

LENISE DA SILVA

**ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS
DE SEDIMENTO DE MANGUE E O NÍVEL
DE POLUIÇÃO AMBIENTAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Área de Concentração: Química Inorgânica do Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

2001

TERMO DE APROVAÇÃO


**ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS DE SEDIMENTOS DE
MANGUE E O NÍVEL DE POLUIÇÃO AMBIENTAL**

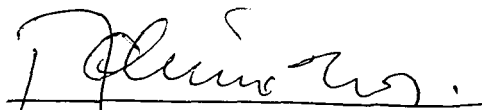
por


LENISE DA SILVA

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. Ademir Neves
Deptº. de Química - UFSC


Profa. Dra. Ana Lúcia R. Mercê Maia
Deptº de Química - UFPR

Curitiba, 19 de outubro de 2001.

A virtude da vida não está em fazer aquilo que se gosta, e sim em gostar daquilo que se faz. Por isso, seja forte, mas não como as ondas, que tudo destroem, e sim como as rochas que tudo suportam; Sorria, mesmo que tenha que esconder no fundo da alma a dor que o mundo desconhece, pois sorrindo você não dará a quem te odeia a felicidade de vê-lo triste, mas dará a quem o ama a felicidade de vê-lo sempre sorrindo

(Marlene Ferreira).

Aos meus Pais, Álvaro e Anália, que me ensinaram com simplicidade a amar, e ao Prof. Mangrich, pelos ensinamentos sobre ciência e vida.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus que me fez completa: deu-me a cabeça para pensar, as mãos para trabalhar e o coração para sentir.

À minha família, obrigada pelo carinho e amor.

À todas as pessoas que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho:

À Profa. Dra. Iara Messerschmidt pelas discussões e sugestões, principalmente sobre as análises de multivariada.

À Profa. Dra. Stela Maris Romanowisk pelas sugestões e auxílio .

À Profa. Dra. Ana Lucia R. Mercê, pelas considerações finais.

Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pelas considerações finais.

Aos Profs. do Laboratório de Bioinorgânica, Fábio, Shirley, Jaisa e Sueli, e ao Prof. Carlos Cunha, responsável pelo Laboratório Amarelo, pelo empréstimo dos equipamentos necessários para a realização do trabalho.

A todos os professores do curso de pós-graduação pelos ensinamentos, críticas e sugestões.

À Profa. Eunice do Centro de Estudo do Mar (Pontal do Sul-PR) pela disposição e auxílio nas escolhas dos locais das amostras.

À Nilva pela ajuda nas coletas dos sedimentos.

À amiga irmã Adelir e sua família obrigada pelo carinho.

Ao amigo Joaquim, agradeço a ajuda, disposição e principalmente o passeio maravilhoso nas coletas dos sedimentos.

Ao Ângelo, pela ajuda na determinação do poder redutor.

Aos amigos do Laboratório (Didio, Claudia Pereira, Ronaldo, Cris, Júlio, Betânia, Kátia, Luis Tessaro, Dinis, Etelvino, Elisete, Claudia Maia, Fábio, Tatiane, Isis e Piu), pela ajuda nas discussões do trabalho e agradável convivência.

Aos funcionários do departamento (em especial a Sônia Ferreira, ao Juni, Marcelino, Diel, e Alice).

Aos funcionários da Biblioteca, pela constante disponibilidade.

Às amigas, Mitsuka, Jaqueline, Ana Banana e Angelita Machado.

Aos colegas de pós-graduação Jeane, Giovana, Adelson e Denise.

Aos meus amigos que muito me incentivaram, ajudaram e acreditaram na

minha vitória: Lourdes, Marcos, Iza e João, Oscar e Mira, Lili, Lú, João, Ignês, Sra. Vitória, Alécio, Pe. Renato, Rosane, Reinaldo, Mirna e família.

Ao meu amigo Márcio, obrigada pela ajuda, incentivo e carinho.

Ao LACTEC pelas análises de IVTF, IQ-UNICAMP pela análise no IVP e ao TECPAR pelas análises de metais.

À EMBRAPA – RJ pelas análises de C, H, N.

Ao curso de Pós-Graduação em Química – UFPR.

CAPES – CNPq/ PIBIC e FUNPAR pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
1.1-INTRODUÇÃO.....	1
1.1.1 – Matéria Orgânica.....	1
1.1.2 – O Mangue	6
1.1.3 – Área Estudada	7
1.1.4 Objetivos deste trabalho.	9
1.2 – ESTUDO ESPECTROSCÓPICO.	9
1.2.1- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	9
1.2.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	12
1.2.3 - Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-Vis)	14
1.2.3.1 – Absorção de Luz Por Substâncias Húmicas.	16
1.2.4 – Análise por Espectroscopia no infravermelho próximo (IVP) ..	18
1.3 – Métodos Termométricos.	19
1.4 – Análise Multivariada.....	19
CAPÍTULO 2	21
2.1 – MATERIAIS E MÉTODOS	21
2.1.1 – Coleta de amostras de sedimentos.....	21
2.1.2 – Extração dos AH utilizando-se o método da “International Humic Substances Society (IHSS) adaptado ^{55o}	24
2.2 – ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS.....	26
2.2.1 - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).....	26
2.2.2 - Espectroscopia de Infravermelho próximo (IVP).....	26
2.2.3 - Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)	26

2.2.4 – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	27
2.2.5 - Espectrofotometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (EEA-PAI), para determinação de Alumínio, Manganês, Ferro, Cobalto e Cobre.....	28
2.3 - ANÁLISE QUÍMICA.....	28
2.3.1 - Determinação de Acidez dos Ácidos Húmicos ^{56, 57}	28
2.3.1.1 – Acidez Total (AT).	28
2.3.1.2 – Determinação de acidez carboxílica (AC).....	29
2.3.1.2– Determinação de acidez Fenólica (AOH). (diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica).	30
2.3.2 – Determinação do Poder Redutor dos Ácidos Húmicos.	31
2.4 - Calorimetria de Varredura Diferencial e Termogravimetria (CVD e TG).....	35
2.5 – Analise Elementar.....	35
CAPÍTULO 3	36
PARTE I.....	36
3 1- RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1.1 - Os metais, Al, Mn, Fe, Co e Cu nos sedimentos e SH estudados.	36
3.1.2 – Análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	37
3.1.3 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)	44
3.1.4. Análise Química de C, H, N, e de Grupos Carboxílicos e Fenólicos.....	47
3.1.5 Análise por Espectroscopia no UV-Visível.....	49
3.1.6 Análises por termogravimetria (TG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	54

