



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ÁCIDOS HÚMICOS COMO AGENTES TENSOATIVOS
E SUA INFLUÊNCIA NA SOLUBILIZAÇÃO DE
COMPOSTOS APOLARES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Thalita Grando Rauen

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Outubro, 2001.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ÁCIDOS HÚMICOS COMO AGENTES TENSOATIVOS
E SUA INFLUÊNCIA NA SOLUBILIZAÇÃO DE
COMPOSTOS APOLARES EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Thalita Grandó Rauen

Orientadora: Dr^a Maria Marta de Souza Sierra

Dissertação submetida à
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de mestre em Química

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Outubro, 2001.

ÁCIDOS HÚMICOS COMO AGENTES TENSOATIVOS E SUA INFLUÊNCIA NA SOLUBILIZAÇÃO DE COMPOSTOS APOLARES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Apresentada por

THALITA GRANDO RAUEN

Dissertação julgada e aprovada em sua forma final pela orientadora e membros da Banca Examinadora, composta pelos Professores:

Prof. Dr^a. Maria Marta de Souza Sierra

Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Prof. Dr^a. Dilma Maria de Oliveira Marconi

Prof. Dr. Valdir Soldi
(Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química)

Florianópolis, 10 de outubro de 2001

Ao Deus de meu coração,
por me confiar a missão de contribuir,
mesmo de forma singela,
com a preservação da Natureza,
e por ser feliz e realizada em
todos os passos de minha jornada.

“Não podemos falar da Natureza sem, ao mesmo tempo, falar de nós mesmos”.
(Fritjof Capra)

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Maria Marta de Souza Sierra pelo incentivo, confiança, paciência e dedicação.

Aos Profs. Nito A. Debacher, Luiz Augusto dos S. Madureira e Vera Lúcia A. Frescura pelos materiais e aparelhos emprestados, e pelas frutíferas discussões.

Aos Profs. Ademir Neves, Marcos A. de Brito, Valdir R. Correa, Alfredo Tiburcio N. Pires e Valfredo T. de Fávère, pela atualização em meus conhecimentos em química.

Ao Marcelo Giovanela por me ensinar os primeiros passos no laboratório, e a Andreia Neves pela parceria na extração das Substâncias Húmicas.

Ao Jadir e à Graça por todos os favores prestados.

Aos funcionários da Central de Análises e da Biblioteca pelo apoio à pesquisa.

Aos colegas dos laboratórios 214 e 216 por seu companheirismo e pelos bons momentos de descontração.

À minha família pela força, união e encorajamento.

À Marina por seu amor, alegria e principalmente, por sua presença.

À Jaqueline e Rosely por estarem sempre por perto.

Aos fratres e sorores pelo amparo e proteção.

A todos os que amo, por me permitirem amá-los.

Ao NEMAR pelo fornecimento das amostras.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Química.

À Universidade Federal de Santa Catarina.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1.Origem e classificação das substâncias húmicas.....	01
1.2.Importância das substâncias húmicas.....	02
1.3.Aspectos estruturais das substâncias húmicas.....	03
1.4.Interações entre substâncias húmicas e compostos orgânicos.....	06
1.5.Tensoatividade.....	09
1.5.1. Tensão superficial.....	09
1.5.2. Tensoatividade de ácidos húmicos.....	10
2. OBJETIVOS.....	12
3. ÁREAS DE ESTUDO.....	13
3.1.Lagoa do Peri	13
3.2.Manguezal de Itacorubí.....	14
3.3.Manguezal de Ratores.....	15
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
4.1.Reagentes, solventes e resinas.....	16
4.2.Designação das amostras.....	16
4.3.Coleta das amostras.....	16
4.4.Extração dos ácidos húmicos.....	17
4.5.Caracterização química e espectroscópica das amostras.....	18
4.6.Medidas da tensão superficial	18

4.6.1. TS vs. concentração.....	18
4.6.2. Efeito do pH.....	18
4.6.3. Efeito da adição de eletrólitos.....	19
4.6.4. Efeito da adição de pireno.....	19
4.7. Influência dos AH na solubilidade do pireno em água.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1. Análise elementar.....	21
5.2. Espectroscopia de infravermelho	22
5.3. Fatores que afetam a tensão superficial das soluções de AH.....	24
5.3.1. TS vs. concentração de AH.....	24
5.3.2. Variação da TS com o pH.....	26
5.3.3. Efeito da força iônica sobre a TS das soluções de AH.....	28
5.3.4. Efeito da adição de pireno sobre a TS das soluções de AH...	31
5.4. O papel dos AH na solubilização do pireno em água – Resultados preliminares.....	33
6. CONCLUSÕES	35
7. PERSPECTIVAS.....	36
7.1. Problemática ambiental – Poluição aquática.....	36
7.2. Objetivos.....	37
7.3. Amostras.....	37
7.4. Poluentes orgânicos.....	38
7.5. Técnicas utilizadas.....	39
7.5.1. Tensão superficial.....	39
7.5.2. Cromatografia gasosa.....	39
7.5.3. Fluorescência.....	39
7.6. Equipamentos.....	40
7.6.1. Tensão superficial.....	40
7.6.2. Cromatografia gasosa.....	40
7.6.3. Fluorescência.....	40
BIBLIOGRAFIA.....	41

RESUMO

As substâncias húmicas (SH) são os principais constituintes da fração orgânica em águas naturais, sedimentos e solos. Elas são formadas por um conjunto de macromoléculas as quais apresentam diversos grupos funcionais com propriedades complexantes. As interações físicas e químicas entre SH e outros componentes, naturais ou não, podem afetar o pH e o potencial redox de solos, sedimentos e águas, controlar a concentração, a biodisponibilidade e o transporte de metais traço e compostos orgânicos em ecossistemas. Em certas circunstâncias suas próprias características químicas têm sido usadas como índices de poluição.

No presente trabalho a tensão superficial (TS) de soluções de sete amostras de ácidos húmicos (AH) de origem estuarina (manguezais de Itacorubí e Ratonés), lacustre (Lagoa do Peri) e terrestre (AH Aldrich) foi observada sob variadas condições de concentração, pH e força iônica, assim como em presença e ausência de pireno. Em geral, a TS das soluções diminui com o aumento da concentração de AH. Para a maior parte das amostras, em uma concentração de AH de aproximadamente 1200 mg L^{-1} ocorre uma redução na taxa de migração do soluto para a superfície da solução. Este valor é reduzido para 750 mg L^{-1} quando NaCl ($I = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$) é adicionado. Neste caso a quebra na taxa de migração também se torna mais evidente do que na ausência de sal, caracterizando um fenômeno típico de agregação das estruturas. A TS também diminui com o aumento da acidez e um mínimo é atingido entre pH 3 e 5 para a maioria das amostras. A adição de pireno ($0,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) modifica drasticamente os perfis de TS vs. concentração e vs. pH, sendo neste último caso, um máximo observado no valor da TS entre pH 6 e 7. A influência dos AH na solubilidade do pireno em meio aquoso foi igualmente testada, usando para isto o AH comercial Aldrich. Os resultados preliminares mostraram que a solubilidade do hidrocarboneto é grandemente aumentada pela presença de AH, demonstrando a importância de tais substâncias no destino de poluentes orgânicos em sistemas aquáticos.

Os efeitos observados são explicados em termos de arranjos conformacionais dos AH os quais, em solução aquosa, sob condições específicas de pH e força iônica, parecem aglomerar-se em domínios similares a micelas.

O conjunto de informações ao ser analisado juntamente com parâmetros bióticos e abióticos dos sistemas considerados, pode ajudar a estimar o papel das SH na qualidade destes ecossistemas.

ABSTRACT

Humic substances (HS) are the main constituents of the organic fraction in natural waters, sediments and soils. They are highly complex macromolecules with a range of functional groups presenting complexation properties. Physical and chemical interactions between HS and other components in the environment may affect the pH and redox potential of soils, sediments and water, control the concentration, the bioavailability and the transport of trace metals and organic compounds as well as modify the chemical characteristics of HS themselves. In certain circumstances their chemical characteristics have been used as pollution indices.

In the present work the surface tension (ST) of solutions of seven humic acid (HA) samples from estuarine (Itacorubi and Ratonés Mangroves), lacustrine (Peri Lagoon) and terrestrial (Aldrich humic acid) sources was observed under varied conditions of pH, concentration and ionic strength as well as in the presence and absence of pyrene. In general, the ST decreases systematically with increasing HA concentration. At an HA concentration of approximately 1200 mg L^{-1} a reduction in the rate of the solute migration to the solution surface is observed for all samples. This value is reduced to approximately 750 mg L^{-1} when NaCl ($I = 0.3 \text{ mol L}^{-1}$) is added to the solutions. Surface tension also decreases with increasing acidity, a minimum being reached between pH 3 and 5, for most samples. Addition of pyrene ($0.1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) modifies drastically both the concentration and the pH profiles. In this last case a maximum in ST is observed between pH 6 and 7. The influence of HA on the solubility of pyrene in aqueous medium was also studied. Preliminary results showed that the solubility of the hydrocarbon is greatly increased in the presence of HA, demonstrating the importance of such compounds in the fate of organic pollutants in aquatic systems.

Observed effects are explained through the conformational arrangements of HA which tend to agglomerate in micelle-like domains in aqueous solution under specific conditions of pH and ionic strength.

Such data analysed together with biotic and abiotic parameters of the cited environments will help in the evaluation of the role of humic material in the quality of these ecosystems.

LISTA DE ABREVIATURAS

MO	matéria orgânica
SH	substâncias húmicas
AF	ácido fúlvico
AH	ácido húmico
pH	potencial hidrogeniônico
NaOH	hidróxido de sódio
Na ₂ P ₂ O ₇	pirofosfato de sódio
DDT	2,2-di(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano
PCBs	policlorados bifenílicos
COA	compostos orgânicos apolares
CO	compostos orgânicos
HAP	hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
K _{doc}	coeficiente de partição
CMC	concentração micelar crítica
COD	carbono orgânico dissolvido
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
Pb	chumbo
Hg	mercúrio
Sn	estanho
HCl	ácido clorídrico
KOH	hidróxido de potássio
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
IV	infravermelho
TS e γ	tensão superficial

LISTA DE TABELAS

1. Exemplos de produtos identificados após a degradação oxidativa de misturas húmicas.....	04
2. Composição elementar dos AH estudados.....	21
3. Atribuições das principais bandas no IV dos AH estudados.....	23

LISTA DE FIGURAS

1. Processo de formação das SH.....	02
2. Algumas estruturas aromáticas identificadas por análise oxidativa.....	04
3. Modelo bidimensional da estrutura dos AH mostrando os diversos grupos funcionais e as estruturas aromáticas alifáticas.....	05
4. Modelo tridimensional para a estrutura de AH.....	06
5. Estrutura do pireno.....	08
6. Local de coleta da Lagoa do Peri.....	13
7. Local de coleta no Manguezal de Itacorubi.....	14
8. Local de coleta no Manguezal de Ratonés.....	15
9. Fluxograma das etapas envolvidas no processo de extração e purificação das SH.....	17
10. Espectros de IV das amostras de AH estudadas.....	23
11. Efeito da concentração sobre a TS das soluções de AH.....	24
12. Efeito do pH sobre a TS das soluções de AH	27
13. Efeito da variação da concentração de sal sobre a TS de soluções de AH.....	29
14. Influência do tempo na variação da TS, após adição de sal.....	29
15. Efeito da concentração sobre a TS das soluções de AH	30
16. Efeito do pH sobre a TS das soluções de AH em presença de pireno.....	32
17. Efeito da concentração de AH na solubilidade do pireno em solução aquosa	34
18. Estrutura do (a) pireno e (b) criseno.....	38
19. Estrutura do (a) 2,4 D e (b) paraquat.....	38

1. INTRODUÇÃO

1.1. Origem e classificação das substâncias húmicas

A matéria orgânica (MO) existente nos solos, sedimentos e águas naturais apresenta-se como um sistema complexo de substâncias, cuja dinâmica é governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua, sob a ação de fatores biológicos, químicos e físicos (Manzatto, 1990; Ver *et al.*, 1999).

Este material pode ser dividido basicamente em dois grupos. O primeiro grupo é constituído por produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano, como proteínas, aminoácidos, carboidratos, ácidos graxos e outros. Estas substâncias constituem, aproximadamente, 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico e são geralmente denominadas *substâncias não húmicas*. O segundo grupo é representado pelas *substâncias húmicas* (SH), as quais constituem 85 a 90% da reserva total de carbono orgânico (Santos e Camargo, 1999 e referências citadas).

As substâncias húmicas são produtos da degradação oxidativa e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal (Figura 1). Elas são constituídas por uma mistura de compostos de elevada massa molar com uma grande variedade de grupos funcionais. Com base nas suas características de solubilidade elas são usualmente classificadas em: humina (insolúvel em meio aquoso), ácidos fúlvicos (AF, solúvel em água em qualquer pH) e ácidos húmicos (AH, solúvel em água em pHs alcalinos). Os AH são o objeto do presente estudo e representam a fração escura das SH a qual é extraída das águas, solos ou sedimentos por meio de soluções fortemente alcalinas (NaOH e Na₄P₂O₇). A razão da solubilidade limitada dos AH em água está no fato de eles terem uma estrutura rica em carbono e relativamente pobre em grupos ácidos, quando comparada aos AF (Rashid, 1985).

Os AH podem ainda ser separados em dois grupos, de acordo com a solubilidade em presença de um eletrólito em meio alcalino. No primeiro grupo, estão aqueles em que não ocorre precipitação pelo eletrólito, sendo denominados *ácidos húmicos castanhos*; no segundo grupo, aqueles em que a precipitação ocorre facilmente, sendo denominados *ácidos húmicos cinzentos* (Stevenson, 1994).

