



Substâncias húmicas: Importância, estruturas químicas e interação com mercúrio¹

Wamber Broni de Souza², Genilson Pereira Santana³.

Submetido 04/12/2014 – Aceito 16/12/2014 – Publicado on-line 30/12/2014

Resumo

As substâncias húmicas (SH) desempenham papel importante no ambiente. Elas são responsáveis por transportar e biodisponibilizar nutrientes para as plantas, bem como complexar metais e compostos orgânicos, que são potencialmente tóxicos à vida terrestre e aquática. No caso do Hg participam diretamente no ciclo deste metal na natureza, reduzindo-o de Hg^{2+} para Hg^0 e imobilizando-o por complexação. Esta revisão descreve a importância das SH para o ambiente, abordando aspectos sobre a estrutura química dos ácidos fúlvicos e húmicos e a interação com o Hg, um metal altamente tóxico.

Palavras-Chave: Ácido húmico, ácido fúlvico, mercúrio, rio Suwannee.

Abstract

Humic substances (HS) play an important role in the environment. They are responsible for carrying and biodisponibilizar plant nutrients as well as complexing metals and organic compounds, which are potentially toxic to terrestrial and aquatic life. In the case of Hg directly participate in the cycle of this metal in nature, reducing it of Hg^{2+} to Hg^0 and immobilizing it for complexation. This review describes the importance of the environment SH, addressing aspects of the chemical structure of humic and fulvic acids and interaction with the mercury, a metal highly toxic.

Key-words: Humic acid, Fulvic acid, Mercury, Suwannee River.

¹ Parte da tese de Doutorado do primeiro autor junto à Universidade Federal do Amazonas.

² Professor Assistente do Colegiado de Zootecnia da Universidade Federal do Amazonas, ICSEZ, Estrada Parintins-Macurany, 1805, Jacaréacanga, Parintins, Amazonas, email: wambersa@ufam.edu.br

³ Professor Associado do Departamento de Química da Universidade Federal do Amazonas – Depto de Química, ICE, Av. Gal. Rodrigo Octávio, 3.000, Coroado II, Manaus, Amazonas, e-mail: gsantana2005@gmail.com

1. Introdução

Substâncias húmicas (SH) são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos, formadas por reações químicas e bioquímicas durante a decomposição e transformação de restos de plantas e microrganismos. Lignina e os seus produtos de transformação, assim como polissacáridos, melanina, cutina, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos, partículas finas carvão, etc., são componentes importantes que participam neste processo (MUSCOLO et al., 2013).

Os primeiros estudos para compreender a origem e a composição das SH foram realizados por Sprengel entre 1826 e 1837. Este pesquisador observou que solos mais alcalinos apresentavam maior quantidade de AH, tornando-os mais férteis. Mulder e contemporâneos seguiam a linha de que diferentes frações húmicas eram compostas quimicamente individuais e não possuíam nitrogênio em sua estrutura molecular. Ao final do século XX, começaram a ser realizados estudos a fim de classificar as frações húmicas.

O termo "SH" é usado num sentido genérico para aquelas substâncias formadas por ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e huminas. Todos são partes de um sistema supramolecular extremamente heterogêneo e as diferenças entre as subdivisões são devido às variações na composição química, acidez, grau de hidrofobicidade, e associações de moléculas (LIU et al., 2013).

Com base na solubilidade em função do pH, as SH podem ser divididas em três frações. AH é a fração que é solúvel sob as condições de pH alcalino e sub-neutro, AF é a fração solúvel em água independentemente do pH e humina que é a fração insolúvel a qualquer valor de pH (NUZZO, et al, 2013). A Tabela 1 mostra a classificação aceita atualmente para os diversos tipos de SH.

As SH desempenham papel importante na sustentabilidade da vida terrestre, sua natureza química heterogênea exerce papel multifuncional no ambiente por meio do controle do ciclo biogeoquímico do carbono (LAL, 2004.; PICCOLO, et al, , 2004), fornecendo nutrientes para o crescimento das plantas (NARDI, et al, 2007), e interagindo com poluentes inorgânicos (NEBBIOSO e PICCOLO, 2009) e orgânicos (SMEJKALOVÁ et al., 2009).