3.1.7 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (IVP)	58
CAPÍTULO 3	61
PARTE II.....	61
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
3.2.- QUIMIOMETRIA - ANÁLISE DE MULTIVARIADA.....	61
3.2.1 Análise de espectroscopia de RPE.....	61
3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF).....	64
Análise de Multivariada Aplicada a Espectroscopia de IVP.	69
CAPÍTULO 4	73
4.1 - CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: POTENCIAIS REDOX DE VÁRIOS PARES REDOX RELEVANTES PARA O METABOLISMO DO FERRO EM PH 7,0 E 25 °C ^{53*}	32
TABELA 3.1: CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Al, Mn, Fe, Co E Cu) NOS SEDIMENTOS (S), NAS HUMINAS (HU) E NOS ÁCIDOS HÚMICOS (AH), DETERMINADAS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (EEA-PAI)	37
TABELA: 3 2: NÚMEROS DE SPIN.G ⁻¹ DOS RADICAIS LIVRES ORGÂNICOS (RLO) DOS AH ESTUDADOS.....	41
TABELA 3. 3: ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N, O+S), RAZÕES ATÔMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	47
TABELA 3.4: GRUPOS FUNCIONAIS [ACIDEZ CARBOXÍLICA (AC), ACIDEZ FENÓLICA (AOH), ACIDEZ TOTAL (AC + AOH), RAZÃO (AOH/AC)], PODER REDUTOR (PR), RAZÕES A ₂ /A ₄ E E ₄ /E ₆	49
TABELA 3.5. DADOS DE ANÁLISES TÉRMICAS DOS AH EXTRAÍDOS DE SEDIMENTOS DOS MANGUES DA BAÍA DE PARANAGUÁ.....	55

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. 1. REAÇÕES DE REDUÇÃO/OXIDAÇÃO DE <i>PARA</i> , <i>ORTO-QUINONAS/PARA</i> , <i>ORTO-DIFENÓIS</i> ¹⁰	2
FIGURA 1.2: DIAGRAMA DE COMPOSIÇÃO DO AMBIENTE	5
FIGURA 1.3: MAPA DO COMPLEXO DA BAÍA DE PARANAGUÁ.....	8
FIGURA: 1.4 – ESQUEMA DA ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE <i>PARA-SEMIQUINONAS</i> ³¹ ..	10
FIGURA 1.5: ALGUMAS VIBRAÇÕES TÍPICAS DE GRUPOS ATÔMICOS. OS SINAIS + e – SÃO AS VIBRAÇÕES PERPENDICULARES AO PLANO DO PAPEL ^{5, 39}	13
FIGURA 1.6 ESTRUTURA ORGÂNICA: (A - ALIFÁTICA B – AROMÁTICA).....	16
FIGURA 2.1: SEQÜÊNCIA DE COLETA DOS SEDIMENTOS NOS PONTOS: CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL)	22
FIGURA 2.2: ESQUEMA DE FRACIONAMENTO DO SEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DO AH.	25
FIGURA 2.3 ESTRUTURA DO ÁCIDO SALICÍLICO	30
FIGURA 2.4. PROPOSTA DA FUNÇÃO MEDIADORA DAS SH NA OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E REDUÇÃO DO Fe (III) ⁵⁹	31
FIGURA: 2.5 - CURVA DE TITULAÇÃO DO PODER REDUTOR. EL = POTENCIAL APÓS A ÚLTIMA ADIÇÃO DE $K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$; Ef = POTENCIAL APÓS 12 H DA ÚLTIMA ADIÇÃO DE $K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$; Ei = POTENCIAL DA CÉLULA ANTES DA ADIÇÃO DO $K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$	33
FIGURA 3.1: ESPECTROS DE RPE EM 5000 GAUSS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS, CANAL DE PARANAGUÁ (SCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (SMP), CANAL DE BENITO (SCB), MANGUE DE BENITO (SMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (SCL)	39
FIGURA 3.2 - TRANSIÇÕES ESPERADAS NO ESPECTRÔMETRO DE RPE.....	40
FIGURA 3.3: ESPECTRO DE RPE EM 5000 GAUSS PARA O ÁCIDO HÚMICOS CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP), CANAL DE BENITO (AHCB), MANGUE DE BENITO (AHMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	41
FIGURA 3.4: PARTE CENTRAL DOS ESPECTROS DE EPR (2 ^A DERIVADA) DAS AMOSTRAS: A) ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP) E B) ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP)	42
FIGURA 3.5: PARTE CENTRAL DOS ESPECTROS DE EPR (2 ^A DERIVADA) DAS AMOSTRAS. A) ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB, B) ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB).....	42
FIGURA 3.6: PARTE CENTRAL DOS ESPECTROS DE EPR (2 ^A DERIVADA) DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	43
FIGURA 3.7: ESPECTROS DE IVTF PARA OS SEDIMENTOS CANAL DE PARANAGUÁ (SCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (SMP), CANAL DE BENITO (SCB), MANGUE DE BENITO (SMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (SCL)	45

FIGURA 3.8: ESPECTROS DE FTIR PARA HUMINAS CANAL DE PARANAGUÁ (HUCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (HUMP), CANAL DE BENITO (HUCB), MANGUE DE BENITO (HUMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (HUCL).....	45
FIGURA 3.9: ESPECTROS DE IVTF PARA AS AMOSTRAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS, CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP), CANAL DE BENITO (AHCB), MANGUE DE BENITO (AHMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	46
FIGURA 3.10: A - ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	49
FIGURA 3.10: B – PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL), ACRESCIDO DE PORFIRINA METALADA.	49
FIGURA 3.11: A - ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	50
FIGURA 3.11: B – PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	50
FIGURA 3.12: A - ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP).....	50
FIGURA 3.12: B – 1 DERIVADA DO ESPECTRO DE UV – VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP).....	50
FIGURA 3.13: A - ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP).....	51
FIGURA 3.13: B – 1 DERIVADA DO ESPECTRO DE UV – VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE PPARANAGUÁ (AHMP).	51
FIGURA 3.14 : A - ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB) 51	
FIGURA 3.14 : B – PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB)	51
FIGURA 3.15: A - ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB).	52
FIGURA 3.15: B – PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VIS PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB)	52
FIGURA 3.16. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP).....	55
FIGURA 3.17. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHMP).	56
FIGURA 3.18. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB)...	56
FIGURA 3.19. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB)	57
FIGURA 3.20. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).....	57