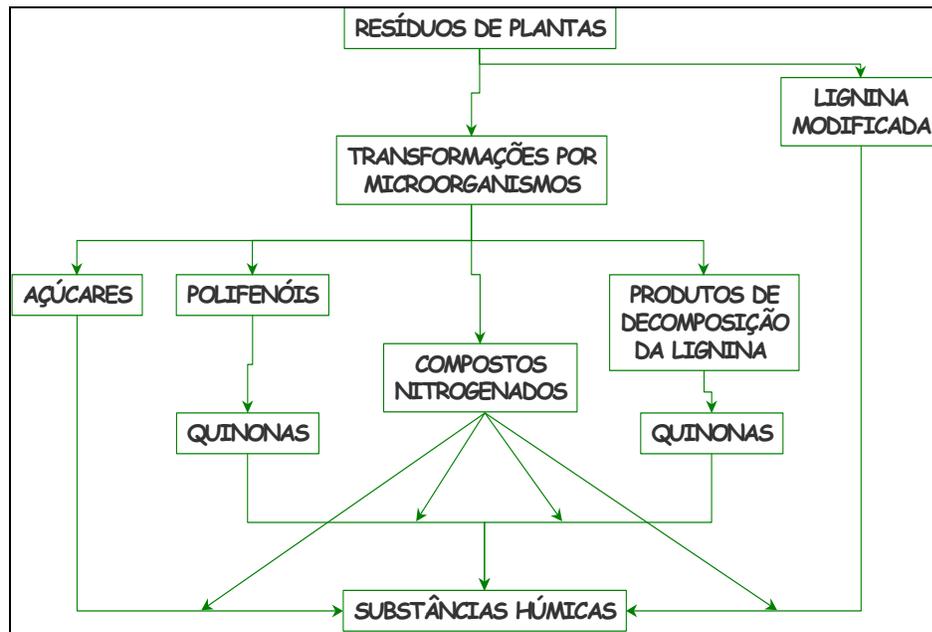


Figura 1. Processo de formação das SH.

1.2. Importância das substâncias húmicas

As SH desempenham um papel importante no meio ambiente por diversas razões. Nos solos, considerando-se apenas os aspectos físicos, por exemplo, elas contribuem para a retenção de calor (estimulando assim a germinação de sementes); atuam contra a erosão e cimentam as partículas em agregados, aumentando a permeabilidade do meio (Lobartini *et al.*, 1992; Kordel *et al.*, 1997). No que concerne aos aspectos químicos, a presença de grupos funcionais, tais como carboxilas e hidroxilas fenólicas, faz com que as SH assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes tamponantes de íons metálicos (Saar e Weber, 1982; Alloway, 1990). Metais como cobre e cádmio, por exemplo, quando complexados com SH são menos tóxicos aos organismos do que em suas formas livres (Morrison *et al.*, 1989; Bruland *et al.*, 1991).

Em ambientes aquáticos, as SH podem ainda alterar a partição dos metais passíveis de complexação, seqüestrando ou liberando estes íons para a coluna d'água. Além da complexação com metais, as SH podem ainda interagir com xenobióticos orgânicos, tais como o DDT (2,2-di(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano), PCBs (bifenilas policloradas) e outros (Chiou *et al.*, 1986; Manahan, 1989; Ragle *et al.*, 1997). Em águas costeiras, elas governam a produtividade primária, estimulando

o crescimento do fitoplâncton e, em certas situações, suas características estruturais e funcionais têm, elas mesmas, sido utilizadas como indicadores do grau de poluição em diferentes ambientes (Kerndorff e Schnitzer, 1979).

O conteúdo de carbono orgânico (CO) solúvel nas águas oceânicas não é muito alto, situando-se entre 0,3 a 3,0 mg L⁻¹. Em algumas águas costeiras os valores podem chegar a 20 mg L⁻¹ e, em estuários, as concentrações podem ser um pouco maiores (Rashid, 1985 e referências citadas), mesmo sendo, as SH propriamente ditas, representantes da maior parte (entre 80 e 90 %) desta MO solúvel. Entretanto, ao extrapolarmos estes valores para uma escala global pode-se imaginar a repercussão dos eventuais efeitos que esse material possa ter nos processos físico-químicos nestes ambientes. A produção anual de humus aquático de origem fitoplanctônica nos oceanos, por exemplo, está avaliada em 11,5 x 10⁸ toneladas de carbono. Estima-se ainda, que os rios contribuam com uma quantidade adicional de 1,8 x 10⁸ toneladas de carbono em húmus de origem terrestre (Rashid, 1985 e referências aí citadas). Ainda, devido a sua alta estabilidade e resistência à degradação microbiana, o material húmico pode permanecer na coluna d'água por longos períodos de tempo. Assim, torna-se evidente que um conhecimento mais preciso dos mecanismos das interações SH-poluentes beneficiaria todas as áreas das ciências ambientais, levando a aplicações práticas, tais como a minimização do efeito de poluentes em ecossistemas.

1.3. Aspectos estruturais das substâncias húmicas

Devido à sua origem biológica os principais componentes envolvidos na gênese das SH são essencialmente os mesmos que constituem a biomassa, ou seja, proteínas, aminoácidos, carboidratos, açúcares, polissacarídeos, ligninas e seus derivados, tanino, fenóis, polifenóis e outros compostos aromáticos, ácidos graxos, gorduras, ácidos orgânicos, álcoois, ésteres e aldeídos (Rashid, 1985). Além destas substâncias e de seus sub-produtos, a biomassa em decomposição pode conter ainda outros componentes derivados das sínteses e transformações microbianas. Todos estes compostos interagem em numerosas combinações para formar as SH.

Estudos feitos por métodos oxidativos, seguidos de análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa têm mostrado uma enorme variedade de compostos com distintas funções como fazendo parte das misturas húmicas (Tabela 1). Torna-se, assim, evidente que as relações estrutura/reatividade são difíceis de serem estabelecidas para estas substâncias devido à sua

Há alguns anos, estruturas predominantemente aromáticas eram as mais aceitas (Schnitzer, 1978; Kononova, 1982; Stevenson, 1994). Contudo, graças ao constante avanço das técnicas analíticas, verificou-se que o grau de aromaticidade era muito menor que o esperado e Schulten e Schnitzer (1993) propuseram um modelo para a estrutura de ácidos húmicos, incorporando importantes porções alifáticas (Figura 3).

Em 1999, Sein *et al.* desenvolveram ainda outro modelo baseado na conformação de menor energia (Figura 4). De acordo com este modelo a estrutura dos AH contém espaços vazios de diferentes tamanhos, onde poderiam alojar-se compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteicos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes. Poderiam também estar presentes elementos inorgânicos como argilas e óxidos-hidróxidos (Schulten e Schnitzer, 1997).

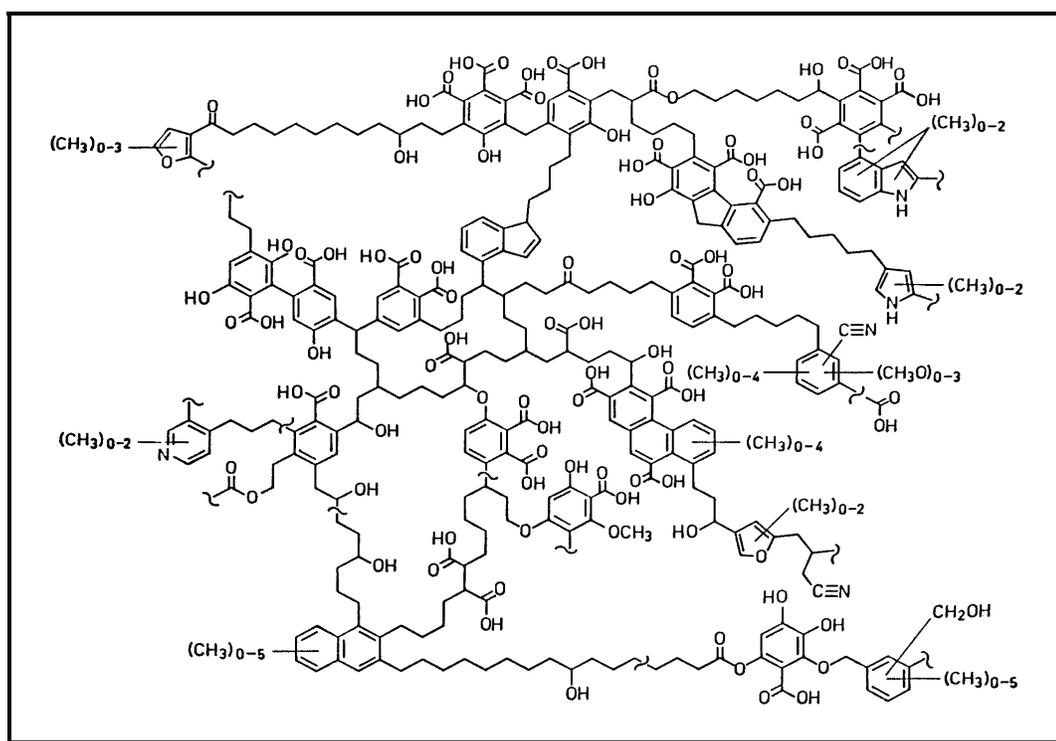


Figura 3. Modelo bidimensional para a estrutura dos AH mostrando os diversos grupos funcionais e as estruturas aromáticas e alifáticas (Schulten e Schnitzer, 1993).

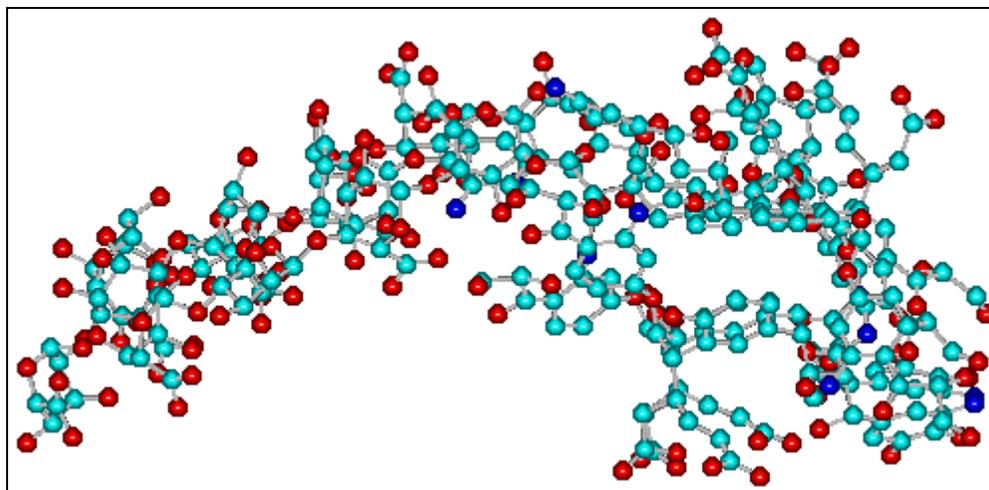


Figura 4. Modelo tridimensional para a estrutura de ácidos húmicos (carbono = ciano, oxigênio = vermelho, nitrogênio = azul, o hidrogênio foi omitido para uma melhor visualização); Sein et al., 1999.

Investigações recentes conduzidas em nosso laboratório têm contribuído para descrever as características estruturais (CHN), espectrais (infravermelho, fluorescência e ultravioleta) e ácido-base (acidez total, carboxílica e fenólica assim como as curvas de titulação em presença e ausência de metais) de SH provenientes de sedimentos estuarinos e lacustres da Ilha de Santa Catarina e proximidades (Arend, 1998; Sierra *et al.*, 2000 e 2001). O conjunto de dados mostrou que o material estudado é recente e relativamente pouco humificado com características estruturais mistas entre àquelas de SH de solos e ambientes marinhos. Amostras provenientes de locais impactados por dejetos orgânicos, como o Manguezal de Itacorubi, não apresentaram alterações detectáveis pelos métodos analíticos aqui aplicados, levando a crer que as diferenças observadas entre SH de diferentes origens estaria ligada não somente à fonte do material, mas também e de forma significativa, ao metabolismo das bactérias responsáveis pela formação do húmus e às características físico-químicas e geológicas do meio. As implicações ambientais deste tipo de observação referem-se à possibilidade de as perturbações antropogênicas moderadas tenderem mais a afetar os processos químicos relacionados às SH do que suas características químicas propriamente ditas.

1.4. Interações entre substâncias húmicas e compostos orgânicos

Os compostos orgânicos adicionados ao solo e sedimentos, produtos da decomposição dos resíduos orgânicos, ou agroquímicos, como herbicidas, fungicidas e inseticidas, interagem com a MO e, conseqüentemente, com as SH destes ambientes. Entretanto, se, por um lado os estudos das interações SH-metais têm produzido um número considerável de dados convergentes na literatura, as propostas a respeito dos mecanismos envolvendo as interações SH-compostos orgânicos têm sido bastante controversas.

A dinâmica e os mecanismos das interações entre SH e moléculas orgânicas dependem tanto das propriedades físico-químicas das primeiras (tais como tipos de grupamentos funcionais, distribuição de cargas; dimensões, forma e configuração molecular; características estruturais e funcionais; solubilidade e polaridade) assim como as características químicas das segundas. Estas interações são igualmente influenciadas pelas condições do sistema, como qualidade e quantidade de matéria inorgânica, pH, temperatura, potencial redox, umidade e força iônica da solução (Senesi e Felici, 1993).

As SH presentes na fase sólida podem concentrar compostos orgânicos na superfície, através de mecanismos de adsorção, ou formar complexos solúveis controlando sua persistência, degradação, toxicidade e biodisponibilidade no ambiente. Nos solos, por exemplo, a adsorção de moléculas orgânicas sintéticas e naturais à MO natural tem sido, muitas vezes, descrita e interpretada através de isotermas de adsorção. Os principais mecanismos envolvidos na adsorção de moléculas orgânicas pela MO dos solos e sedimentos são: troca de cátions (moléculas orgânicas carregadas positivamente), formação de pontes de hidrogênio, interações de van der Waals, troca de ligantes, transferência de cargas e formação de ligações covalentes (Ravelli-Neto, 1995; Tavares *et al.*, 1996).