A fim de demonstrar a importância das SH os seguintes tópicos foram abordados nesta revisão: substâncias húmicas; importância das substâncias

húmicas, estrutura e composição das substâncias húmicas, Interação entre substâncias húmicas e Hg.

Tabela 1. Definições usadas na química do húmus

Termos	Definições
SH /material húmico/húmus	Substâncias de cor escura, alto peso molecular, estrutura complexa e indefinida. Resultantes da decomposição de vegetais e animais.
Substâncias não húmicas	Substâncias presentes no solo, com baixo peso molecular, composição e estrutura definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras, lipídeos, resinas, ácidos graxos, etc.
Humina	Parte do material orgânico presente no solo, de cor escura, insolúvel em bases e ácidos.
Ácido fúlvico	Material colorido remanescente, após separação dos AH por precipitação em meio ácido
Ácido húmico	Material orgânico de cor escura. Pode ser extraído do solo por vários reagentes e é insolúvel em meio ácido (pH < 2).

Fonte: Rocha e Rosa (2003)

2. Metodologia

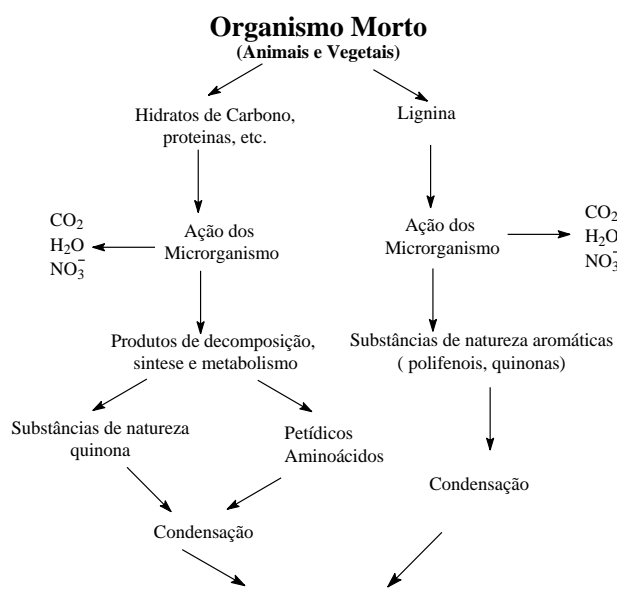
Para a realização desta revisão sobre as SH foram consultadas obras desde os anos 70 até atual. Foram consultadas fontes bibliográficas como: *Scopus*, *Scirus*, *Chemical Abstract* e *SciELO*.

3. Substâncias húmicas

O material orgânico que cai na superfície do solo é incorporado até a profundidade de 60 cm. Em seguida, parte desse material começa a se decompor por um processo conhecido como humificação (Figura 1). Nesse processo são observadas transformações químicas, físicas e biológicas.

As *transformações químicas* começam imediatamente após a morte dos tecidos. Nessa fase ocorre um ataque microbiológico sobre os compostos facilmente fermentáveis como açúcares, hemiceluloses, amido e pectinas. As *transformações físicas* consistem no trituração e incorporação ao solo dos resíduos orgânicos. A fauna do solo, representada pelos ácaros, colêmbolas, minhocas, etc são os responsáveis

pela transformação física. Finalmente, as transformações biológicas são operadas pelos microrganismos, tais como os fungos. Após a digestão, tem-se nos excrementos da microflora compostos solúveis e/ou miscíveis em água e uma parte residual. Como resultado dessas transformações tem-se a formação de vários grupos funcionais (Tabela 2).



Moléculas Primárias das Substâncias Húmicas

Figura 1. Representação esquemática da transformação da matéria orgânica do solo (Fonte: COSTA, 1985).