FIGURA 3.21: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL).	59
FIGURA 3.22: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CANAL DE PARANAGUÁ (SCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (SMP), CANAL DE BENITO (SCB), MANGUE DE BENITO (SMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (SCL), TRATADAS COM CORREÇÃO DO FATOR MULTIPLICATIVO.....	59
FIGURA 3.23: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL)..	60
FIGURA 3.24: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL), TRATADAS COM CORREÇÃO DO FATOR MULTIPLICATIVO.....	60
FIGURA 3.25.-(A) PESOS ESPECTRAIS (RPE) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADOS COM MATÉRIA ORGÂNICA E FERRO.	62
(FIGURA 3.25 – B) AMPLIAÇÃO DOS ESPECTRAIS DA FIGURA 3.25A.....	62
FIGURA 3.26 – (A) PESOS ESPECTRAIS (RPE) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADOS COM COBRE	63
FIGURA 3.26 –(B) AMPLIAÇÃO DOS ESPECTRAIS DA FIGURA 3.26 A	63
FIGURA 3.27 PRIMEIROS PESOS ESPECTRAIS PARA AS CORRELAÇÕES DOS ESPECTROS DE IVTF E OS TEORES DE CINZAS, MANGANÊS, ALUMÍNIO E FERRO.	65
FIGURA 3. 28 (A) ESTRUTURA PROPOSTA PARA A INTERAÇÃO INORGÂNICA - ORGÂNICA NOS AH.	66
FIGURA 3.29 PRIMEIROS PESOS ESPECTRAIS PARA AS CORRELAÇÕES DOS ESPECTROS DE IVTF E OS TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA, COBALTO E COBRE.....	67
FIGURA 3. 30. (A) GRÁFICO DOS “SCORES” DA PC1 X PC2. B) GRÁFICO DOS “SCORES” PC1 X PC2 X PC3.....	69
FIGURA 3.31 - PESOS ESPECTRAIS (IVP) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADOS COM A , MATÉRIA ORGÂNICA, COBALTO E COBRE.....	70
FIGURA 3. 32 – PESOS ESPECTRAIS (IVP) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADAS COM CINZAS, ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS.	70
FIGURA 3. 33. GRÁFICO DOS “SCORES” DOS SEDIMENTOS DA PC1 X PC2. (IVP).....	71
FIGURA 3. 34. GRÁFICO DOS “SCORES” DOS ÁCIDOS HÚMICOS DA PC1 X PC2. (IVP).....	71

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS, FÓRMULAS E ABREVIações

AC	Acidez Carboxílica
AOH	Acidez Fenólica
AT	Acidez Total
AH	Ácido Húmico
AF	Ácido Fúlvico
AHCP	Ácido Húmico Canal de Paranaguá
AHMP	Ácido Húmico Mangue de Paranaguá
AHCL	Ácido Húmico Canal de Laranjeiras
AHCB	Ácido Húmico Canal de Benito
AHMB	Ácido Húmico Mangue de Benito
AQDS	Antracenoquinona 2,6 dissulfonato
AHQDS	Antracenoquinona 2, 6 dissulfonato
AM	Amplitude de Modulação
APA	Áreas de Proteção Ambiental
S _{SP}	Área sob as linhas de RPE para o padrão Strong Pitch
S _{AH}	Área sob as linhas de RPE para das amostras de AH
CVD	Calorimetria de Varredura
<i>h</i>	Constante de Planck
<i>l</i>	Comprimento da Molécula
<i>E</i>	Energia do Nível Considerado <i>n</i>
RPE	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
IVTF	Espectroscopia de Infravermelho
IVP	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
UV-Vis	Espectroscopia de Ultravioleta Visível
HU	Humina
HUCP	Humina Canal de Paranaguá
HUMP	Humina Mangue de Paranaguá
HUCL	Humina Canal de Laranjeiras
HUCB	Humina Canal de Benito
HUMB	Humina Mangue de Benito
IHSS	International Humic Substances Society
<i>E_i</i>	Leitura do Potencial inicial para o poder redutor
<i>E_l</i>	Leitura do Potencial Máximo para o poder redutor
<i>E_f</i>	Leitura final do Potencial para o poder redutor
<i>m</i>	Massa do Elétron
MO	Matéria Orgânica
MQP	Mínimos Quadrados Parciais
<i>n</i>	Nível de Energia
SP	Padrão Strong Pitch
PR	Poder Redutor
RLO	Radical Livre Orgânico
<i>E₄/E₂</i>	Razão entre as Absorbâncias em 465 E 665 nm
<i>A₂/A₄</i>	Razão entre as Absorbâncias em 270 E 407 Nm
S	Sedimento
SCP	Sedimento Canal de Paranaguá
SMP	Sedimento Mangue De Paranaguá
SCL	Sedimento Canal de Laranjeiras
SCB	Sedimento Canal de Benito
SMB	Sedimento Mangue De Benito
SH	Substância Húmica
SNH	Substância Não Húmica
S _T	Spin total
TG	Termogravimetria