Os mecanismos que levam às interações entre SH e compostos orgânicos em ambientes aquáticos, por outro lado, ainda não estão completamente elucidados. Estudos envolvendo complexação, adsorção, oclusão nos espaços vazios das moléculas, partição em microambientes hidrofóbicos, são algumas das possibilidades consideradas (Tavares *et al.*, 1996; Resende *et al.*, 1997; Wershaw, 1986). Uma possibilidade de interação que vem sendo cada vez mais levada em consideração é a formação de agregados organizados, os quais poderiam alojar compostos orgânicos de pequena massa molar (Wershaw, 1986; von Wandruszka *et al.*, 1997 e 1998).

As interações que estão recebendo atenção especial são àquelas entre as SH e contaminantes orgânicos como pesticidas, herbicidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Em geral tem sido demonstrado que a solubilidade destes compostos em água pode ser aumentada pela

presença de SH, e que seus coeficientes de partição (K_{doc}) entre o meio aquoso e as SH podem ser avaliados assumindo um modelo micela-soluto (Chiou *et al.*, 1986; Tanaka *et al.*, 1997). A propensão das SH de capturar estes contaminantes é largamente dependente de sua polaridade e, em vários casos, as SH de solos e as comerciais têm apresentado maior habilidade de captura, devido à sua menor polaridade, que as SH aquáticas (Gauthier *et al.*, 1987; Chin *et al.*, 1997).

De fato, a aromaticidade das SH tem demonstrado ser um importante fator para a captura de poluentes aromáticos em meio aquoso. Por exemplo, Tanaka *et al.* (1997), mostraram que a solubilidade do pireno em água aumenta linearmente com a concentração de SH, e que a aromaticidade destas, mais que os fatores que determinam a sua densidade de carga (pH e força iônica), contribui para este aumento.

Assim como a aromaticidade, a massa molar também parece ser determinante nas interações SH-contaminantes orgânicos. Em geral, uma maior massa molar corresponde a um maior número de grupos aromáticos, sendo que o aumento do número de ligações de carbono conjugadas, aumenta a polidispersidade do substrato húmico e assim, sua habilidade em capturar compostos orgânicos (Chin *et al.*, 1997).

Em muitos estudos das propriedades dos AH em solução, o pireno tem sido usado como sonda, tanto por representar um composto orgânico apolar, como pelas suas propriedades de fluorescência, o que facilita a identificação do tipo de meio em que ele se encontra em solução (Yates *et al.*, 1997). Devido a sua aromaticidade, ele é, ainda, capaz de interagir com os elétrons π dos grupos aromáticos da matriz húmica. Para outros compostos apolares menos aromáticos ou não-aromáticos, os efeitos da aromaticidade do material húmico talvez sejam menos importantes. Outro fator que pode influenciar a magnitude do K_{doc} do pireno é o efeito estérico. Devido à configuração planar do pireno, como mostra a figura 5, ele se torna menos impedido estericamente em sua interação com a SH dissolvida. Moléculas tridimensionais, como DDT, são menos eficientes na interação com os elétrons π dos grupos aromáticos das SH (Chin *et al.*, 1997).

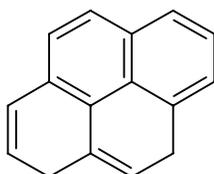


Figura 5. Estrutura do Pireno

Evidências na literatura sugerem, portanto, que tanto a aromaticidade como a massa molar das SH, assim como as propriedades físico-químicas tanto das SH como dos solutos orgânicos, são importantes para controlar a especiação de compostos orgânicos em águas naturais e também para o transporte e difusão de HAPs, tais como o pireno, em meios aquosos e terrestres.

De qualquer forma, uma vez que as interações mais importantes ocorrem em meio aquoso, é de fundamental importância, numa primeira instância, compreender o comportamento deste material em solução.

1.5. Tensoatividade

1.5.1. Tensão superficial

Tensão superficial (TS) é a tendência, apresentada por um líquido, de reduzir ao mínimo sua área superficial. Surge do fato das moléculas na superfície estarem sujeitas a atrações provenientes de dentro do líquido, mas não da direção contrária. Este desequilíbrio de forças dá origem a *tensão superficial*. As moléculas da superfície não têm outras moléculas iguais por todos os lados delas e conseqüentemente elas sofrem uma coesão mais forte com aquelas diretamente associadas com elas na superfície. Isto forma um “filme” superficial que torna mais difícil movimentar um objeto através da superfície do que movê-lo quando ele está completamente submerso.

Alguns compostos têm a propriedade de alterar a tensão superficial da água, são os tensoativos (surfactantes), que são compostos anfífilos, orgânicos ou organometálicos que formam colóides ou micelas em solução. Substâncias anfífilas ou anfílicas são moléculas possuidoras de regiões distintas e características, hidrofílicas e hidrofóbicas. Exemplos comuns de tensoativos são os sabões e detergentes que diminuem a tensão superficial da água de modo que ela é mais rapidamente absorvida pelos poros e áreas sujas, facilitando a limpeza.

A importância dos tensoativos em Química Analítica é devida, principalmente, à sua capacidade em modificar algumas propriedades reacionais com conseqüente melhoria em sensibilidade e/ou seletividade analítica. As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (Maniasso, 2001).

Uma propriedade importante das micelas é o poder de solubilizar os mais variáveis solutos e espécies pouco solúveis. A quantidade de soluto solubilizada é, em geral, diretamente proporcional à concentração do tensoativo, desde que a concentração do tensoativo seja igual ou superior a CMC e que existam várias possibilidades de solubilização no sistema micelar (Maniasso, 2001). Estes efeitos são consequência da solubilização dos reagentes na micela, sendo deste modo atribuídos ao balanço das interações de hidrofobicidade e eletrostática ocorrendo entre os reagentes e o sistema micelar.

O grau de solubilidade de poluentes orgânicos e pesticidas em água está entre as propriedades físicas de maior importância para o controle do transporte e persistência destes produtos em sistemas aquáticos.

1.5.2. Tensoatividade de ácidos húmicos

Ácidos húmicos e fúlvicos, proteínas, ácidos graxos e outros compostos orgânicos naturais possuem caráter anfifílico, como descrito acima. As moléculas de AH contêm grupos polares (hidrofilicos), como os carboxílicos e fenólicos, e grupos apolares (hidrofóbicos), como a maioria dos grupos alifáticos e aromáticos não substituídos. Essa composição confere aos ácidos húmicos o caráter tensoativo (Visser e Caillier, 1988).

O aumento da solubilidade de HPAs em água está relacionado com o esta atividade superficial das SH. Tanaka *et al.* (1997), por exemplo, observaram que a solubilidade aparente do pireno em água é aumentada em presença de SH. Por meio de medidas de fluorescência, Puchalski *et al.* (1992), concluíram que SH têm bolsas hidrofóbicas nas quais substâncias polinucleares aromáticas poderiam alojar-se. Estes estudos contribuem para assumir a interação entre os grupos hidrofóbicos das SH e os HPAs.

Considerando-se a onipresença das SH na natureza, torna-se evidente que esta propriedade lhes confere um papel primordial no destino e transporte de xenobióticos nos ambientes aquáticos naturais. Assim, o estudo da variação da tensão superficial de soluções de SH torna-se um parâmetro relevante para elucidar os tipos de agregações destas substâncias em meio aquoso. Entretanto, apesar de as investigações sobre SH terem sido iniciadas a longo tempo, encontram-se poucos dados na literatura abordando a tensoatividade dos AH em solução. Tchapeck e Wasowski (1976) descreveram uma redução aproximadamente linear da tensão superficial com o aumento da

concentração de AH; Chen e Schnitzer (1978) também demonstraram que a tensão superficial de soluções concentradas de extratos de solos teve uma redução significativa no valor da tensão superficial em relação à água pura. Tchapeck *et al.* (1978) descreveram que extratos aquosos de solo, mesmo a baixas concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), reduziram entre 8 e 9 mN m⁻¹ a tensão superficial da água. Anderson *et al.* (1995) demonstraram que a matéria orgânica dissolvida em solução de solo foi mais efetiva que os AH extraídos por métodos químicos, na redução da tensão superficial, em concentrações equivalentes de COD. Yates e von Wandruszka (1999), mostraram a dependência da tensão superficial dos AH em solução em relação ao pH e à força iônica, propondo um modelo “pseudomicelar” para explicar os dados obtidos.

Em todos os trabalhos citados, apesar de as conclusões convergirem para um ponto comum, ou seja, a confirmação das propriedades anfífilas das SH e sua potencialidade de formar agregados em solução, as comparações são difíceis de serem feitas em razão da diversidade de condições experimentais. Em geral, as concentrações usadas nestes estudos excedem em muito os valores de concentração de SH encontrados em sistemas aquáticos naturais e, ainda, as metodologias de extração e purificação dos AH diferem de um trabalho para outro produzindo materiais com características diferentes.

No presente trabalho, estudamos as propriedades tensoativas de AH gerados em ambientes aquáticos e terrestres e quais os fatores que podem influenciar nestas propriedades. O papel dos AH na solubilização de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em solução aquosa será igualmente analisado.

As amostras foram extraídas e purificadas de acordo com a metodologia sugerida pela IHSS (Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas) (Internet) e as condições experimentais foram escolhidas de formas a preservar a validade ambiental das interpretações.

2. OBJETIVOS

- Extrair e caracterizar (análise elementar CHNS, espectroscopia de infravermelho) **ácidos húmicos** de origem lacustre, estuarina e terrestres.
- Observar a variação da **tensão superficial** das soluções aquosas dos AH extraídos fazendo assim um paralelo entre seus comportamentos, em diferentes condições de **concentração, pH, força iônica** e, ainda, em presença/ausência de outros compostos orgânicos tais como **hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**, em **condições estuarinas simuladas**. Com base nestes dados, verificar a hipótese do **modelo micelar** para os AH estudados.
- Avaliar o papel dos AH extraídos na **solubilização** do **pireno** em solução aquosa em diferentes condições de concentração de ácidos húmicos.

3. ÁREAS DE ESTUDO

3.1. Lagoa do Peri

A Lagoa do Peri (Figura 6) está situada na parte sul da Ilha de Santa Catarina e ocupa uma área de aproximadamente 5,1 km² (Lapolli *et al.*, 1990). Está separada do mar por poucas dezenas de metros, mas devido a sua altitude, não recebe o refluxo marinho. A vegetação circundante é formada por florestas de corticeiras e atlântica.

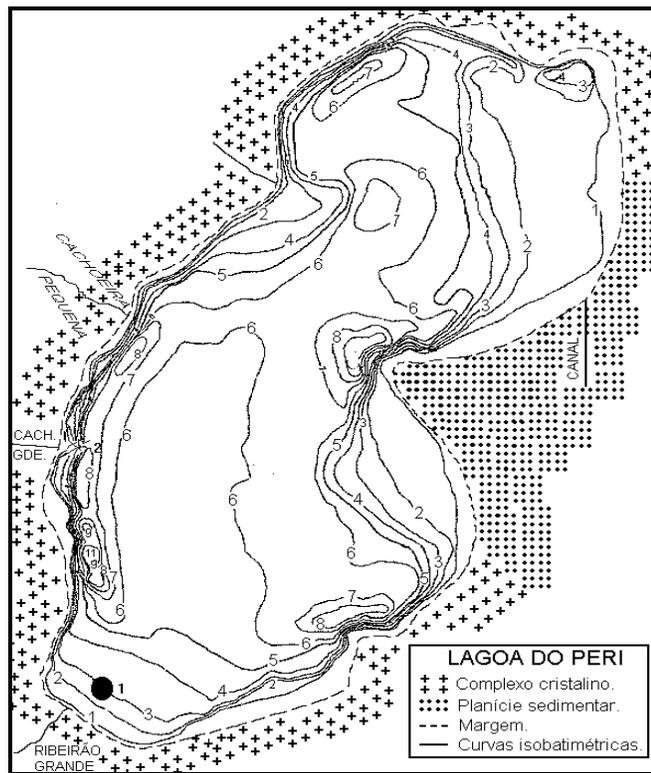


Figura 6. Local de coleta na Lagoa do Peri. Amostra lacustre AH1.

3.2. Manguezal de Itacorubi

O Manguezal do Itacorubi (Figura 7) está localizado na Baía Norte da Ilha de Santa Catarina e ocupa uma área de aproximadamente 1,60 km², a qual representa menos de 60 % de sua área original (Soriano-Sierra, 1986). Está inserido no aglomerado urbano, sofrendo com a emissão de esgotos não tratados. Recentemente, metais como Pb, Hg e Sn foram detectados em seus sedimentos (Silva, 1990).

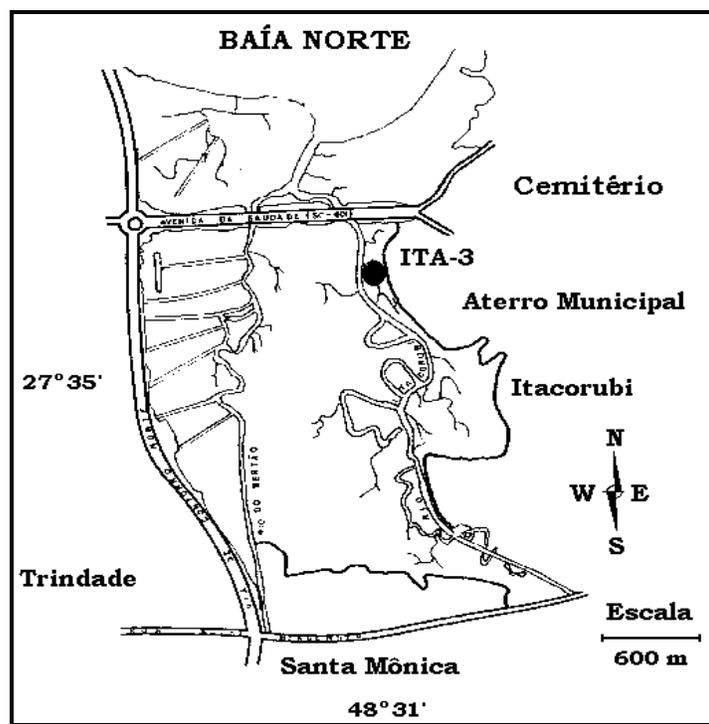


Figura 7. Local de coleta no Manguezal de Itacorubi. Amostra estuarina ITA3.