Do ponto de vista ambiental, a humificação é um processo gradativo que leva milhares de anos, sendo globalmente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos. Estima-se que 50% do carbono dissolvido em águas superficiais e oceânicas consistem de matéria orgânica do tipo refratária (BURBA et al., 1994.; ROCHA et al.,1998.). Além disso, as condições climáticas e a atividade microbológica são fatores que influenciam enormemente a concentração e as características das SH (COSTA, 1985).

3.1 Estrutura e composição das substâncias húmicas

Já se compreendia, no final do século XIX, que as SH eram uma mistura complexa de substâncias orgânicas com natureza principalmente coloidal e com propriedades fracamente ácidas. Também já se tinha informações a respeito da sua interação com outros componentes do solo. No começo do século XX muitos pesquisadores tentaram elucidar uma estrutura de natureza química das

SH. As duas principais correntes dessa época eram: i) que as SH teriam a lignina como precursor e ii) que a celulose ou açúcares simples seriam as fontes de SH.

Alguns pesquisadores propuseram estruturas químicas para as SH. Cada estrutura proposta foi caracterizada por grupos funcionais similares com a presença de componentes alifáticos e aromáticos. A Figura 2 mostra a estrutura proposta por Fuchs.

Tabela 2. Grupo ligantes existente na estrutura dos AH e AF

Grupo	Estrutura	Classificação
	$R-NH_2$	Amina primária
Nitrogenados	R_1-NH-R_2	Amina secundária
	R_1-NH-R_2 R_3	Amina Terciária
Carbonila	$R_1-C(=O)-$	Aldeídos ou cetonas
Hidroxila	$R-OH$	Álcoois
Carbonila	$R-COO^-$	Ácidos carboxílicos ou acetatos
Imina	$R_1-C(=NH)-R_2$	
Tioéter	R_1-S-R_2	
Fosfonatos	$O=P(OH)(O^-)-R$	
Sulfonatos	$O=S(=O)-R$	

A Figura 3 mostra a estrutura proposta por Schulten e Schntzer, (1993). Nessa proposta o oxigênio está presente como grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres. O nitrogênio está presente como estruturas

heterocíclicas e como nitrilas. A composição elemental da estrutura das SH na Figura 3 é $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$ e tem tamanho molecular de 5540 Da.

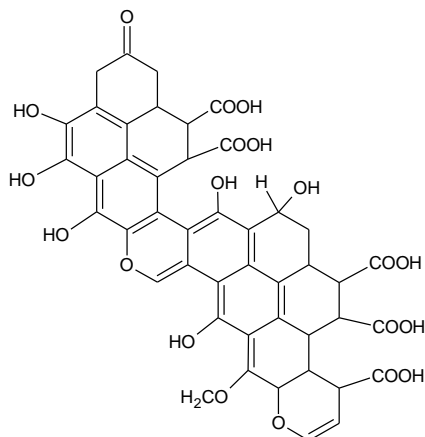


Figura 2: Estrutura das SH proposto por Fuchs (STEVENSON, 1994)

Na Figura 4 é apresentado um modelo de estrutura para os ácido fúlvicos (ELKINS e NELSON, 2002). Os principais grupos funcionais são: carboxílicos e dicarboxílicos alifáticos e aromáticos, hidroxilas fenólicas e alcóolicas, carbonilas, hidroxíácidos e ácido salicílico.

A Figura 5 mostra um modelo de estrutura do ácido fúlvico do rio Suwannee que é baseada em evidências experimentais (propriedades espectroscópicas e eletroquímicas) (NANTSIS, e CARPER, 1998; TROUT, e KUBICKI, 2006.; RAMALHO, et al, 2007). Por várias décadas, as SH foram consideradas como polímeros macromoleculares (STENVENSON, 1994). Essa afirmação foi baseada na proposta de que SH seriam macromoléculas orgânicas, apresentando características similares às macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e lignina. e, mais recentemente, Sein, et al. (1999) propôs a existência de espaços vazios de diferentes tamanhos, onde poderiam ser alojados outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteináceos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes, além de elementos inorgânicos como argilas e óxidos-hidróxidos.

3.1 Importância das substâncias húmicas

A Tabela 3 apresenta as propriedades gerais das substâncias húmicas e sua importância para o solo.