RESUMO

A matéria orgânica (MO), ou húmus, consiste de todos os compostos orgânicos do ambiente, e restos de plantas e animais. Os produtos de suas transformações químicas e bioquímicas, em diversos estágios, ocorrem em águas, solos e sedimentos, ou seja, no ambiente. As substâncias húmicas (SH), fração mais estável e transformada da MO, respondem por grande quantidade de compostos de carbono na superfície da terra e nos oceanos. Neste trabalho o material de estudo analisado foram os sedimentos, e os AH deles extraídos, dos ambientes considerados poluídos, devido a sua localização próximo a cidade e ao porto: Canal de Paranaguá (SCP), Mangue de Paranaguá (SMP), e não poluídos distantes : Canal de Laranjeira (SCL), Canal de Benito (SCB) e Mangue de Benito (SMB). Estas amostras estavam localizadas na Baía de Paranaguá, Estado do Paraná - Brasil. Os sedimentos inteiros foram analisados por poucas técnicas, porém com resultados notáveis. Por outro lado, as amostras de AH foram analisadas através de técnicas espectroscópicas, análises químicas (acidez carboxílica, acidez fenólica, poder redutor, determinações de C, H, N, Al, Mn, Fe, Co e Cu), e análises térmicas. As maiores concentrações de Fe, Co e Cu, foram encontradas nas amostras de ambientes não poluídos (SCB e SMB, ou AHCB e AHMB), e as menores concentrações desses metais foram encontradas nas amostras dos ambientes poluídos (SCP e SMP, ou AHCP e AHMP). As amostras SCL e AHCL apresentaram teores intermediários para estes metais. Os metais Al e Mn não guardaram correlações tão definidas com o grau de poluição dos ambientes. As amostras dos ambientes não poluídos (SCB, AHCB, SMB e AHMB), apresentaram a linha larga de espectroscopia de RPE, de interações, $Fe^{3+} - Fe^{3+}$, mais intensas que as amostras dos ambientes poluídos (SCP, AHCP, SMP e AHMP). Este resultado sugere o consumo de íons Fe^{3+} na depuração do ambiente poluído. A amostra AHCL apresentou as menores intensidades dessas linhas. Os AH dos ambientes considerados poluídos (AHCP e AHMP) apresentaram maiores teores de acidez

fenólica e valores de poder redutor, que as de ambientes não poluídos (AHCB e AHMB). Este fato indica a participação dos sistemas quinona-bifenol dos AH na atividade microbiana de oxidação dos poluentes orgânicos. Os AH dos ambientes poluídos apresentaram menores teores de MO. A amostra AHCL apresentou valores intermediários. As análises por quimiometria no modo dos mínimos quadrados parciais (MQP), utilizando-se teores de Al, Mn, Fe, Co, Cu, MO e cinzas, e os espectros de IVTF, mostraram as preferências de Al e Mn pelas estruturas inorgânicas dos AH e Co e Cu pelas estruturas orgânicas. O ferro é um metal considerado importante na estruturação ou agregação do sedimento, como ponte entre os dois tipos de estruturas; inorgânicas, via estruturas das argilas, e orgânicas, pelo menos parcialmente, via grupos carboxilatos. O mesmo estudo, utilizando-se espectros de RPE, indicou que partes dos íons Fe^{3+} formam complexos em pequenos "clusters" com as estruturas orgânicas dos AH. A importante conclusão desta dissertação é a correlação entre as estruturas químicas das amostras de AH com o grau de poluição do ambiente. Neste trabalho foi confirmado, também, o esforço natural de depuração dos ambientes poluídos, o que significa dizer, interrompendo-se o processo de poluição antes da "morte total" do ambiente, este é capaz de se recuperar.

ABSTRACT

Organic matter (OM), or humus, consists of the whole of organic compounds in the environment, including rest of plants and animals. The products of its chemical and biochemical transformations, in several stages, are present in water, soil and sediments, it means, in the environment. The humic substances (HS), the most stable and transformed fraction of OM, account for a great quantity of carbon compounds on the earth's surface and in the oceans. The present work evaluated the sediments (S), and the humic acid (HA) extracted from them, from environments considered polluted: Paranaguá Channel (PC), Paranaguá Mangrove (PM), and environments considered not polluted: Laranjeiras Channel (LC), Benito Channel (BC) and Benito Mangrove (BM). The samples were located at Paranaguá Bay, State of Paraná, south of the Brazil's sea coast. The intact sediments were analyzed using a few techniques, but which supplied very interesting results. On the other hand, the HA samples were analyzed using spectroscopic techniques, chemical analyses (carboxylic acidity, phenolic acidity, reducing power, determinations of C, H, Al, Mn, Fe, Co and Cu), and thermal analyses. Greater Fe, Co and Cu metals concentrations, were found in samples from the not polluted environments (BCS and BMS, or BCHA and BMHA); and lower concentrations of the same metals were found in the polluted environments (PCS and PMS, or PCHA and PMHA). The LCS and the LCHA samples presented intermediate concentrations of these metals. The metals Al and Mn didn't show well-defined correlation with the pollution degree of the studied samples. The samples from environments considered not polluted (BCS, BCHA, BMS and BMHA) presented broad RPE spectroscopy lines, of $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ interactions, more intense than samples from environments considered polluted (PCS, PCHA, PMS and PMHA). This result suggests the consumption of Fe^{3+} ions on the depuration of the polluted environment. The sample LCHA showed the lowest intensity for this line. The HA from polluted environments (PCHA and PMHA) presented greater phenolic acidity and reducing power values than those from

environments considered not polluted (BCHA and BMHA). This fact indicates the participation of quinone-biphenol systems from HA on the microbial activity for the organic pollutant's oxidation. Lower contents of OM concentration were found in HA from the polluted environments. The sample LCHA showed intermediate values. Chemometric methods (Partial Least Square - PLS), was applied for the Al, Mn, Fe, Co, Cu, OM and ashes contents of with the HA FTIR spectra. The results showed the preferences of Al and Mn for the inorganic structures of HA, and Co and Cu for the organic structures of the HA. Fe is important for the sediments structuration or aggregation, through inorganic-organic interactions, acting as a bridge between clays structures and carboxilates groups, partially at least. The same chemometric study (PLS), using EPR spectra, indicated that some Fe^{3+} ions form complexes with organic structures of the HA, produces small clusters. The important conclusion of this work is the correlation between the chemical structures of the HA samples and the degree of the environmental pollution. In this work was also confirmed the natural effort for depuration of the polluted environment, which means to say, if the pollution process is stopped before the "total death" of the environment occur, it will be able to recover by itself.

CAPÍTULO 1

1.1-INTRODUÇÃO

Em nenhuma outra época alterou-se tanto o ambiente natural como atualmente. A degradação do hábitat costeiro, por exemplo, chegou a severas proporções em muitas partes do mundo. A mera criação de áreas de proteção ambiental (APA) pode não ser suficiente tendo em vista a necessidade de se assegurar produção e provisão de alimentos, serviços e lazer para a crescente população mundial. Desse modo, a restauração ativa do habitat, somada a proteção do que ainda não foi degradado, é provavelmente, a mais desejada estratégia de conservação¹.

