
- SANTOS, A. R. D. **Identificação de faces humanas através de PCA-LDA e redes neurais SOM**. 2005. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica). Universidade de São Paulo, São Carlos.
- SILVA, F. R. **A paisagem do Quadrilátero Ferrífero, MG: Potencial para o uso turístico da sua geologia e geomorfologia**. 2007. 144 p. Dissertação (Mestrado em Geografia). Departamento de Geografia, UFMG, Belo Horizonte.
- SILVA, S. S. **Estudos sobre a relação entre o carbono Orgânico Dissolvido e elementos metálicos maiores e traços em águas do leste do Quadrilátero Ferrífero, MG**. 2010. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.92
- SOARES, C. R. F. S.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; CURI, N.; ACCIOLY, A. M. A. Diagnóstico e reabilitação de solo contaminado por metais pesados: um estudo de caso. V Simpósio Nacional Sobre Recuperação de Áreas Degradadas, 2002. Lavras. Universidade Federal de Lavras. p.224-226.
- SOUZA, C. G. D. **Caracterização de solos nos arredores da Serra Três Irmãos e da Serra da Moeda - Quadrilátero Ferrífero/MG**. 2006. 97 p. Dissertação (Mestrado em Geografia). Instituto de Geociências, UFMG, Belo Horizonte.
- STEINBERG, C. **Ecology of Humic Substances in Freshwaters**. Berlin: Springer-Verlag, 2003. 440 p. ISBN 978-3-540-43922-6.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 512 p.
- THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. PREPARATIVE ISOLATION OF AQUATIC HUMIC SUBSTANCES. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 4, p. 463-466, 1981. ISSN 0013-936X.
- TIPPING, E. **Cation Binding by Humic Substances**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002. 444 p. ISBN 9780521621465.
- TOSCANO, I. A. S. **Influência das substâncias húmicas aquáticas na determinação de atrazina por imunoensaio (ELISA)**. 1999. 107 p. (Doutorado). Departamento de Química, UNESP, Araraquara.
- VARAJÃO, C. A. C. A questão da correlação das superfícies de erosão do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 21, n. 2, p. 138-145, 1991.
- WATT, B. E.; MALCOLM, R. L.; HAYES, M. H. B.; CLARK, N. W. E.; CHIPMAN, J. K. Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland. **Water Research**, v. 30, n. 6, p. 1502-1516, Jun 1996. ISSN 0043-1354.
- WOOD, S. A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). **Ore Geology Reviews**, v. 11, n. 1-3, p. 1-31, Jun 1996. ISSN 0169-1368.
- ZARA, L. F. **Redução de mercúrio iônico por substâncias húmicas aquáticas**. 2001. 122 p. Tese (Doutorado). Departamento de Química, UNESP, Araraquara

Agradecimentos

- FAPEMIG
- CNPq
- UFOP
- Fundação Gorceix