Tabela 3. Propriedades Gerais das SH e seus efeitos no solo

Propriedades	Observações	Efeitos no solo
Cor	A cor escura de muitos solos é causada pelas SH;	Retenção de calor, auxílio na germinação de sementes.
Retenção de água	Podem reter água até 20 vezes sua massa;	Evitam a erosão e mantêm a umidade do solo
Combinação com argilominerais	Cimentam partículas do solo formando agregados;	Permitem a troca de gases e aumentam a permeabilidade do solo
Quelação	Formam complexos estáveis com Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} e outros cátions;	Melhoram a disponibilidade de nutrientes para as plantas maiores
Insolubilidade em água	Devido a sua associação com argilas e sais de cátions di e trivalentes;	Pouca matéria orgânica é lixiviada;
Ação tampão	Tem função tamponante em amplos intervalos de pH;	Ajudam a manter as condições reacionais do solo;
Troca de cátions	A acidez total das frações isoladas do húmus varia de 300 a 1.400 cmoles kg^{-1} ;	Aumentam a concentração total de carbono do solo. De 20 a 70% da CTC de solos se deve a matéria orgânica;
Mineralização	A decomposição da matéria orgânica fornece CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} .	Fornecimento de nutrientes para o crescimento das plantas.

Fonte: Stevenson (1994) adaptado por Rocha et al. (2009).

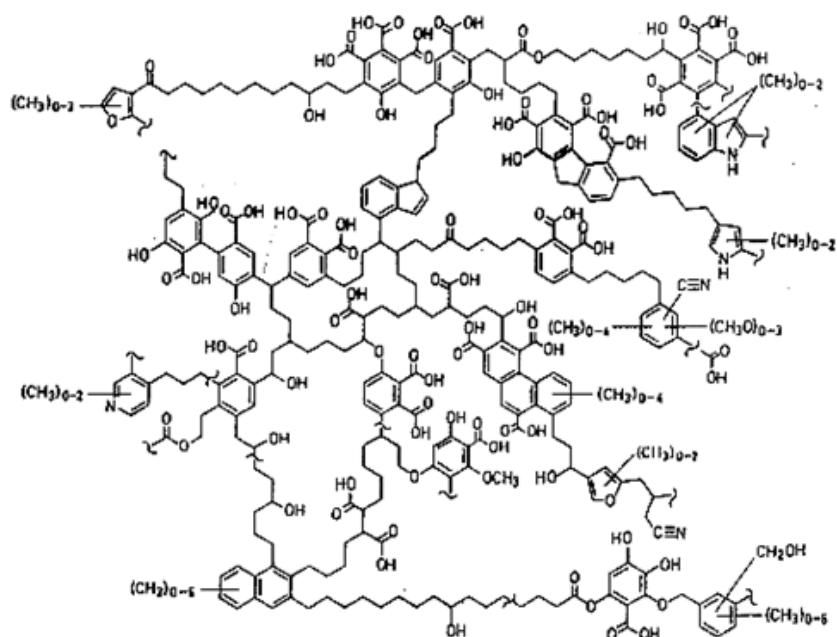


Figura 3. Modelo de ácido húmico proposto por SCULTEN e SCNTZER (1993)

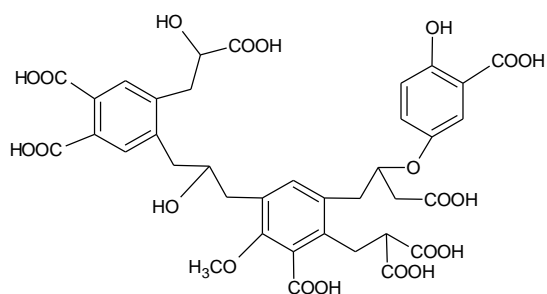


Figura 4. Modelo de estrutura de ácido fúlvico proposta por ELKINS e NELSON (2002)