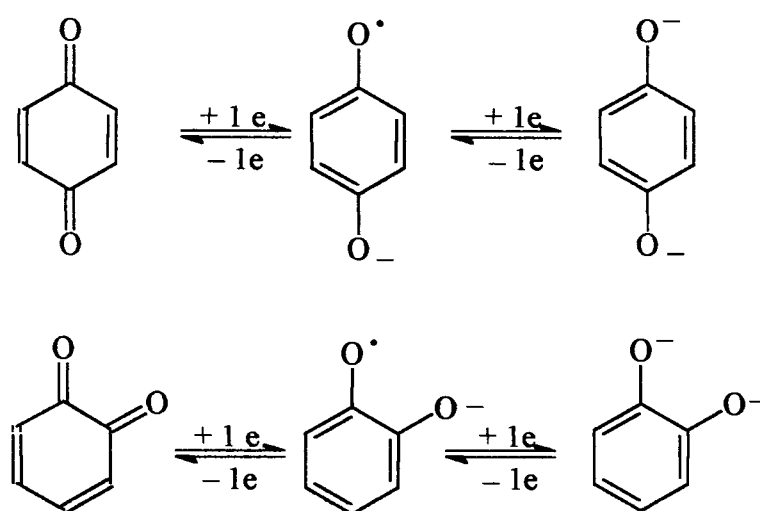
1.1.1 – Matéria Orgânica

Segundo recomendações da “Soil Society of America”, a matéria orgânica (MO) é mais bem definida como “a fração orgânica do solo e sedimento, incluindo resíduos vegetais e animais em diferentes estágios de decomposição, tecidos e células de organismos e substâncias produzidas por habitantes do solo e sedimentos”².

A MO ou húmus tem papel importante na formação de agregados do solo e sedimentos, no controle da acidez, ciclo dos elementos nutrientes, e **eliminação de compostos indesejáveis**. O processo de humificação é um processo químico e biológico que em condições aeróbias pode converter o húmus em dióxido de carbono e água. Ao contrário, em condições anaeróbias, a degradação é paralisada antes da completa destruição, e a MO é parcialmente degradada às chamadas substâncias húmicas (SH)^{3, 4, 5, 6}. A reatividade da MO de solos e sedimentos é causada largamente pelo seu alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como: hidroxilas, carboxilas, cetonas, ésteres e éteres. Os grupos funcionais que

predominam são os dos ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas⁶. Esses grupos são os principais responsáveis pelas reações de quelação dos íons metálicos, reações de troca catiônica e formação de complexos com outros constituintes inorgânicos como óxidos metálicos e argilas. A ocorrência de reações de redução/oxidação com as estruturas de *para*, *orto*-quinonas/*para*, *orto*-difenois, leva a importantes envolvimentos das SH em reações de recuperação de ambientes degradados^{7,8,9}.

FIGURA 1. 1. REAÇÕES DE REDUÇÃO/OXIDAÇÃO DE *PARA*, *ORTO*-QUINONAS/*PARA*, *ORTO*-DIFENÓIS¹⁰



A contaminação de águas subterrâneas ou mesmo lagoas, lagos ou baías, com hidrocarbonetos aromáticos solúveis em água, componentes comuns na poluição por derramamento de petróleo, freqüentemente leva a condições de anoxia quando a degradação microbiana dos hidrocarbonetos aromáticos é lenta. Muitas vezes adiciona-se oxigênio ao meio para estimular a biodegradação, porém isto é uma operação complicada e cara. Óxidos de Fé(III) insolúveis, geralmente presentes em abundância nesses ambientes, são uma alternativa como potenciais oxidantes, mas são de difícil acesso aos microrganismos¹¹. A indicação que SH, e quinonas extracelulares, atuam como lançadores (shuttles) de elétrons para os óxidos de Fe(III) sugere que alguma redução de Fe(III), que era previamente considerada

como redução enzimática direta dos óxidos de Fe(III), pode ser considerada como resultado da redução abiótica de Fe(III) pelas SH reduzidas por microrganismos, ou outras hidroquinonas geradas também por microrganismos¹².

A MO ou húmus é constituída pelas substâncias húmicas (SH), e substâncias não húmicas (SNH). Há mais de 200 anos pesquisadores vêm estudando as SH e apresentando teorias a respeito da formação, características, modelos das estruturas e propriedades¹³.

SNH são todas aquelas substâncias com estruturas definidas como: carboidratos, proteínas, lipídios, ácidos orgânicos, ácidos orgânicos de baixos pesos moleculares e outros^{7, 9}, que podem ser alteradas ou destruídas por vários processos físicos, químicos e microbiológicos. As SH são à parte da MO que após várias transformações permanecem no ambiente constituindo uma mistura heterogênea polifuncional, sem características químicas e físicas definidas.

Segundo a solubilidade em água, as SH são divididas em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e huminas (HU).

Os AF são a fração das SH solúveis em toda a faixa de pH, de estruturas aromáticas pouco condensadas e alifáticas, enriquecidos de grupos funcionais oxigenados, principalmente grupos carboxílicos, fenólicos e quinônicos. São constituídos de menores massas moleculares quando comparados com os AH e as HU⁹. Apesar de muitas vezes estarem presentes em menores quantidades, tem papel e informações disponíveis sobre a qualidade do ambiente, dada a sua total solubilidade. A HU é a fração da SH insolúvel em toda a faixa de pH, devido a sua forte ligação com minerais, e a sua alta massa molecular. A fração HU tem grande importância devido ao seu papel nas interações: MO – inorgânicos, e, assim, na estruturação de solos e sedimentos. Infelizmente é a fração menos estudada considerando-se exatamente a dificuldade em dissociar a parte orgânica da mineral, tendo-se assim pouca informação sobre esse constituinte^{12, 13, 14, 15}.

Os AH são a fração das SH solúvel em meio básico e insolúvel em meio ácido, precipitando como uma substância amorfa de coloração escura. São

compostos de misturas de altas massas moleculares altamente condensadas. São utilizados na avaliação das condições do meio onde estão depositados^{9,16}. Constituem a fração mais estudada, por possuírem uma complexa estrutura química, podendo conter espaços vazios de diferentes tamanhos nas suas estruturas moleculares, os quais poderiam alojar outros compostos orgânicos, hidrofílicos, como carboidratos e materiais proteínicos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes. Também contêm elementos inorgânicos tais como íons metálicos, argilas, óxidos e hidróxidos metálicos¹⁷. Os AH atuam como ligantes para complexação de íons metálicos, micronutrientes de plantas, tais como, VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , ou tóxicos como o Al^{3+} ¹⁸. A formação e transporte desses complexos, e sua deposição, pode ser um importante mecanismo na acumulação de metais nos depósitos sedimentares¹⁴. A presença de produtos de alteração de lignina (ácido vanílico, vanilina e acetovanilina) nos AH, importantes na constituição de estruturas quinônicas, indica a participação de vegetais superiores na formação do sedimento^{19,20}. Os AH pertencem à classe dos produtos naturais mais abundantes na biosfera, cerca de 50 a 70% do húmus, e são os precursores dos combustíveis fósseis.