3.3. Manguezal de Ratonés

O Manguezal de Ratonés (Figura 8) está localizado na Bacia do rio Ratonés (ao nordeste da Ilha de Santa Catarina) ocupando uma área de 6,25 km² (Silva, 1990). Por se encontrar em região pouco habitada, dentro de uma reserva ecológica, este sistema apresenta características químicas e biológicas naturais consideravelmente preservadas.

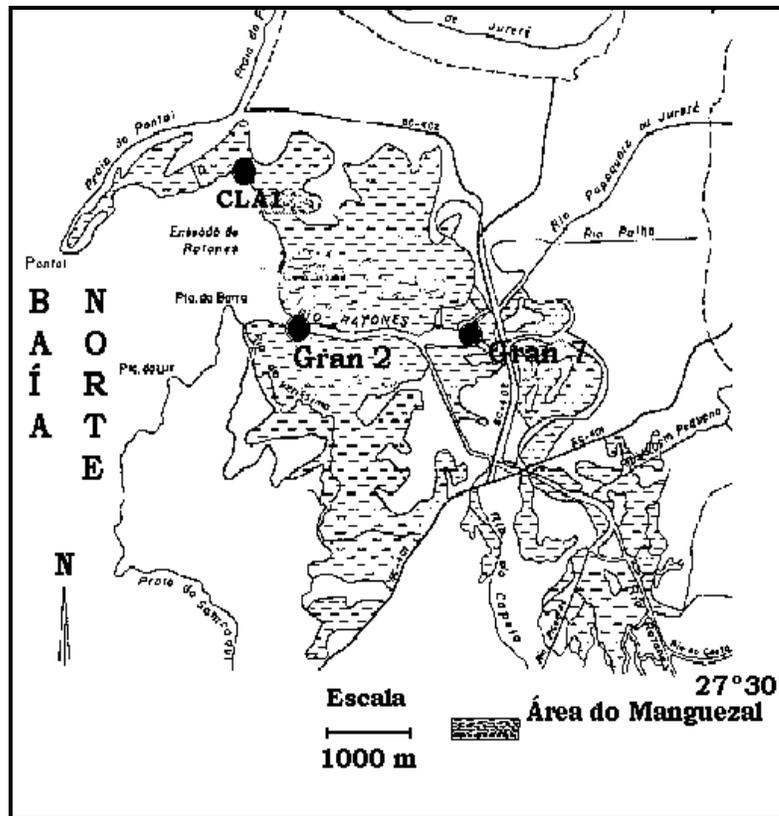


Figura 8. Locais de coleta no Manguezal de Ratonés. Amostras estuarinas **Gran2**, **Gran7** e **CLAI**.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes, solventes e resinas

Os reagentes (grau P.A.), hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, ácido clorídrico, ácido fluorídrico, nitrato de prata, cloreto de magnésio, cloreto de sódio assim como o solvente ciclohexano (grau HPLC) foram adquiridos da Vetec Química Ltda.

Os solventes metanol, etanol, éter dietílico e acetonitrila, todos grau P.A., foram adquiridos da Carlo Erba Reagenti.

O pireno (98 %) é proveniente da Sigma.

A resina Amberlite[®] 200 foi adquirida da Supelco Inc., purificada segundo a metodologia proposta por Collins *et al.* (1971) e, em seguida, lavada e estocada em HCl 2,0 mol L⁻¹.

A água foi destilada e purificada pela passagem por um sistema de troca iônica do tipo Milli-Q Water, com condutividade específica menor que 0,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

4.2. Designação das amostras

O ácido húmico **AH1**, representando um material de origem lacustre, foi extraído de sedimentos da Lagoa do Peri (Figura 5). O ácido húmico **ITA3**, representando um material de origem estuarina foi obtido de uma amostra de sedimento do Manguezal de Itacorubi (Figura 6). Os ácidos húmicos **Gran2**, **Gran7** e **CLA1**, também de origem estuarina foram extraídos de sedimentos do Manguezal de Ratonés (Figura 7).

4.3. Coleta das amostras

Os sedimentos lacustre (AH1) e estuarino (Gran2), do fundo da Lagoa do Peri e da Enseada de Ratonés, respectivamente, foram coletados, com o auxílio de uma embarcação, através de amostradores do tipo van Veen, capacidade para 1000g, por um mergulhador autônomo, munido de um cano de PVC de 100 mm de diâmetro X 100 mm de altura. As amostras de sedimento sob

vegetação (ITA3 do Manguezal de Itacorubi, CLA1 e Gran 7 do Manguezal de Ratores), foram coletadas manualmente com o auxílio de uma pá pequena de jardim. Estas amostras foram processadas no Laboratório de Hidrogeoquímica do Núcleo de Estudos do Mar (NEMAR), sendo efetuados análise granulométrica e de teor em matéria orgânica. As amostras foram lavadas para retirada de sais solúveis, secas em estufa à temperatura inferior a 60°C, tamizadas, pulverizadas em grau de porcelana e homogeneizadas para posterior separação granulométrica.

Após a passagem em coluna vibratória e num jogo de peneiras Granutest, tomou-se 100 g de cada amostra de sedimento e deu-se início à etapa de extração.

4.4. Extração dos ácidos húmicos

Os AH de origem lacustre e estuarina foram extraídos e purificados conforme o protocolo recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). O fluxograma da Figura 7 mostra, de maneira simplificada, as etapas envolvidas no processo de extração.

O ácido húmico **Aldrich**, usado como modelo de um material de origem terrestre, foi submetido a um processo de purificação idêntico àquele aplicado aos ácidos húmicos extraídos no presente trabalho (Figura 9).

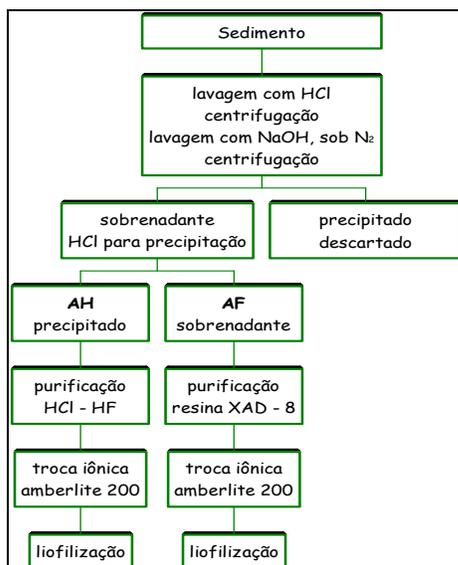


Figura 9. Fluxograma das etapas envolvidas no processo de extração e purificação das SH.

Os AF foram extraídos, mas não foram utilizados neste trabalho.

4.5. Caracterização química e espectroscópica das amostras

A análise elementar foi realizada em um Analisador Elementar CHNS modelo EA 1100, da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

Os espectros de infravermelho (~2 mg da fração em pastilha de KBr) foram registrados em um espectrofotômetro FTIR da Perkin Elmer modelo 16 PC.

4.6. Medidas da tensão superficial

As medidas de tensão superficial (TS) foram feitas num tensiômetro Krüss, modelo K8, pelo método do anel (PtIr, 20 mm) à 22°C (banho MQBTC 99-20, Microquímica Ind. e Com. Ltda.). Todas as medidas foram feitas em triplicata.

4.6.1. TS vs. concentração

Para medir a variação da TS com a concentração de AH, soluções estoque de AH foram preparadas a 2000 mg L⁻¹ da seguinte forma: colocou-se a quantidade necessária de AH num balão volumétrico e adicionou-se água Milli-Q até cerca de 40 % do volume total. Submeteu-se a solução ao ultrassom (USC 1450, Unique) por 1h, ajustou-se o pH a 7 (KOH), e finalmente, completou-se o volume com água Milli-Q.

Após preparada, cada solução foi filtrada em membranas de microfibras de vidro (GF/C, 47mm, Watman) previamente calcinadas a 500°C durante 1 hora.

Para as medidas de tensão superficial em função da concentração as amostras foram diluídas em volumes de 10 mL, e o pH reajustado para 7, em cada concentração de AH.

4.6.2. Efeito do pH

Para medir os efeitos da variação do pH, foram preparadas soluções (50 mL) nas concentrações de 30 e 1000 mg de AH L⁻¹. Cada uma das soluções foi subdividida em duas porções,

sendo 25 mL acidificados (HCl) e 25 mL alcalinificados (KOH). O pH foi medido num pHmetro TEC2 da Tecnal, à temperatura ambiente (24 ± 2 °C).

4.6.3. Efeito da adição de eletrólitos

Para avaliar o efeito na adição de eletrólito no perfil de TS vs. concentração de AH, soluções estoque de 2000 mg de AH L⁻¹ foram preparadas usando-se, ao invés de água Milli-Q, soluções de NaCl 0,3 mol L⁻¹ ($\log I = -0,52$). As medidas de TS superficial foram realizadas após um tempo mínimo de 2 h depois do preparo de cada uma das soluções.

4.6.4. Efeito da adição de pireno

Uma solução estoque de pireno (0,01 mol L⁻¹) foi preparada usando-se etanol como solvente.

Para preparar as soluções pireno-ácido húmico-água, uma alíquota de solução estoque necessária para atingir uma concentração final de 10⁻⁷ mol L⁻¹ de pireno, foi introduzida num balão volumétrico, evaporado o etanol, sendo então, acrescentada à solução de AH (30 ou 1000 mg L⁻¹, com ou sem eletrólito, dependendo do caso) e submetida ao ultrassom por 1 h repousando, em seguida, por 8 h no escuro.

4.7. Influência dos AH na solubilidade do pireno em água

A partir de uma solução de pireno em ciclohexano, uma curva de calibração foi preparada com as seguintes concentrações: 0,1; 1,0; 2,5; 10,0; 50,0 e 100 µmol L⁻¹.

Foram preparadas soluções de ácido húmico-pireno, em triplicata, nas concentrações 10, 30 e 50 mg de AH Aldrich L⁻¹ e 100 µmol de pireno L⁻¹, adicionando-se uma alíquota da solução estoque de pireno etanólico no frasco volumétrico e, após evaporado o etanol, adicionando-se as soluções de AH. Estas soluções foram submetidas ao ultrassom, por 1 h, e permaneceram em repouso, no escuro, por 72 h. Com uma micropipeta, foram retirados 5 mL de cada solução AH-pireno e

colocadas em frascos de extração, nos quais foram adicionados iguais volumes do solvente ciclohexano. Para a extração, a mistura foi agitada num agitador horizontal por 24 h. Ao término deste tempo, o solvente foi separado com uma micropipeta e a ele foi adicionado o padrão interno hexadecano deuterado ($C_{16}D_{34}$), foram então evaporados sob atmosfera de nitrogênio, avolumados e as áreas medidas por meio da técnica de cromatografia gasosa (cromatógrafo Shimadzu GC 17^A, da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC), sob as condições experimentais: temperatura inicial à 100° C e temperatura final à 310° C, com taxa de aquecimento de 10° C, à 10° por minuto; com uma coluna do tipo DB1 de medidas 30 m X 0,25 mm X 0,25 m.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise elementar

As SH são constituídas essencialmente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, sendo carbono e oxigênio os elementos mais abundantes, seguidos do hidrogênio e nitrogênio. O conteúdo de enxofre varia desde quantidades traço até algumas unidades por cento, dependendo da origem das amostras (Rashid, 1985).

A Tabela 2 apresenta a variação destes elementos na composição elementar dos ácidos húmicos do presente estudo. Os valores encontram-se dentro daqueles citados na literatura (Rice e MacCarthy, 1991).

Tabela 2. Composição elementar dos AH estudados.

Símbolos	Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/H ^a	C/N ^b
■	Aldrich	37,7	4,7	0,7	nd ^c	0,67	62,8
□	Aldrich puro	52,1	4,9	1,1	1,1	0,88	55,3
○	AH1*	48,7	5,3	3,2	2,3	0,77	17,7
◇	Gran7**	34,1	3,9	2,7	1,5	0,73	14,8
△	ITA 3***	51,4	6,2	4,3	nd ^c	0,69	13,9
▼	CLA1**	35,3	4,4	2,7	1,6	0,67	15,3
◆	Gran2**	31,6	4,0	3,2	1,4	0,66	11,6

^a $C/H = (\%C/12,01) / (\%H / 1,00)$

^b $C/N = (\%C / 12,01) / (\%N / 14,01)$

^c Não detectado

* Lagoa do Peri;

** Manguezal de Ratoles;

*** Manguezal de Itacorubi.

As razões atômicas C/H e C/N têm sido usadas para determinar a fonte da matéria orgânica, o grau de condensação, as transformações diagenéticas e as condições ambientais nas quais os AH se formaram. Sedimentos marinhos, por exemplo, sendo anaeróbios ou menos aerados que solos superficiais e tendo uma fonte de matéria orgânica mais alifática e relativamente rica em nitrogênio, produzem AH com razões C/H e C/N mais baixas. Segundo Rice e MacCarthy (1991) o grau de alifaticidade dos AH decresce de acordo com a ordem: marinho > água doce > solo. Isto acontece porque a matéria orgânica do tipo terrestre contém derivados da lignina, presente nas plantas superiores.