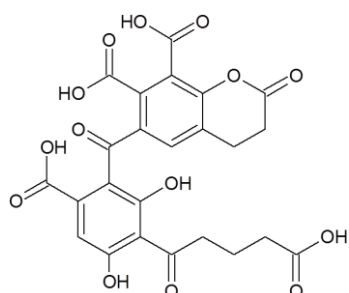


Figura 5. Modelo de estrutura proposta para o ácido fúlvico do rio Suwannee

O primeiro a postular uma descrição alternativa para a estrutura molecular das SH foi Wershaw, 1986. Ele propôs que as SH, sendo anfífilas, formam misturas de agregados de moléculas em solução. Em sua opinião, agregados húmicos são mantidos por mecanismos de ligação

como as ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas (WERSHAW, 1993). Por considerar o conceito micelar bem estabelecido (PUCHALSKI et al., 1992.; WERSHAW, 1993), sugerem que agregados húmicos são semelhantes às micelas as quais possuem interiores preferencialmente compostos por porções hidrofóbicas e os componentes carregados estão posicionados na superfície externa. Engebretson, e Wandruszka, (1997). usando fluorescência e pireno em seus estudos, mostraram evidências experimentais em favor do modelo de micelas. Piccolo et al. (1996) foram os primeiros a mostrar que a estrutura macromolecular das SH pode não ser inteiramente polimérica. Segundo Piccolo e Conte, (2000). o grande tamanho molecular geralmente observado pode ser considerado como um resultado de associações de pequenas moléculas influenciadas por forças fracas tais como ligações de hidrogênio, que podem ser facilmente desfeitas.

Dependendo do ecossistema a composição elementar das SH sofre certa variação. Os elementos encontrados nas SH são: carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo, sendo que destes elementos a maior quantidade encontrada são o carbono e o oxigênio (ROCHA et al., 2003). Em geral, os ácidos fúlvicos apresentam maior quantidade de oxigênio

do que os ácidos húmicos. Os ácidos húmicos maior quantidade de carbono que os ácidos fúlvicos. O oxigênio aparece na sua maioria, em forma de carboxilas e hidroxilas fenólicas e, em minoria, na forma de grupos como éteres, álcoois, ésteres. Dependendo da fonte de matéria orgânica que deu origem à SH, outros grupos funcionais contendo nitrogênio, enxofre ou fósforo, podem aparecer.

Infere-se da Tabela 4 que os ácidos húmicos (AH) têm maior teor de carbono e menor teor de oxigênio em relação ao ácido fúlvico (AF). Além disso, os AH apresentam uma quantidade um pouco maior de nitrogênio do que AF. O grau de aromaticidade é dado pela razão C/H e nas SH é maior para os AH. Por sua vez, os AF possuem mais grupos funcionais de natureza ácida (carboxila, em geral), cuja acidez total está em torno de 9 a 14 mol Kg⁻¹ sendo mais elevada do que a dos AH que varia de 4 a 8,7 mol Kg⁻¹. Esta variação depende do ecossistema e do método de extração das SH (CHEN et al., 2008).

Tabela 4. Composição elementar média (%) de AH e AF extraídos de solos de origem pedogênica

Elemento	AH	AF
C	53,8-58,7	40,7-50,6
H	3,2-6,2	3,8-7,0
O	32,8-38,3	39,7-49,8
N	0,8-4,3	0,9-3,3
S	0,1-1,5	0,1-3,6

Fonte: Rocha e Rosa (2003)

Na Tabela 5 estão registrados alguns valores de composição elementar em percentual de AF e AH extraídos de águas naturais.

Tabela 5. Composição elementar (%) de SH extraídas de águas naturais

Elemento	AF	AH
C	55,03	54,99
H	5,24	4,84
O	36,08	33,64
S	2	1,51
N	1,42	2,24

Fonte: Rocha et al. (2009).

Conforme mostrado na Tabela 5, os ácidos húmicos extraídos de águas naturais apresentam menor teor de oxigênio do que os ácidos fúlvicos. Todavia, os ácidos fúlvicos extraídos de águas naturais apresentam maior teor

de carbono, em relação aos AH. O conteúdo de N, em geral, para o ácido fúlvico é menor do que para o ácido húmico, seja em amostras extraídas de solos ou de águas. Na Tabela 6 são apresentados os valores das concentrações de SH extraídas de águas naturais.