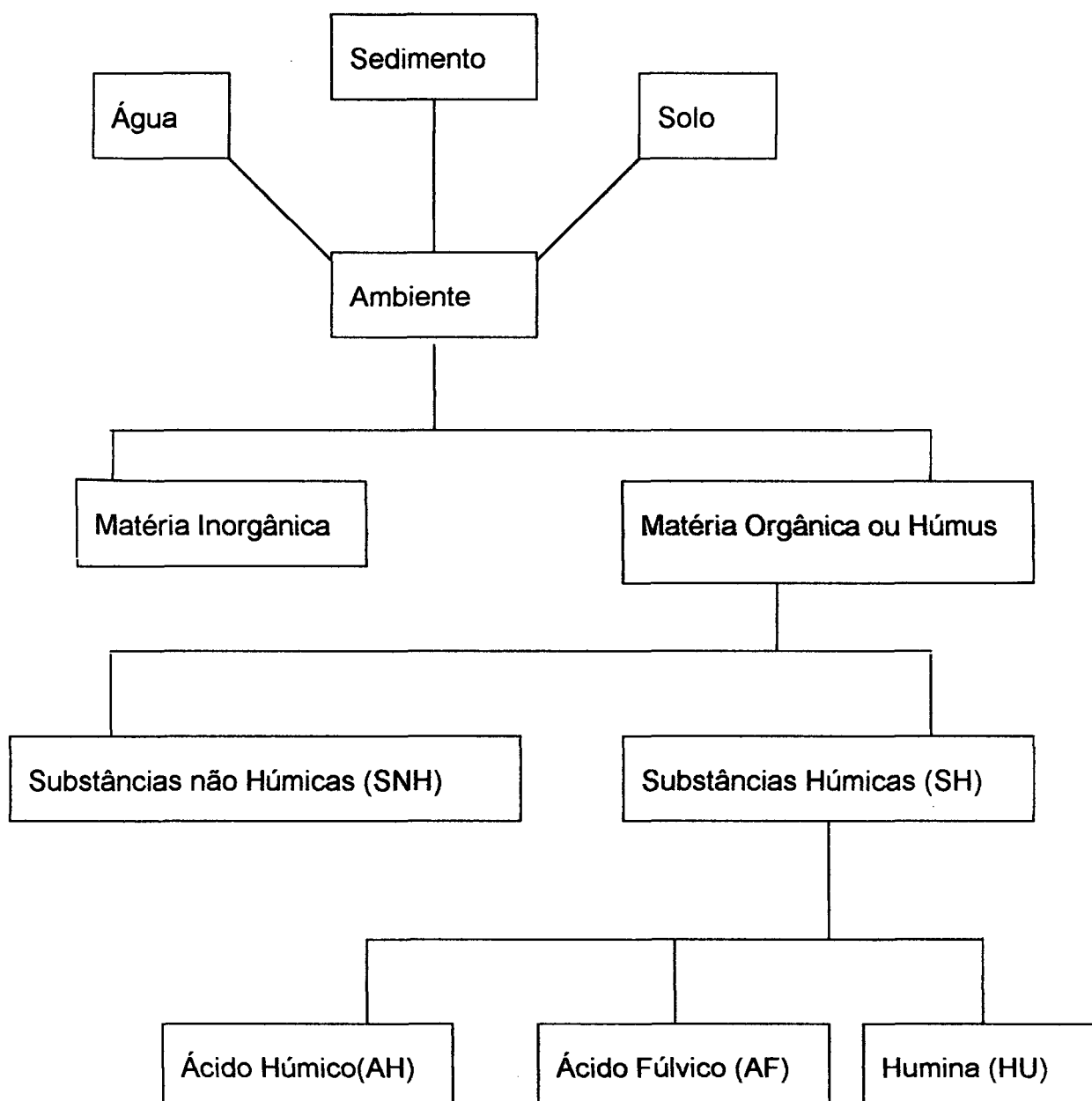
Os estudos de extração e caracterização de AH de sedimentos sob vegetação de mangue têm como principal objetivo a utilização das propriedades químicas dos AH como indicadores da qualidade ambiental.

Importantes estudos foram desenvolvidos isolando-se AH e AF de sedimentos fluviais em regiões tropicais, na Venezuela, verificando-se que as atividades antropogênicas resultam em alterações significativas das características químicas das SH. Formações de depósitos sedimentares são verificadas a partir do efeito dos constituintes orgânicos e inorgânicos. O início da reação provavelmente começa com o composto húmico dissolvido (AF), e o transporte das partículas inorgânicas suspensas nas águas dos rios, que são depositadas em diferentes ambientes e descartadas nos estuários marinhos.

As reações geoquímicas, características gerais de solubilidade,

comportamento de precipitação, mobilidade, migração e acumulação de metais são associados, e influenciadas por compostos orgânicos, que reagem com estes para formar compostos de coordenação inorgânicos^{20, 21, 22}. A presença de minerais de argila pode atuar como catalisadores na decomposição da matéria orgânica e no processo de humificação^{23, 24}. A figura 1.2 representa o diagrama da composição do ambiente.

FIGURA 1.2: DIAGRAMA DE COMPOSIÇÃO DO AMBIENTE



1.1.2 – O Mangue

O termo mangue (“mangrove” em inglês) é usado para designar um tipo de comunidade de árvores e arbustos tropicais que vivem em áreas contíguas ao mar. Possuem características fisiológicas semelhantes devidas a adaptações especiais que permitem a existência em regiões de costas inundadas, salinas, com deficiência de oxigênio, em substratos de sedimentos não consolidados²⁵.

O ecossistema do mangue é periodicamente inundado pela entrada e saída de marés, e podem ser variadas a salinidade e as condições aeróbia e anaeróbia^{23, 26}.

Além de prover alimentos, o mangue é o habitat natural para os animais, insetos, e plantas que indiretamente contribuem para a alimentação humana. As florestas de mangues são essenciais para o ciclo de vida de muitas espécies e de grande valor na indústria da pesca. Camarões, ostras, caranguejos e outros animais aquáticos criam-se, alimentam-se e vivem nesse ecossistema florestal²⁶.