Esta tendência é confirmada pelos valores aqui medidos. O AH Aldrich (purificado), por exemplo, como representante de AH de origem terrestre apresenta os maiores valores das razões C/N e C/H indicando um maior grau de insaturação e um conteúdo menor de nitrogênio do que nos outros casos. As outras amostras foram obtidas de sedimentos com aportes tanto terrestres quanto aquáticos, marinhos ou não, dependendo do caso. O ácido húmico Gran2, por exemplo, foi extraído de uma amostra de sedimento coletada sob a coluna d'água na desembocadura do Rio Ratonos tendo, conseqüentemente, forte predominância da matéria orgânica aquática marinha, o que se reflete nos valores menores das razões C/H e C/N. O ácido húmico AH1, da Lagoa do Peri, também foi extraído de sedimento coletado sob a coluna d'água, entretanto, por ser um lago costeiro de água doce, sem influência marinha, o material aí encontrado tem características próprias, uma vez que tem forte influência da vegetação circundante. As outras amostras de estuários (ITA3, CLA1 e Gran7), foram obtidas de sedimentos localizados em zonas de inundação alternada circadiariamente por águas marinhas, recebendo ainda material proveniente da vegetação terrestre circundante, ou mesmo de aportes antropogênicos, como no caso da amostra ITA3. Todas estas variáveis contribuem para as pequenas diferenças observadas entre as composições elementares das amostras estudadas.

5.2. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IV) tem sido amplamente utilizada na análise de SH, existindo na literatura uma quantidade razoável de informações e dados resultantes desta técnica (Lombartini e Tan, 1988; Kawahigashi *et al.*, 1996). Sua importância reside no fato de, através dela, ser possível obter informações sobre o tipo de grupos funcionais presentes nas estruturas,

estabelecer a presença ou ausência de impurezas inorgânicas e ainda, analisar as interações entre SH-metal (Stevenson, 1994).

As substâncias húmicas são moléculas complexas que resultam de uma sucessão de estruturas químicas ligadas entre si de maneira aleatória. O centro aromático pode ser formado de fenóis, polifenóis e outros compostos aromáticos e poliaromáticos (Rashid, 1985 e referências aí citadas). As cadeias laterais podem conter grupos de carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos e/ou produtos de sua transformação bioquímica (Schnitzer e Khan 1972; Rashid 1985). Na realidade os grupamentos sensíveis à radiação no infravermelho, como os OH alcóolicos e fenólicos, carboxilas aromáticas e alifáticas, $-CH_2-$ alifáticos, amidas primárias, entre outros, estão presentes em todas as amostras de ácidos húmicos. Em função da origem do material e do grau de humificação, ou mesmo de purificação, a proporção relativa destes grupos pode diferir de uma mistura para outra, mas elas sempre se repetem.

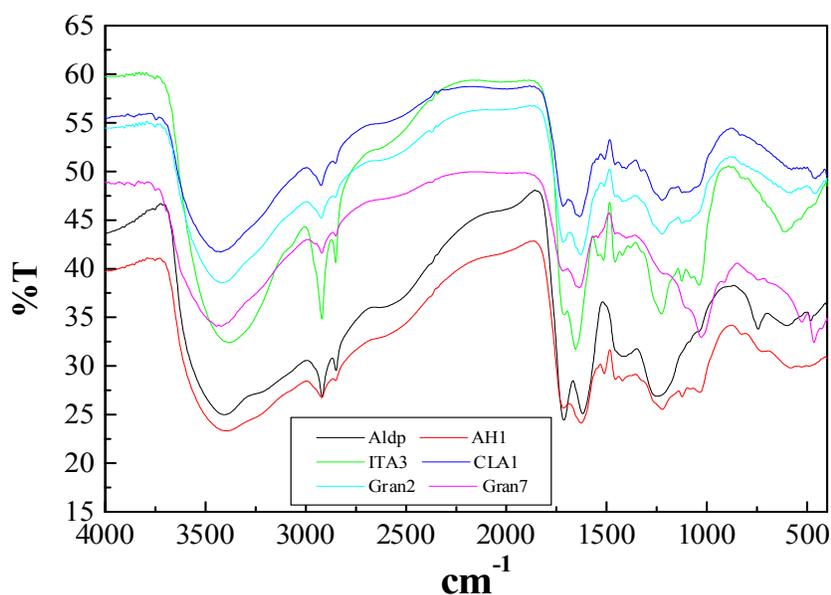


Figura 10. Espectros IV das amostras de AH estudadas. Aldrich purificado = preto; AH1 = vermelho; ITA3 = verde; CLA1 = azul; Gran2 = ciano; Gran7 = violeta.

Origem das amostras, vide tabela 2.

Tabela 3. Atribuições das principais bandas de absorção no IV dos AH estudados.

Nº ONDA (cm⁻¹)	ATRIBUIÇÃO
3424 – 3380	Estiramento O-H de fenol ou álcool ou N-H.
2970 – 2930	Estiramento de C-H alifático (CH ₂ e CH ₃).
1722 – 1718	Estiramento C=O de COOH, cetonas ou aldeídos alifáticos.
1640 – 1655	Estiramento assim. COO ⁻ ou N-H em amidas (amida I), C=C arom., C=O em CHO ou quinonas ou em conjugação com duplas ligações.
1230 – 1200	Vibração de C=O em arom. ou deformação de CH ₂ em carboxilas alquílicas.
1100 – 1050	Estiramento de C-O de polissacarídeos ou vibr. impurezas (ex. Si-O).
600 – 560	Vibração de C-C alifático.

A Figura 10 mostra os espectros de absorção no infravermelho (IV) dos AH estudados. As principais bandas e suas características são descritas na Tabela 3.

Estes espectros são típicos daqueles encontrados na literatura para AH de diferentes fontes.

Numa avaliação superficial dos espectros pode-se supor uma estrutura rica em anéis aromáticos intercalados por cadeias alifáticas saturadas. Como pode ser observado, as bandas mais marcantes entre os AH se repetem em todas as amostras, atestando a similaridade entre as estruturas. Esta similaridade é parcialmente devida à metodologia de extração que funciona como uma espécie de filtro para a obtenção de um tipo específico de material. De qualquer forma somente com estes dados não seria possível identificar os cromóforos responsáveis pelas características espectrais dos AH.

5.3. Fatores que afetam a tensão superficial das soluções de ácidos húmicos

5.3.1. TS vs. concentração de AH

A Figura 11 mostra a variação da TS com a concentração para soluções de AH entre 0 e 2000 mg L⁻¹. As medidas foram feitas a pH 7 visando preservar a relevância ambiental das interpretações e, neste pH, torna-se impossível solubilizar os AH em concentrações superiores a este valor.

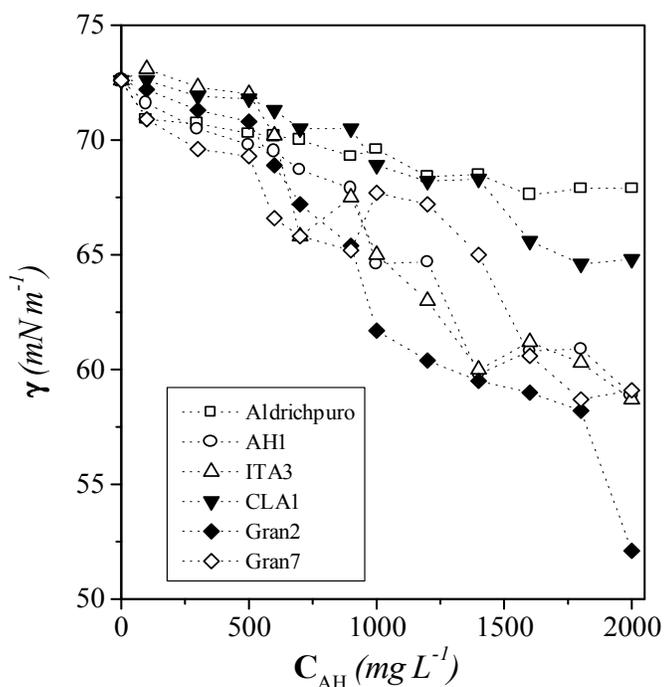


Figura 11. Efeito da concentração de AH sobre a tensão superficial das soluções; pH = 7,0; T = 22°C. O ponto zero corresponde à TS para a água pura. Origem e símbolo das amostras de AH vide Tabela 2.

Mesmo sendo amostras de origens distintas, os AH estudados apresentaram o mesmo padrão de comportamento. Em geral, a TS das soluções diminui sistematicamente com o aumento da concentração de AH até cerca de 1000-1200 mg L⁻¹, dependendo da amostra. A partir de então a taxa de variação diminui ligeiramente levando a crer que, em alguns casos, alcançaria um valor constante em concentrações maiores. Estes dados reforçam um modelo do tipo anfifílico para os AH, resultante da presença simultânea de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos nas estruturas. Na medida em que a concentração de AH aumenta no seio da solução, a presença dos grupos hidrofóbicos promove a distorção das moléculas de água aumentando a energia livre do sistema. Como forma de minimizar a energia livre e restaurar a estrutura do solvente as moléculas de AH migram para a superfície e sua partição na interface ar-água reduz a tensão superficial da solução relativamente à da água pura.

A diminuição na taxa de variação da TS a partir de uma determinada concentração parece indicar que os AH são capazes de se orientar ou se organizar em solução de forma a proteger suas porções hidrofóbicas das interações com o solvente, diminuindo assim o percentual de migração

para a superfície. Este tipo de arranjo poderia ser intramolecular, considerando-se que os AH são macromoléculas flexíveis que podem enrolar-se sobre si mesmas ou intermolecular, pela associação de um determinado número de macromoléculas (Yates e von Wandruszka, 1999). Tanto num caso como no outro, o interior das aglomerações seria relativamente hidrofóbico e o exterior mais hidrofílico. O termo “pseudomicela” tem sido usado por von Wandruszka e colaboradores (1997, 1998, 1999) para definir o primeiro tipo de arranjo.

Em geral, os ácidos húmicos com alguma influência do material marinho ou simplesmente aquático (AH1, Gran7, Gran2 e ITA3) os quais registraram diminuições de até 22% com relação ao valor inicial de TS, mostraram-se mais sensíveis do que o AH Aldrich no que se refere à influência da concentração na TS. Esta diferença de resposta pode estar ligada às peculiaridades estruturais entre os dois tipos de material. Duas possibilidades podem ser consideradas: primeiro, um percentual maior de insaturações e conseqüente hidrofobicidade, no caso do AH Aldrich, podem fazer com que a concentração de agregação seja atingida antes, para este tipo de material. Assim, a pouca variação na TS superficial seria, no caso do AH terrestre, atribuída ao fato de o material já estar, desde baixas concentrações formando, em solução, agregados orientados de forma a proteger seus grupos hidrofóbicos das interações com o solvente. Von Wandruszka e colaboradores (1997 e 1998) avaliando as interações entre o pireno e AH de fontes terrestres têm mostrado que mesmo a 10 mg L^{-1} , em determinadas condições de pH e força iônica, a agregação intra e/ou intermolecular dos AH pode ocorrer em solução aquosa. Nesta situação a migração para a superfície seria inoperante na redução da energia livre do sistema, o que reduz a influência deste AH na TS da solução.

Uma segunda razão, que não descarta a primeira, estaria no tipo e concentração de grupos funcionais ácidos do AH Aldrich. De fato, ácidos húmicos de fonte terrestre são, em geral, ricos em grupos fenólicos enquanto os ácidos húmicos de ambientes aquáticos contêm relativamente mais grupos carboxílicos (Rashid, 1985). Assim, em pH 7, o grau de protonação dos grupos ácidos é diferenciado nas diversas amostras e deve influenciar no percentual de anfifilicidade e conseqüente capacidade de agregar-se das misturas húmicas. Esta segunda possibilidade será novamente discutida quando da avaliação dos efeitos do pH e da força iônica.

O ácido húmico CLA1 tem um comportamento misto entre àquele do AH Aldrich e o das outras quatro amostras, sendo mais próximo do primeiro. Na realidade, o sedimento utilizado para obtenção desta amostra em particular, apesar de se localizar em um ponto situado à beira da Enseada de Ratores tem um certo caráter terrestre por estar sob um fragmento de floresta de manguezal, recebendo aportes de água e sedimentos terrestres. Os valores das relações C/N e C/H para este

material indicam, inclusive, uma estrutura mista, isto é, relativamente pobre em nitrogênio, mas com um grau de saturação tipicamente marinho. Do mesmo modo o ácido húmico Gran7 que apresenta sinais de influência tanto terrestre como marinha, mostrou um comportamento misto, sendo necessária uma concentração maior de AH, do que no caso das outras amostras aquáticas, para levar a uma diminuição significativa da TS. Esta mesma amostra mostrou uma curva atípica com uma elevação da TS entre 1000 e 1300 mg de AH L⁻¹. Entretanto esta variação de TS é muito pequena para que possa ser considerada como um evento mecânico.

5.3.2. Variação da TS com o pH

A Figura 12 mostra a variação da TS de soluções de ácidos húmicos com o pH, na concentração 30 mg L⁻¹. Este valor de concentração foi escolhido por ser passível de ser encontrado em estuários (Sierra, 1992). Segundo estes dados pode-se observar que em pHs alcalinos e nesta baixa concentração de AH, os valores da TS são próximos ou, em alguns casos, ligeiramente maiores do que o da água pura. Com a diminuição do pH a TS diminui, atingindo um mínimo entre pH 3 e 5. Perfis similares foram obtidos por Yates e von Wandruszka (1999), trabalhando com AH de rio e de solo na concentração de 500 mg L⁻¹. De fato, em condições básicas os grupos carboxílicos e fenólicos dos AH estão 100 % desprotonados, o que confere às moléculas uma configuração estendida devido à repulsão entre as cargas negativas. Nesta situação de concentração e pH, os AH devem estar totalmente hidrofílicos não alterando ou mesmo aumentando ligeiramente a TS, ao atrair as moléculas de água para o seio da solução devido ao aumento da entropia do sistema.