Tabela 6. Concentrações estimadas de SH extraídas de águas naturais

Águas	Concentração (mg L ⁻¹)
Superficiais	7 - 30
Subterrâneas	20
Marinhas*	2,9x10 ⁻³

*Teor de ácidos húmicos aquáticos (fração das SH) obtidas. Fonte: Rocha et al. (2009) e seus autores.

Devido ao fato da concentração das SH ser tão pequena em águas naturais, a extração versus a avaliação da sua concentração são etapas fundamentais para os estudos relacionados com as suas propriedades. São requeridos grandes volumes de amostra de água para extrair quantidades satisfatórias de material húmico, devido à baixa concentração das SH em águas naturais (ROCHA et al., 2003).

3.3 Interação entre substâncias húmicas e Hg

Uma das reações responsáveis pela ligação no processo de metilação do Hg são aquelas que ocorrem com os grupos funcionais da substância húmica (RAVICHANDRAN, 2004). A interação entre Hg e substâncias húmicas tem como característica principal na literatura a certeza da ocorrência de dois processos: redução e/ou complexação.

Os ácidos húmicos podem formar complexo com diferentes metais potencialmente tóxico, inclusive o Hg²⁺ (MEILI et al., 1991). No caso do Hg a complexação se deve a alta afinidade pelos ácidos fúlvicos e húmicos (GUIFEN et al., 2006.) A ligação entre o Hg e as substâncias húmicas são tão fortes que a especiação e o conteúdo de Hg é amplamente controlados pelos complexos húmicos. Evidentemente, o valor de pH é uma variável importante no processo de complexação. Yin et al., (1997) afirmam que o Hg²⁺ se liga fortemente com substâncias húmicas em valores de pH 2,0, 4,0 e 6,0.

Por causa desse fenômeno os ácidos húmicos influenciam no transporte e transformação do Hg em sistemas solo-planta, especialmente em solos com baixo teor de argila; na redução da quantidade de Hg disponível no solo, impedido o Hg de ser transportado para plantas ou lixiviado; na prática, os ácidos húmicos controlam o transporte de Hg na cadeia alimentar de solos poluídos por Hg. (WANG, et al, 1995).

A complexação entre os ácidos húmicos e o Hg pode reduzir a produção do mercúrio metilado, diminuindo a disponibilidade de Hg-inorgânico dissolvido pela metilação de bactérias. Como agentes complexantes, as SH influem no transporte, acúmulo, toxicidade, biodisponibilidade de espécies metálicas e nutrientes para plantas e/ou organismos da micro ou macrofauna. Além do que, interagem com compostos orgânicos antrópicos como pesticidas e herbicidas (xenobióticos), por efeitos: adsorção, solubilização, hidrólise, processos microbiológicos e fotossensibilizantes. Outro importante papel desempenhado pelas SH é o efeito solubilizante sobre os compostos orgânicos influenciando na dispersão, mobilidade, e no transporte desses produtos xenobióticos, nos sistemas terrestres e aquáticos. Em altas concentrações, durante o processo de tratamento de água, as SH podem reagir com o cloro, produzindo compostos orgânicos halogenados, os quais possuem características cancerígenas. (ROCHA et al., 1997.; ROCHA et al.,2003; ROCHA et al., 2009).

Dentre os sítios ligantes da estrutura química dos ácidos húmicos as interações mais fortes são determinadas principalmente por grupos oxigenados. Por outro lado, a maior capacidade complexante do AF é atribuída ao elevado teor de grupos carboxílicos. (CHAI et al., 2012).