Os mangues são formados por uma série de vegetais superiores, atingindo o tamanho arbóreo, desenvolvendo adaptações anatômicas e fisiológicas para viver e reproduzir no ambiente adverso à zona entre marés. Contribuem para a economia, diversificação das formações naturais e paisagísticas. O papel funcional dos mangues inclui também a proteção contra o efeito erosivo de ondas e correntes de marés na região^{26, 27, 28}.

É particularmente importante trabalhar-se com a população que vive próxima, ou dentro da área de mangue, podendo esta se tornar no mais efetivo fiscal e agente do manejo sustentável. Manejo sustentável significa a utilização do recurso, de modo que, o sistema em causa não seja degradado e a produtividade biológica seja protegida em benefício das gerações presentes e futuras. A persistência dos mangues como um recurso que pode ser usado em bases sustentáveis depende de forte consciência local que perceba como ele pode ser manejado para prover produtos e amenidades. É importante também que as

atividades de pesquisa científica voltem-se, o mais possível, para suportar os esforços de manejo da área, inclusive gerando metodologias de avaliação correta das condições do ambiente²⁸.

1.1.3 – Área Estudada

Estuário é um corpo d'água costeiro semifechado, que se estende desde o seu extremo interior, até o limite de máxima influência da maré, onde a água do mar que ingressa através de uma ou mais conexões livres com o mar aberto ou outro corpo costeiro é diluída pela água doce proveniente da drenagem continental²⁶.

Muitas regiões de estuários tem tido grande desenvolvimento nas últimas décadas, pelo fato destes ambientes serem propícios a implantação de portos e por representarem importante papel ecológico como refúgio e criadouros de espécies animais²⁷.

O Complexo do Estuário da Baía de Paranaguá abrange um grande corpo aquoso de forma irregular, que se projeta continente adentro na região de paisagem natural designada como Planície Litorânea.

A Baía possui ligação com o Oceano adjacente por meio de canais muito estreitos, quando comparado com a extensão total da Baía, uma das maiores do Brasil, com aproximadamente 550 km² de área.

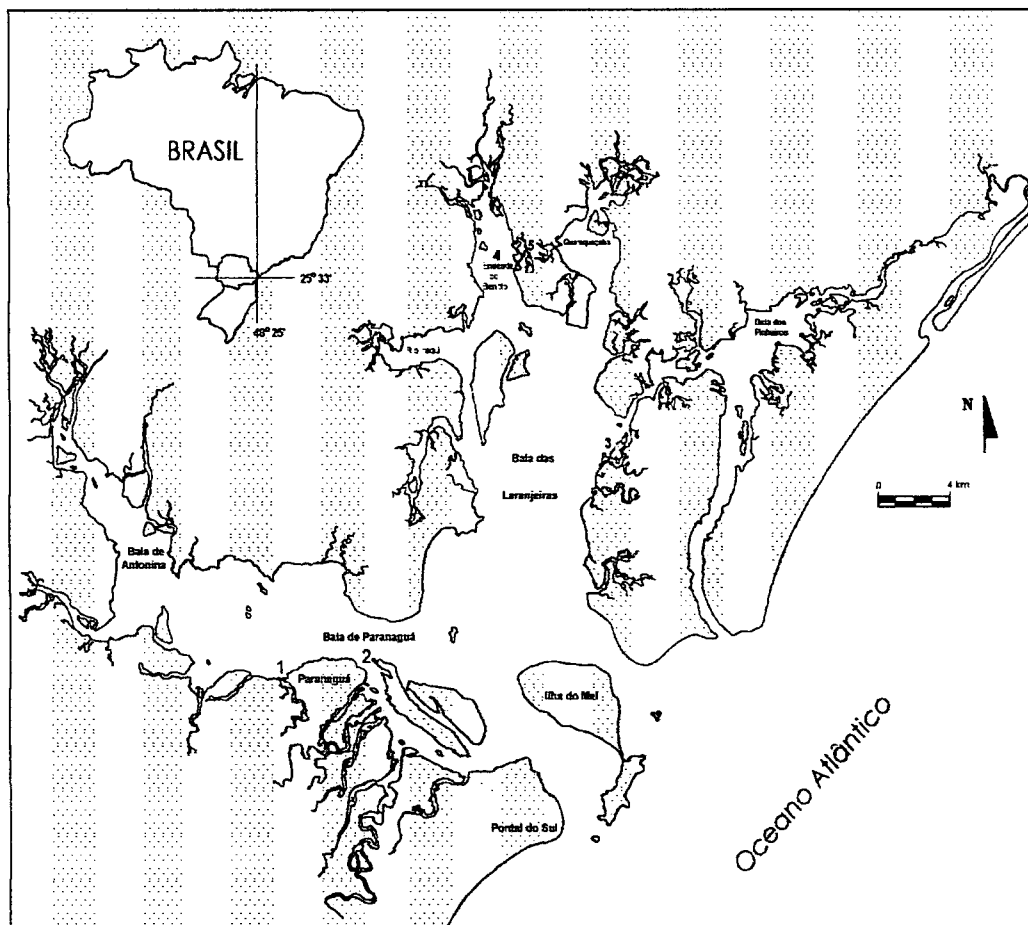
O complexo compreende dois setores principais, denominados Baía de Paranaguá, com 56 km no eixo leste - oeste, e Baía das Laranjeiras, com 30 Km no eixo norte - sul. Enseadas, baías e rios recortam o terreno adjacente a partir dos segmentos maiores.

A presença da Ilha do Mel subdivide a entrada da Baía em dois canais principais, que servem de ligação entre os setores maiores e o Oceano^{27, 28} (ver Figura 1.3, página 8).

Os sedimentos da Baía de Paranaguá, na sede do município, próximo a Cidade de Paranaguá, são constituídos de misturas do material natural, comum ao

ambiente da Baía, com material produzido pela atividade humana. Entre esses se encontram os produtos de derivados de erosão, esgotos domésticos, descargas industriais e principalmente, da movimentação de navios no porto e pelo derramamento de óleos e outros materiais. Os sedimentos da Enseada de Benito, no fundo da Baía das Laranjeiras, são os menos afetados pelas atividades que alteram os sedimentos próximos a Cidades de Paranaguá e, por isso, serviram, neste estudo, de amostra controle para se avaliar as alterações decorrentes das atividades antropogênicas nas amostras próximas da Cidade de Paranaguá. A amostra de Laranjeiras, colhida em frente da Ilha das Peças, no meio do caminho entre a Cidade de Paranaguá e a Enseada de Benito, serviu como modelo de avaliação das modificações crescentes pela poluição no ambiente.