Com a diminuição do pH, ocorre a neutralização parcial das cargas negativas pelo próton, o que ocasiona a flexibilização das estruturas húmicas, aumentando o percentual de espécies anfílicas, as quais migram para a superfície. Este efeito reflete-se na diminuição da TS. Em pHs muito ácidos as moléculas tendem a flocular, deixando a superfície, e a TS volta a subir em alguns casos. Todas as amostras aqui estudadas comportaram-se de maneira similar, com relação ao efeito do pH.

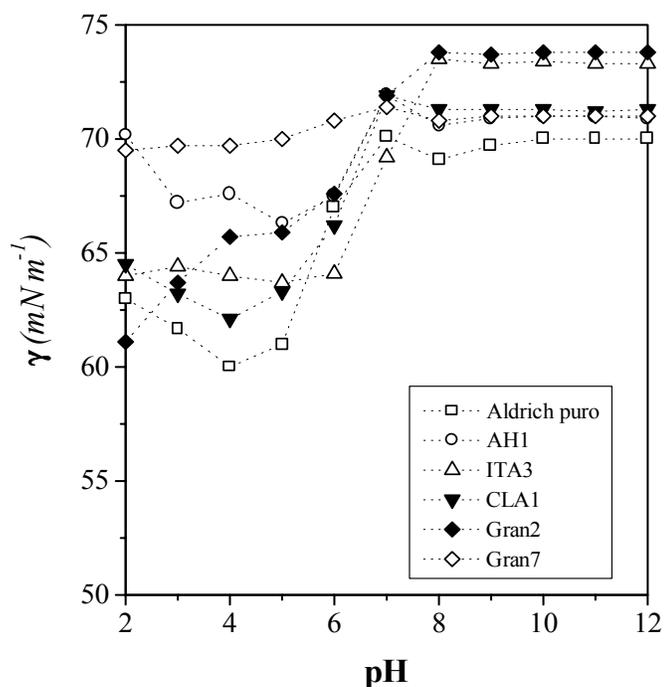


Figura 12. Efeito do pH sobre a tensão superficial das soluções de AH na concentração de 30 mg L⁻¹; T = 22°C. Origem e símbolo das amostras vide Tabela 2.

Algumas particularidades são observadas, como no caso da amostra Gran2, cujos valores da TS continuam a decrescer mesmo em baixos valores de pH, ou para o AH Gran7 o qual praticamente não apresenta valor de mínimo de TS ou ainda, para o AH1 cujo mínimo é menos acentuado e acontece num pH mais alto que os outros. Estas diferenças devem-se, provavelmente em parte, às distintas características estruturais das amostras as quais lhes conferem maior ou menor solubilidade em pHs ácidos ou, ainda, ao grau de purificação de cada uma. Devido às dificuldades técnicas para obtenção de uma quantidade significativa de cada amostra, não foi possível submetê-las a um processo posterior de purificação para investigar este aspecto. Entretanto, estas pequenas diferenças não invalidam a discussão anterior, a qual descreve uma tendência geral de comportamento.

É interessante observar que, no que se refere ao efeito do pH, os ácidos húmicos Aldrich e CLA1 mostram a mesma tendência e com valores mínimos de TS ainda mais baixos do que os das outras amostras. De fato, os AH Aldrich e CLA1 mostram um caráter anfílico especialmente forte em pH 4. Assim, a pouca resposta observada no caso do efeito da concentração (Figura 10) parece

estar ligada principalmente à concentração relativa e ao tipo de grupos funcionais. Note-se que a pH 7 (o pH em que foi analisado o efeito da concentração) o valor da TS do ácido húmico Aldrich ainda é relativamente alto demonstrando a permanência preferencial das macromoléculas no seio da solução. Somente em pH 6, quando se inicia a protonação dos grupos carboxílicos faz-se sentir os efeitos da atividade superficial do AH Aldrich purificado. Aliás, em todos os casos estudados, este pH parece ser crítico no que concerne à atividade superficial dos AH. Pequenas diferenças nas respostas estão ligadas às quantidades relativas de grupamentos ácidos que podem ser neutralizados ou não, em determinados pHs, mudando assim o percentual de estruturas anfífilas de uma amostra para outra.

5.3.3. Efeito da força iônica sobre a TS das soluções de AH

Para avaliar o efeito de eletrólitos no processo de aglomeração dos AH em solução, medidas da TS em função da concentração foram feitas em presença de NaCl numa força iônica de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. A escolha deste valor da força iônica foi baseada nos seguintes critérios: primeiro, um teste foi realizado para três das amostras de AH aqui estudadas, usando quantidades crescentes de sal, numa mesma concentração de AH e, somente em concentrações de NaCl superiores a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ algum efeito foi observado na TS das soluções (Figura 13). Segundo, um valor de força iônica desta ordem de grandeza é passível de ser encontrado num ambiente típico estuarino, onde a salinidade pode variar entre 0 e 35 g kg^{-1} . Expressa em termos de força iônica esta variação é de 0 a $0,7 \text{ mol L}^{-1}$.

Devido a variações nos resultados das medidas de tensão superficial para uma mesma solução, após a adição de sal, verificou-se que se tratava de um efeito cinético. Portanto, foi feito um teste para determinar quanto tempo seria necessário para o sistema atingir o equilíbrio, ou seja, estabilizar a TS, após adição de sal. Este resultado é apresentado na Figura 14.

A partir destes resultados, cada uma das soluções foi vigorosamente agitada após a adição de sal, e deixada em repouso por 2h antes de serem realizadas as medidas.

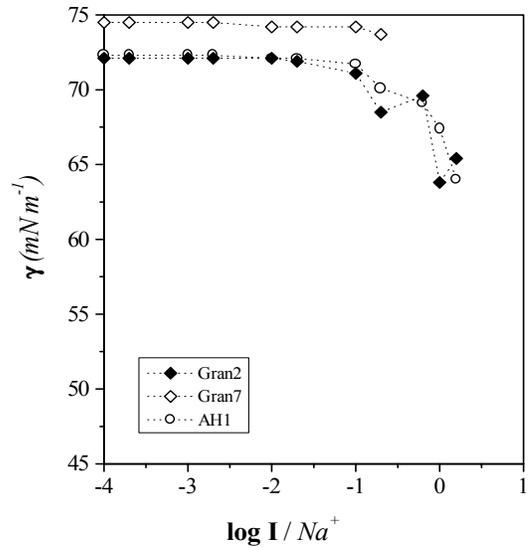


Figura 13. Efeito da variação da concentração de sal sobre a TS de soluções de AH (30 mg L⁻¹); pH = 7,0; T = 22°C. Amostras Gran2, Gran7 e AH1. Origem e símbolo das amostras de AH vide Tabela 2.

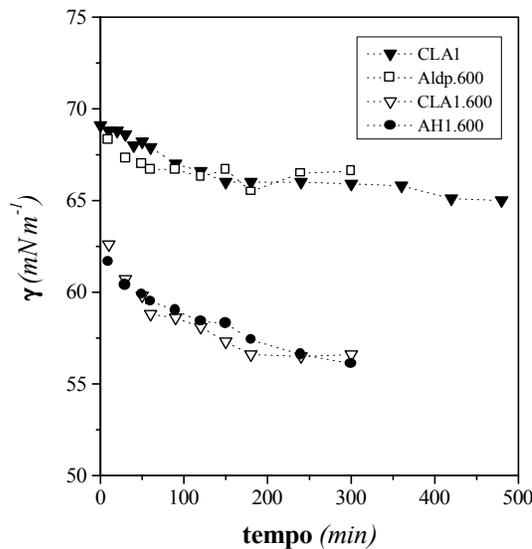


Figura 14. Medida do tempo necessário para a estabilização da TS das soluções de AH (30 mg L⁻¹) após a adição NaCl (0,3 mol L⁻¹); pH = 7,0; T = 22°C; t = 0 corresponde ao momento imediatamente posterior à adição de sal na solução. Amostra CLA1 a 30 mg L⁻¹ e 600 mg L⁻¹; Aldrich e AH1 a 600 mg L⁻¹. Origem e símbolo das amostras de AH vide Tabela 2.

A Figura 15 mostra o efeito da força iônica para três das amostras estudadas: uma estuarina (CLA1), uma lacustre (AH1) e uma terrestre (AH Aldrich). Em cada um dos casos, em maior ou menor grau, o valor de concentração na qual ocorre uma desaceleração da taxa de migração para a superfície diminui consideravelmente, quando comparado ao valor das soluções sem adição de sal, ficando em torno de 750 mg L^{-1} .

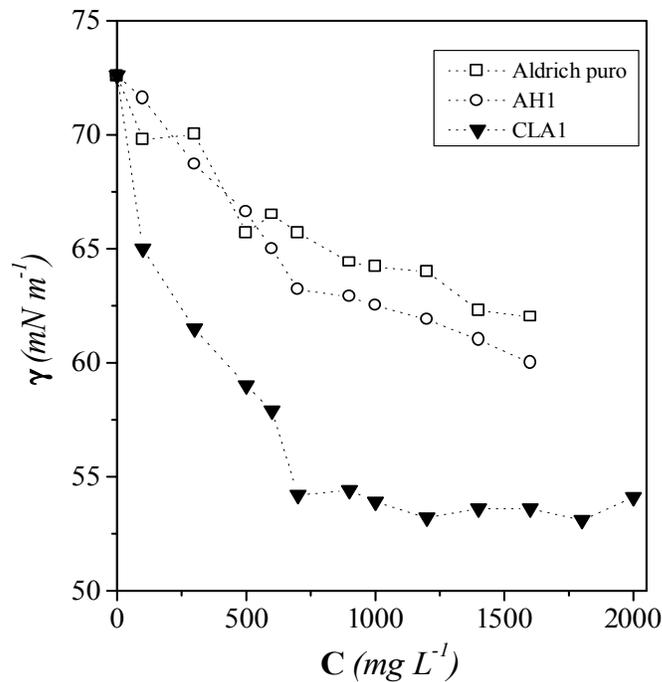


Figura 15. Efeito da concentração de AH sobre a tensão superficial das soluções, com $I = 0,3 \text{ mol L}^{-1}(\text{NaCl})$; $\text{pH} = 7,0$; $T = 22^\circ\text{C}$. Origem e símbolo das amostras Aldrich, AH1 e CLA1, de AH vide Tabela 2.

O efeito da adição de NaCl é, de fato, análogo àquele observado pela diminuição do pH. A neutralização pelo Na^+ dos grupos hidrofílicos, os quais estavam carregados negativamente neste pH, aumenta o caráter anfifílico dos AH promovendo sua migração para a superfície, mesmo em concentrações menores. Com a adição de sal é possível igualmente observar com mais nitidez a concentração crítica acima da qual a migração para a superfície cessa, tornando-se o valor da TS superficial constante ou praticamente constante a partir deste ponto.

O modelo pseudomicelar parece adequar-se para descrever este tipo de comportamento. Assim, a partir desta concentração crítica de agregação que seria correspondente à concentração micelar crítica dos surfactantes, as estruturas húmicas parecem rearranjar-se em agregados similares a micelas no seio da solução, cessando a migração para a superfície. Comparando-se as curvas da Figura 11 e da Figura 15 observa-se que o efeito da adição de sal foi mais nítido no caso dos ácidos húmicos Aldrich e CLA1 do que no caso do AH1. Este dado vai ao encontro daquele evidenciado pela alteração do pH, ou seja, de que estes dois ácidos húmicos têm um caráter anfifílico mais forte, provavelmente devido à uma combinação mais balanceada entre hidrofobicidade e hidrofiliçidade. Esta anfifiliçidade é manifestada, ou não, dependendo do grau de neutralização das cargas negativas, seja pelo próton, seja pela adição de sal. Esta possibilidade de mudança de comportamento, em função das características físico-químicas do ambiente, deve ser considerada quando do estudo das interações entre a matéria orgânica natural e xenobióticos.

Uma observação de relevância ambiental que deve igualmente ser enfatizada aqui é que mesmo que as variações na TS ocorram em percentuais diferentes para as diferentes amostras, o valor da concentração crítica de agregação é muito semelhante entre elas. Esta uniformidade de resposta, que é igualmente observada nos efeitos da concentração e do pH, mostra que os AH, desde que tenham sido obtidos pelo mesmo processo de extração, apresentam uma identidade comum, independentemente do ambiente onde foram gerados. As implicações deste tipo de observação residem na possibilidade de se elaborar modelos de comportamento que possam ser extrapolados para diferentes situações.

5.3.4. Efeito da adição de pireno sobre a TS das soluções de AH

Recentemente von Wandruszka e colaboradores (1996, 1997 e 1998) sugeriram que o modo de interação entre SH e espécies hidrofóbicas de pequena massa molar, em solução, é similar àquele observado para surfactantes. Nestes trabalhos, o modo de observação tem sido a fluorescência. Assim, as propriedades de fluorescência de uma sonda (em geral o pireno) são monitoradas, em soluções de AH, em determinadas condições de concentração, pH e força iônica. Os resultados têm levado a crer que as SH, principalmente os AH, podem agregar-se inter e/ou intra-molecularmente em solução aquosa produzindo aglomareados similares à micelas, capazes de sequestrar as espécies hidrofóbicas. De fato, os dados relativos à TS das soluções de AH mostrados acima, confirmam esta

possibilidade. Alterações de pH e força iônica alteram o grau de neutralização das cargas negativas e, em determinadas situações, a molécula pode “enovelar-se”, tornando-se, assim, mais hábil para capturar compostos orgânicos apolares (COA) em solução.