Além disso, o mecanismo da redução do Hg pelas substâncias húmicas não é bem estabelecido. Para Alberts et al., (1974). o Hg⁰ é formado em solução aquosa pela redução Hg²⁺ por uma reação cinética de primeira ordem, envolvendo a interação das espécies com elétrons dos radicais livres do ácido húmico. Allard e Arsenie, (1991), afirmaram que os sítios complexantes disponíveis tem forte efeito inibidor sobre a produção do Hg⁰ indicando que a redução do Hg²⁺ é um processo intramolecular. Rocha et al. (2000) também atribuíram aos sítios ligantes o processo de redução, adicionando que o processo ocorre de forma lenta. Serudo, et al. (2007),

atribuíram aos principais grupos funcionais correlacionados o processo de redução, principalmente os fenólicos, carboxílicos e amidas, enquanto que os grupos éteres, hidroxílicos, aldeídos e cetonas estavam envolvidos no processo de complexação.

4. Considerações finais

As SH são reconhecidas por desempenhar papel importante no ambiente, por exemplo, tornam os solos mais férteis favorecendo o crescimento de plantas, são responsáveis por complexar poluentes inorgânicos e orgânicos, diminuindo a toxicidade desses poluentes para vida terrestre e aquática, assim como influenciam no ciclo do mercúrio na natureza. Apesar do grande avanço tecnológico e das várias técnicas disponíveis para o estudo das SH, infelizmente, ainda não existir na literatura consenso sobre a estrutura química exata das SH, bem como sua interação com o Hg. A literatura apresenta apenas modelos baseados em evidências experimentais e espectroscópicas.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pela Bolsa de Doutorado.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. O(s) autor(es) e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista *Scientia Amazonia* detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

ALBERTS, J. J.; SCHINDLER, J. E.; MILLER, R. W. et al. Elemental mercury evolution mediated by humic Acid. **Science (New York, N.Y.)**, v. 184, n. 4139, p. 895-7, 1974. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17782380>>.

ALLARD, B.; ARSENIE, I. Abiotic reduction of mercury by humic substance in aquatic system - an important process for the mercury cycle.



Water, Air, and Soil Pollution, v. 56, p. 457-464, 1991.

BURBA, P.; ROCHA, J.; KLOCKOW, D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: Investigations by means of an ion exchange-based flow procedure. **Analytical Chemistry**, v. 807, p. 800-807, 1994.

CHAI, X.; LIU, G.; ZHAO, X. et al. Complexion between mercury and humic substances from different landfill stabilization processes and its implication for the environment. **Journal of hazardous materials**, v. 209-210, p. 59-66, 2012. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22285919>>.

CHEN, J.; GU, B.; LEOEUF, E. J. et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. v. 48, n. 2002, p. 59-68, 2008.

COSTA, J. B. **Caracterização e Constituição do Solo**. 3. ed. [s.l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 1985.

ELKINS, K. M.; NELSON, D. J. Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 228, p. 205-225, 2002.

ENGBRETSON, R. R.; VON WANDRUSZKA, R. The effect of molecular size on humic acid associations. **Organic Geochemistry**, v. 26, n. 11-12, p. 759-767, 1997. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638097000570>>.

LAL, R. Soil Carbon Sequestration Impacts on Global. **Science**, v. 304, p. 1623-1627, 2004.

LIU, C.; PRAKASH, J.; JEAN, J. et al. The geochemical characteristics of the mud liquids in the Wushanting and Hsiaokunshui Mud Volcano region in southern Taiwan: Implications of humic substances for binding and mobilization of arsenic. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 128, p. 62-71, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.006>>.

LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H.; REMA, J. A. et al. The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter. **The Science of the Total Environment**, v. 113, p. 1-15, 1992.

MEILI, M.; IVERFELDT, A.; HAKANSON, L. Mercury in the surface water of Swedish forest lakes - concentrations, speciation and controlling

factors. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 3, p. 439-453, 1991.

MONIZ, A. C. **Elementos de Pedologia**. Rio de Janeiro: Editora S.A, 1975.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; NARDI, S. Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 57-63, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.012>>.

NANTSIS, E. A.; CARPER, W. R. Effects of hydration on the molecular structure of divalent metal ion- fulvic acid complexes: a MOPAC (PM3) study. **Journal of Molecular Structure**, v. 280, n. 98, 1998.