Um problema em usar a fluorescência para monitorar as eventuais mudanças de polaridade do ambiente onde se encontra o pireno é o fato de os AH serem capazes de suprimir a fluorescência deste último. Em testes realizados durante o presente estudo, verificamos que a partir de 30 mg de AH L⁻¹ o efeito de supressão é bastante significativo, impedindo qualquer interpretação dos resultados. Assim, para melhor compreender o modo de interação entre os AH em solução e os COA, monitoramos as variações ocorridas na TS das soluções de AH em presença de pireno. Num primeiro momento o efeito do pH foi avaliado (Figura 16).

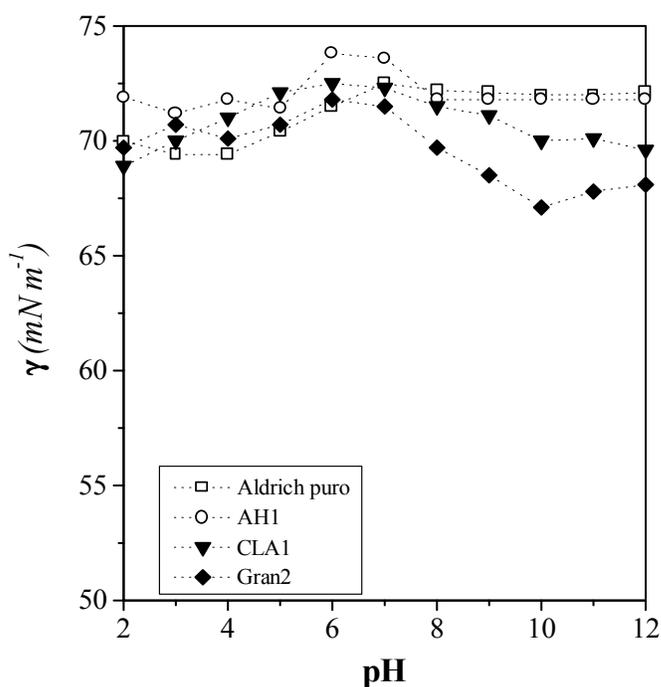


Figura 16. Efeito do pH sobre a tensão superficial de soluções de AH na concentração 30 mg L⁻¹, em presença de pireno na concentração de 0,1 μmol L⁻¹; T = 22°C. Origem e símbolo das amostras de AH vide Tabela 2.

É interessante, para efeitos desta discussão, comparar estes dados com àqueles mostrados na Figura 12. De fato, a adição do pireno, mesmo numa concentração tão baixa altera completamente o perfil da TS vs. pH para as soluções de AH. Enquanto, em ausência de pireno (Figura 12), a TS das soluções começa a diminuir em torno de pH 7, indicando a migração das espécies anfífilas para a superfície, em presença de pireno, entre pH 6 e 7 os valores mostram um máximo, indicando justamente o contrário.

Apesar de as variações serem pequenas, este efeito é certamente mecanístico, pois todas as soluções mostram a mesma tendência. A explicação mais plausível para este evento é de que, as moléculas de pireno, atuam como núcleos promotores para a provável “micelização” dos AH. Aparentemente, em pH próximo a 6 ou 7 a neutralização parcial das cargas negativas, associada à interação entre as cadeias hidrofóbicas dos AH com as moléculas de pireno promove a formação de aglomerados similares à micelas, fazendo com que as espécies anfífilas retornem ao seio da solução, aumentando assim, os valores da TS. Aparentemente, esta situação é resultado de um balanço muito específico de cargas positivas vs. negativas, uma vez que, abaixo de pH 6, e acima de pH 7, a situação é revertida.

Efetivamente, mesmo em situação de baixa força iônica, a pH 7, as propriedades anfífilas do AH são incrementadas, em presença de pireno. Estudos posteriores com diferentes amostras, em diversas condições físico-químicas, serão realizados para melhor compreender quais os tipos de rearranjos das moléculas húmicas o pireno é capaz de estimular, em solução.

5.4. O papel dos AH na solubilização do pireno em água – Resultados preliminares

Mesmo em baixas concentrações a MO dissolvida e/ou particulada em ambientes aquáticos pode aumentar a solubilidade e estabilidade de compostos orgânicos (Chiou *et al.*, 1986). Como já foi citado anteriormente, uma possibilidade cada vez mais considerada para explicar este processo seria a de um mecanismo similar ao dos surfactantes, onde os compostos orgânicos seriam envolvidos num microambiente hidrofóbico (Chiou *et al.*, 1986; Engebretson e von Wandruszka, 1998). Os resultados mostrados acima efetivamente evidenciaram as propriedades anfífilas dos AH estudados. Ainda, estes dados mostraram que compostos orgânicos estranhos ao meio podem influenciar neste processo.

Para quantificar o efeito da presença dos AH na solubilidade de um composto orgânico apolar em água medimos a variação da concentração do pireno em solução aquosa, em presença de quantidades crescentes de AH Aldrich. A Figura 17 mostra os primeiros resultados desta investigação, utilizando a técnica de cromatografia gasosa.

A faixa de concentrações e o pH de trabalho foram escolhidos com base nos resultados mostrados acima e também com o objetivo de mimetizar situações possíveis de serem encontradas em ambientes naturais. Estes dados representam o resultado de um único experimento que foi realizado com o intuito de testar a metodologia que será utilizada futuramente. Entretanto, já é possível observar nitidamente a influência dos AH no processo de solubilização do hidrocarboneto aromático.

Provavelmente a eficiência dos AH neste processo deve variar de acordo com as suas características (concentração, tamanho, polaridade, conformação molecular), as quais são dependentes da sua origem (marinha, estuarina, terrestre), assim como das características do ambiente onde elas se encontram (pH, força iônica, presença de co-solutos) e ainda, com as propriedades dos compostos orgânicos propriamente ditos. Assim, outros experimentos serão realizados, com diferentes amostras e em diferentes condições, com o objetivo de compreender quais outros fatores podem afetar este processo.

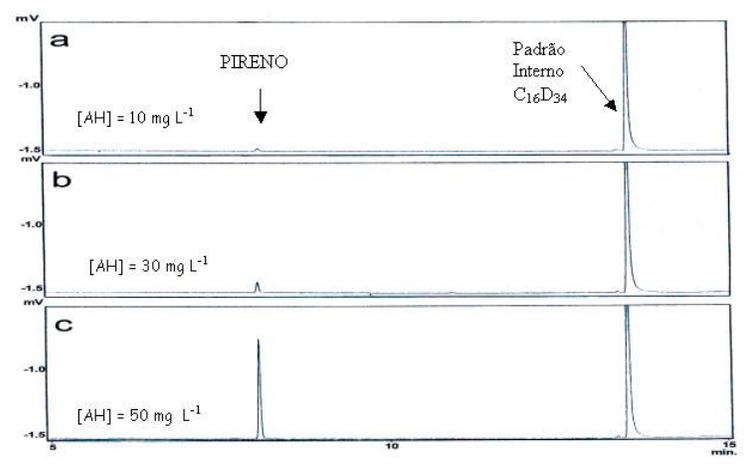


Figura 17. Medida por cromatografia gasosa (CG) para avaliar o efeito da concentração de AH Aldrich na solubilidade do pireno em solução aquosa: Concentração de AH Aldrich: (a) 10 mg, (b) 30 mg e (c) 50 mg de AH L⁻¹; pH =7,0; Temp. inicial à 100° C; Temp. final à 310° C; coluna DB1 30 m X 0,25 mm X 0,25 µm.

6. CONCLUSÕES

Com base nos experimentos realizados pode-se concluir que:

- os AH estudados, independentemente de sua origem, apresentam comportamento anfifílico, o que se justifica, pela presença em sua estrutura de domínios hidrofóbicos e hidrofílicos;
- as propriedades surfactantes dos AH podem ser mais ou menos evidenciadas em função: i) da estrutura molecular dos AH, a qual por sua vez, mesmo mantendo um padrão, devido à metodologia de extração, ainda parece guardar sinais do material de origem; ii) dos parâmetros físico-químicos como pH, força iônica do meio e presença de co-solutos;
- o aumento da força iônica ou a diminuição do pH aumentam a atividade superficial dos AH devido à neutralização parcial das cargas negativas. Uma força iônica excessivamente elevada ou um pH extremamente ácido, por outro lado, podem provocar a floculação do material;
- os AH interagem com as moléculas de pireno, as quais atuam como núcleos promotores de uma possível micelização, nas proximidades de pH mais neutros;
- Os AH aumentam a solubilidade do pireno em água e, com base no conjunto de dados supracitados, pode-se supor que isto se deve às interações do tipo hidrofóbica-hidrofóbica, ou mesmo micela-soluto, sendo que, neste último caso o hidrocarboneto aloja-se em cavidades formadas pelas macromoléculas em solução.

7. PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos geraram várias possibilidades de pesquisas visando uma melhor compreensão das interações das SH-poluentes orgânicos, abrindo, de acordo com os recursos disponíveis, relevantes perspectivas de estudo a respeito da importância das substâncias húmicas em ambientes aquáticos. Uma breve descrição das motivações e dos tipos de estudos que serão realizados será feita a seguir.

7.1. Problemática Ambiental – Poluição aquática

Pelo menos em princípio, reconhece-se hoje o problema representado pelo comprometimento do meio ambiente. Podemos definir poluição aquática como “a introdução antropogênica no meio ambiente aquático de substâncias ou energias responsáveis pelo comprometimento da saúde e sobrevivência humana e de outros organismos, prejudicando a estrutura dos ecossistemas ou interferindo no uso dos recursos naturais”(Harrison, R. M., 1990).

Os poluentes podem ser tanto de natureza química como física, podendo assim ser medidos, com maior ou menor precisão em água. Entretanto, no que se refere às possibilidades de eliminar os perigos decorrentes da presença destas substâncias, há bastante divergência de opiniões.

Uma desintoxicação completa de todas as emissões ou despejos industriais é tão dispendiosa que se torna impossível sua aplicação geral. Por causa disso, torna-se necessário reduzir a produção em alguns ramos industriais para evitar maior poluição, o que por sua vez acarreta conseqüências econômicas negativas. Resta, portanto, para o momento, um compromisso, como o melhor caminho viável: eliminar, dentro do economicamente admissível, os poluentes mais tóxicos, para diminuir os riscos que pesam sobre a saúde humana (Fellenberg, 1980).

Determinados componentes como, por exemplo: metais pesados (Cd, Pb, Hg, etc.), compostos organoclorados (PCBs, etc.) e os HPAs (benzeno, benzopireno, etc.), ou ainda hidrocarbonetos alifáticos, são uma ameaça em potencial ‘a saúde humana, devido a sua toxicidade, persistência e bioacumulação.

Estes compostos podem ser classificados como prioridade no controle da poluição em ambientes aquáticos, onde são freqüentemente encontrados. Estas substâncias são muito prejudiciais

mesmo em baixas concentrações, pois permanecem por longos períodos no ambiente aquático e participam da cadeia alimentar nestes ecossistemas.

Estes poluentes se acumulam nos organismos e as concentrações encontradas refletem o grau de poluição no ambiente. Particularmente na água, a concentração de um poluente pode ser muito baixa para ser detectada usando métodos analíticos de rotina, contudo, serão gradualmente acumuladas dentro dos ecossistemas até concentrações consideráveis em alguma espécies.

As SH apresentando uma elevada representatividade nestes ambientes, interagem com estas substâncias, diminuindo sua disponibilidade no meio e, como substâncias orgânicas refratárias (SOR), vão minimizar a bioacumulação destes poluentes nos organismos, diminuindo assim os danos causados pela poluição no meio ambiente. Assim sendo, o conhecimento do modo de interação entre SH e poluentes seria do interesse de todos pois são substâncias que estão disponíveis na natureza e que podem contribuir na restauração de ecossistemas impactados.

7.2. Objetivos

Analisar e avaliar o comportamento de substâncias húmicas provenientes de sedimentos estuarinos e marinhos, procurando entender os tipos de interações destas substâncias frente a poluentes orgânicos, especialmente quanto a possibilidade de formação de agregados capazes de capturar estes compostos em ambientes aquáticos e ainda, estimar quantitativa e qualitativamente a importância destas interações no aumento da solubilidade de compostos orgânicos apolares em água.

7.3. Amostras

Através de entendimentos com o NEMAR (Núcleo de Estudos do Mar) da UFSC, adquirimos um número considerável de amostras de sedimentos que serão utilizadas neste estudo. As amostras de que dispomos são de sedimentos estuarinos e marinhos, provenientes da Ilha de Santa Catarina.

A extração das substâncias húmicas será feita conforme a recomendação da IHSS.

Os experimentos serão realizados em condições estuarinas e marinhas simuladas, de pH e força iônica, para podermos avaliar o comportamento das substâncias húmicas no meio natural onde elas ocorrem.

7.4. Poluentes orgânicos

Os compostos orgânicos que serão utilizados como sonda no estudo das interações das SH-poluentes orgânicos serão:

- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): estes compostos orgânicos apolares são carcinogênicos. Serão utilizados como sondas o pireno e o criseno (Figura 18).

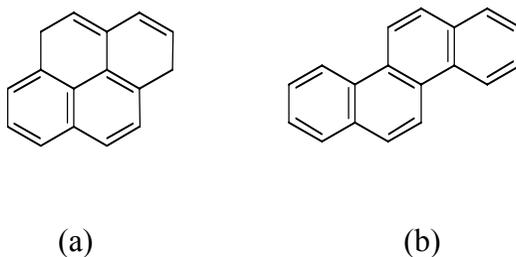


Figura 18: Estrutura do (a) pireno e do (b) criseno.