NARDI, S.; MUSCOLO, A.; VACCARO, S. et al. Relationship between molecular characteristics of soil humic fractions and glycolytic pathway and krebs cycle in maize seedlings. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, p. 3138-3146, 2007.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Molecular Rigidity and Diffusivity of Al³⁺ And Ca²⁺ Humates As Revealed by NMR Spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 7, p. 2417-2424, 2009.

NUZZO, A.; SÁNCHEZ, A.; FONTAINE, B. et al. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 1-5, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.010>>.

PICCOLO, A.; CONTE, P. Molecular size of humic substance. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. **Advances in Environmental Research**, v. 3, n. 4, p. 508-521, 2000.

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. M. Like Conformation of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion. **Chemosphere**, v. 33, n. 4, p. 595-602, 1996.

PICCOLO, A.; SPACCINI, R.; NIEDER, R. et al. Sequestration of a biologically labile organic carbon in soils by humified organic matter. **Climatic Change**, v. 67, p. 329-343, 2004.

PRADO, A. G. S.; VIEIRA, E. M.; REZENDE, M. O. et al. Monitoring of the Harmful Concentrations of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2, 4-D) in Soils with and without Organic Matter. **Journal of**



the Brazilian Chemical Society, v. 12, n. 4, p. 485-488, 2001.

PUCHALSKI, M. M.; MORRA, M. J. Fluorescence Quenching of Synthetic Organic Compounds by Humic Materials. **Environmental science & technology**, v. 26, n. 9, p. 1787-1792, 1992.

RAMALHO, C. T.; CUNHA, E. F. F.; ALENCASTRO, R. B. et al. Differential Complexation between Zn²⁺ and Cd²⁺ with Fulvic Acid: A Computational Chemistry Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 183, n. 1-4, p. 467-472, 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11270-007-9364-6>>.

RAVICHANDRAN, M. Interactions between mercury and dissolved organic matter--a review. **Chemosphere**, v. 55, n. 3, p. 319-31, 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14987930>>.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I.; BURBA, P. Lability of heavy metal species in aquatic humic substances characterized by ion exchange with cellulose phosphate. **Talanta**, v. 44, n. 1, p. 69-74, 1997. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18966718>>.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; FURLAN, M. An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substance from Organic Soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 51-56, 1998.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI, E. ; ZARA, L. F. et al. 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, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18969234>>.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A. 2009. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, p. 197-217.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. **Astate of the structural concept for humic substances**. New York: Naturwissens Chافتen, 1993.

SEIN, L. T.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational Modeling of a New Building Block of Humic Acid: Approaches to the Lowest Energy Conformer. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 4, p. 546-552, 1999.

SERUDO, R. L.; DE OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C. et al. Reduction capability of soil humic substances from the Rio Negro basin, Brazil, towards Hg(II) studied by a multimethod approach and principal component analysis (PCA). **Geoderma**, v. 138, n. 3-4, p. 229-236, 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016706106003661>>.

SMEJKALOVÁ, D.; SPACCINI, R.; FONTAINE, B. et al. Binding of Phenol and Differently Halogenated Phenols to Dissolved Humic Matter As Measured by NMR Spectroscopy. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 14, p. 5377-5382, 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions**. 2. ed. New York: John Wiley Incorporated, 1994.

TROUT, C. C.; KUBICKI, J. D. Deprotonation energies of a model fulvic acid. I. Carboxylic acid groups. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 1, p. 44-55, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703705007519>>.

WANG, D. Y.; QING, C. L.; GUO, T. Y. et al. Effects of humic acid on transport and transformation of mercury in soil-plant systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 95, p. 35-43, 1995.

WERSHAW, R. L. A. New model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 1, p. 29-45, 1986.

WERSHAW, R. L. Model for Humus in Soils and Sediments. **Environmental science & technology**, v. 27, n. 4, p. 814-816, 1993.

YU, G.; WU, H.; JIANG, X. et al. Relationships between humic substance-bound mercury contents and soil properties in subtropical zone. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 18, n. 5, p. 951-7, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17278753>>.