- Pesticidas: recentes estudos têm demonstrado que os pesticidas são detectados no ambiente aquático a baixas concentração entretanto, têm um significativo impacto ambiental nestes ecossistemas. Os pesticidas que serão utilizados são o 2,4-D (ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético) e o paraquat (dicloreto de 1,1'-dimetil 4,4' bipiridínio) (Figura 19).

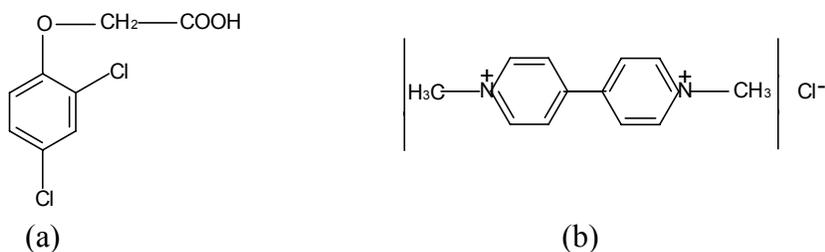


Figura 19: Estrutura do (a) 2,4-D e do (b) paraquat.

7.5. Técnicas utilizadas

7.5.1. Tensão superficial

Serão realizadas novas medidas de tensão superficial para as amostras, variando as condições de pH, força iônica e concentração, procurando entender principalmente, o efeito da presença de xenobióticos orgânicos nas soluções. Devido a alteração apresentada do perfil TS vs. pH das soluções de AH contendo pireno, torna-se importante fazer esta investigação com as novas amostras para obter resultados mais conclusivos a respeito da possibilidade de interação como formação de agregados organizados.

7.5.2. Cromatografia gasosa

Este método analítico será utilizado para avaliar a solubilidade dos poluentes orgânicos em água em presença de SH, como previamente já foi demonstrado. As amostras serão analisadas sob várias condições experimentais, procurando preservar as condições ambientais.

Os resultados destas análises cromatográficas poderão indicar diferenças e semelhanças entre o comportamento das SH de sedimentos estuarinos e marinhos, os quais poderão estar relacionados às diferentes estruturas moleculares (SH marinha é mais alifática que a estuarina) e ainda às condições ambientais de pH e força iônica.

7.5.3. Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência será usada para observar a fluorescência de HPAs, que serão utilizados como sonda, para monitorar as interações entre substâncias húmicas e poluentes orgânicos.

Este monitoramento visa estabelecer um mecanismo para estas interações, que poderão estar relacionadas à origem e/ou às características físico-químicas tanto das substâncias húmicas como dos compostos orgânicos apolares utilizados nesta pesquisa.

7.6. Equipamentos

7.6.1 Tensão superficial

As medidas de tensão superficial serão realizadas no tensiômetro Krüss, modelo K8, disponível no laboratório 214 do Departamento de Química da UFSC.

7.6.2. Cromatografia gasosa (CG)

As análises cromatográficas serão realizadas num cromatógrafo Shimadzu GC 17^A da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

7.6.3. Fluorescência

Os espectros de fluorescência serão monitorados através do espectrofluorímetro da Perkim Elmer, modelo LS5B, do Departamento de Química da UFSC, utilizando comprimento de onda de excitação de 313 nm e 240 nm para observar a fluorescência das SH e do pireno, respectivamente.

“Tal como os organismos individuais, os ecossistemas são sistemas auto organizadores e auto-reguladores em que animais, plantas, microorganismos e substâncias inanimadas estão ligados através de uma teia complexa de interdependências que envolvem a permuta de matéria e energia em ciclos contínuos”

(Fritjof Capra)

BIBLIOGRAFIA

ALLOWAY, B. J. The origins of heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B. J. (Ed) **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, p. 29-39, 1990.

ANDERSON, M. A.; HUNG, A.; MILLS, D.; SCOTT, M. S. Factors affecting the surface tension of soil solutions and solutions of humic acids. **Soil Science**. v. 160, p. 111-116, 1995.

AREND, K. **Determinação dos grupos funcionais e estudo das características de complexação de compostos húmicos sedimentares por métodos químicos e potenciométricos**. 1999, p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRULAND, K. W.; DONAT, J. R.; HUTCHINS, D. A. Interactive influence of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. **Limnology Oceanography**, v. 36, p. 1555-1577, 1991.

CHEN, Y.; SCHNITZER, M. The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. **Soil Science**, v. 125, p. 7-15, 1978.

CHIN, Y. P.; AIKEN, R. G.; DANIELSEN, K. M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. **Environmental Science and Technology**, v. 31, p. 1630-1635, 1997.

CHIOU, C. T.; MALCOLM, R. L.; BRINTON, T. I.; KILE, D. E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. **Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 5, p. 502-508, 1986.

COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E.; ACKERHALT, R. E. Cation exchange separation of ⁵¹Cr-labeled species in aqueous Cr(VI)-Cr(III) solution. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v. 8, p. 263-267, 1971.

- DICK, D. P.; DICK, Y. P.; SILVA, L. F.; ESSIG, C.; ZORTEA, R. B. Caracterização de produtos de decomposição de lodos orgânicos em diferentes tempos e meios de digestão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 1-8, 1997.
- ENGBRETSON, R. R.; VON WANDRUSZKA, R. Kinetic aspects of cation-enhanced aggregation in aqueous humic acids. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 488-493, 1998.
- ERTEL, J. R.; HEDGES, J. I. The lignin component of humic substances: Distribution among soil and sedimentary humic, fulvic and base-insoluble fractions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 2065-2074, 1984.
- GAUTHIER, T. D.; SEITZ, W. R.; GRANT, C. L. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{oc} values. **Environmental Science and Technology**, v. 21, no. 3, p. 243-248, 1987.
- GIOVANELA, M. **Caracterização química e morfológica e estudo da reatividade de substâncias húmicas de diversas origens**. 2000, 44 p. Exame de Qualificação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- INTERNET. <http://unix.temple.edu/~suebee/jpage4.html>. Capturado em 30 de março de 2001.
<http://www.ihss.gatech.edu> Capturado em 02 de maio de 2000.
- KHAN, S. U.; SCHNITZER, M. Further investigations on the chemistry of fulvic acid, a soil humic fraction. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 49, p. 2302-2309, 1971.
- KAWAHIGASHI, M.; FUGITAKE, N.; TAKAHASHI, T. Structural information obtained from spectral analysis (UV-Vis, IR, 1H -MNR) of particule size fractions in two humic acids. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 42, p. 355-360, 1996.
- KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M. Humic and fulvic acids as indicators of soil and water pollution. **Water, Air, Soil Polluted**, v. 12, p. 319-329, 1979.

KONONOVA, M. M. **Materia orgánica del suelo**: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona: Oikos-Tau, p. 127-166, 1982.

KORDEL, W.; DASSENAKIS, M.; LINTELMANN, J.; PADBERG, S. The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, p. 1571-1600, 1997.

LAPOLLI, E. M.; MOREIRA, J. C.; ZARDO, S. M.; VIEIRA, V. F. Carta dos elementos do meio ambiente – Parque da Lagoa do Peri. **Memorial descritivo e mapas**, Florianópolis: Laboratório Associado de Sensoriamento remoto de Santa Catarina, 58p., 1990.

LIAO, W.; CHRISTMAN, R. F.; JOHNSON, J. D.; MILLINGTON, D. S. Structural characterization of aquatic humic material. **Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 403-410, 1982.

LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H. Differences in humic acids characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and infrared analysis. **Soil Science Society America Journal**, v. 52, p. 125-130, 1988.

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

MANAHAM, S. E. Interactions of hazardous-waste chemical with humic substances. In: SUFFET, I. H.; MacCARTHY, P. (Eds.) Aquatic humic substances: influence on fate and treatment of pollutants. Washington, D. C. **American Chemical Society**, p. 83-92, 1989.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, no. 1, p. 87-93, 2001.

MANZATTO, H. R. H. **Dinâmica da matéria orgânica em solo glei pouco húmico cultivado com**

arroz inundado no vale do rio São João (RJ). 1990, p. 45-76. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MORRISON, G. M. P.; BATTLE, G.; FLORENCE, T. M. Metal speciation and toxicity. **Chemistry in Britain**, v. 25, p. 791-794, 1989.

ORTIZ DE SERRA, M. I.; SCHNITZER, M. The chemistry of humic and fulvic acids extracted from argentine soils – II. Permanganate oxidation of methylated humic and fulvic acids. **Soil Biol. Biochemistry**, v. 5, p. 287-296, 1973.

PUCHALSKI, M. M., MORRA, M. J., von WANDRUSZKA, R. Fluorescence quenching of synthetic organic compounds by humic materials. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 1787-1792, 1992.

RAGLE, C. S.; ENGBRETSON, R. R.; von WANDRUSZKA, R. The sequestration of hydrophobic micropollutants by dissolved humic acids. **Soil Science**, v. 162, p. 106-114, 1997.

RASHID, M. A. **Geochemistry of marine humic compounds**. New York, Ed. Springer-Verlag, p. 67-90, 1985.

RAVELLI-NETO, A. **Comportamento dell'erbicida chlorosulfuron in suoli tipici del sud e del sud-est del Brasile**. 1995, 141f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do solo) – Università degli Studi di Firenze, Firenze.

RESENDE, M. O. Grupos funcionais das substâncias húmicas ativas na complexação de metais e pesticidas. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2, 1997, São Carlos. **Anais...**São Carlos: EMBRAPA-CNPDIA, 1997, 207p., p. 63-65.

RICE, J. A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 17, p. 635-648, 1991.

SAAR, R. A.; WEBER, J.H. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 866-872, 1982.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto alegre: Gênese, p. 69-90, 1999.

SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. V. (Eds.). **Soil Organic Matter**. Amsterdam: El Selvier Publishing Co., p.1-64, 1978.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SCHULTEN, H. R.; PLAGE, B. A chemical structure for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 78, p. 311-312, 1991.

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 and Technology**, v. 33, p. 546, 1999.

SENESI, N.; FELICI, M. Interazioni tra sostanza orgânica e pesticid. In: NANNIPIERI, P. (Ed) **Coclo della sostanza orgânica nel suolo**. Bologna: Patron Editore, p. 197-238, 1993.

SIERRA, M. M. D.; AREND, K.; FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; SZPOGANICZ, B. Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances: Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. **Analytica Chimica Acta**, accept 25 June 2001.

SIERRA, M. M. D.; GIOVANELA, M.; SORIANO-SIERRA, E. J. Fluorescence properties of well-characterized sedimentary estuarine humic compounds and surrounding pore waters. **Environmental Technology**, v. 21, p. 979-988, 2000.

SIERRA, M. M. D. **Caractérisation et reactivité de la matière organique fluorescente dissoute**

dans des milieux côtiers et marins. 1992, 173p. Tese de Doutorado (Doutorado em Oceanologia) – Universidade de Bordeaux, Bordeaux.

SILVA, A. D. **Estudo Geo-estrutural do Manguezal de Ratores na Ilha de Santa Catarina.**

1990, 126p. Dissertação (Mestrado em Geografia – Descritiva) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SORIANO-SIERRA, E. J.; SILVA, J. R. B. M.; DERNER, R. B.; BRANCO, J. O. 1986. Aspectos ecológicos do Manguezal de Itacorubí, Santa Catarina, Brasil. NEMAR, UFSC. **Série de Controle Científico.** n. 16: 32p.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry** (Genesis, composition, reactions), 2nd ed.; New York, Ed. John Wiley and Sons, p. 378, 1994.

SWIFT, R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: some basic considerations. In: (Eds.) HAYES, M. B.; MACCARTHY, P.; MALCOM, R. L.; SWIFT, R. S. **Humic substances II: In search of structure.** Chichester:John Wiley & Sons Ltd., 1989. p. 450-465.

TANAKA, S.; OBA, K.; FUKUSHINA, M.; NAKAYASU, K.; HASEBE, K. Water solubility enhancement of pyrene in the presence of humic substances. **Analytical Chimica Acta**, p. 351-357, 1997.

TAVARES, M.C.H.; LANDGRAF, M.D.; VIEIRA, E.M.; REZENDE, M.O.O. Estudo da adsorção-dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. **Química Nova**, v. 19, p. 605 – 608, 1996.

TCHAPECK, M.; WASOWSKI, C. J. The surface activity of humic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 1343-1348, 1976.

TCHAPECK, M.; SCOPPA, C. O.; WASOWSKI, C. J. The surface tension of soil water. **Soil Science**, v. 29, p. 17-21, 1978.

VER, L. M. B., MACKENZIE, F. T., LERMAN, A. Biogeochemical responses of the carbon cycle to natural and human perturbations: past, present and future. In: GIOVANELA, M. **Caracterização química e morfológica e estudo da reatividade de substâncias húmicas de diversas origens**. 2000, 44 p. Exame de Qualificação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VISSER, S. A.; CAILLIER, M. Observations on the dispersion and aggregation of clays by humic substances. **Geoderma**, v. 42, p. 331, 1988.

VON WANDRUSZKA, R.; RAGLE, C.; ENGBRETSON, R. R. The role of selected cations in the formation of pseudomicelles in aqueous humic acid. **Talanta**, v. 47, p. 947-952, 1997.

VON WANDRUSZKA, R. HAAKENSEN T. J.; TOERNE, K. A. Evaluation of humic acid fractions by fluorimetry and ^{13}C NMR spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, v. 54, p. 671-675, 1998.

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

WILSON, M. A.; PHILP, R. P.; GILLAM, A. A.; GILBERT, T. D.; TATE, K. R. Comparison of the structure of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 497-502, 1983.

YATES, L. M. III; von WANDRUSZKA, R. Effects of pH and metals on the surface tension of aqueous humic materials. **Soil Science of America Journal**, v. 63, p. 1645, 1999.

YATES, L. M.; ENGBRETSON, R. R.; HAAKENSEN, T. J.; VON WANDRUSZKA, R. Immobilization of aqueous pyrene by dissolved humic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 356, p. 295-300, 1997.