FIGURA 1.3: MAPA DO COMPLEXO DA BAÍA DE PARANAGUÁ



1.1.4 Objetivos deste trabalho.

Os objetivos gerais deste trabalho trataram da avaliação de diferentes tipos de ambientes marinhos costeiros, através do estudo de características químicas e espectroscópicas de sedimentos de mangue e AH deles extraídos.

Os objetivos específicos trataram da caracterização de amostras extraídas da Baía de Paranaguá, Litoral do Paraná, através das análises por:

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Espectroscopia de infravermelho próximo (IVP)

Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

Métodos Termométricos

Análise química

– acidez carboxílica (AC)

– acidez fenólica (AOH)

– poder redutor (PR)

Análise elementar (C, H, N)

Teores de metais (Al, Mn, Fe, Co e Cu).

Tratamento dos dados por análise quimiométrica.

Os resultados das análises foram relacionados com o nível de poluição de cada um dos ambientes.

1.2 – ESTUDO ESPECTROSCÓPICO.

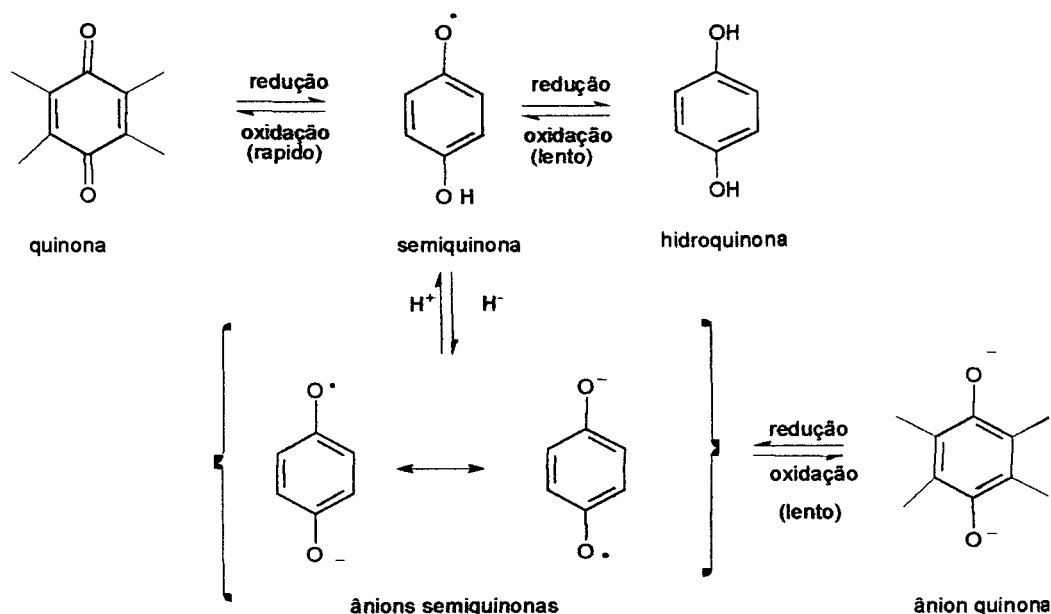
1.2.1- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Uma das principais informações a respeito das substâncias húmicas é a medida do grau de humificação. O grau de humificação está associado a estabilidade e complexidade das moléculas de SH, o que significa cadeias maiores

com maior quantidade de grupos aromáticos conjugados, ou interligados por estruturas alifáticas.

A técnica de espectroscopia de RPE, permite, em muitos casos, a caracterização de sistemas com um ou mais elétrons desemparelhados. Esta técnica é usada no estudo das SH para identificar radicais livres, principalmente em estruturas de semiquinonas, e metais de transição^{29, 30}. As semiquinonas podem ser produzidas pela redução de quinonas ou por oxidação de *orto* ou *para*-difenois, Na Figura 1.3. são mostrados os diferentes passos de redução/oxidação para obter-se semiquinonas a partir de quinonas ou difenois/difenolatos.

FIGURA: 1.4 – ESQUEMA DA ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL LIVRE PARA-SEMIQUINONAS³¹



Assim os espectros de RPE de SH apresentam sinal de radical livre orgânico (RLO) em $g \cong 2,00$, Estes sinais são caracterizados também pela largura de linha, $\Delta H_{PP} \approx 6$ G. Depois do sinal de RLO, a sonda paramagnética mais importante nos espectros de RPE de SH é a representada pelo íon Fe^{3+} , espécie paramagnética comum no ambiente. Primeiro, e mais comum, é a linha simétrica de centro de Fe^{3+}

de spin alto, $S_T = 5/2$, em sítio de simetria rômica. Estes sítios são ditos de domínios diluídos de $Fe_{(I)}$. O fator g para estes sítios é da ordem de 4,2 – 4,3, e corresponde ao que se condicionou chamar de transição 34XYZ. Isto é, uma transição 34, $-1/2 \rightarrow +1/2$, nos eixos de magnetização, x , y e z . Assim, o número 34 vem da seqüência de ordem crescente de energia para os dubletos de Kramer do sistema, $S_T = 5/2$: $m_s = -5/2$ (1), $m_s = -3/2$ (2), $m_s = -1/2$ (3), $m_s = +1/2$ (4), $m_s = +3/2$ (5), $m_s = +5/2$ (6). Em outros casos podem ocorrer transições, ainda para íons Fe^{3+} , de alto spin, mas em sítios um pouco mais simétricos, dando, no entanto, espectros de RPE anisotrópicos. Estes sítios são considerados também de domínios diluídos de Fe^{3+} , mas ditos de $Fe_{(II)}$. As linhas destes sítios aparecem com fatores g da ordem de: $g \approx 5$, transição 34X; $g \approx 3,5$, transição 34Y; e $g \approx 2,9$, transição 34Z. Para estes sítios é comum também, uma transição do tipo 12Y em $g \approx 9$. Estes sinais de RPE, tanto de $Fe_{(I)}$, quanto de $Fe_{(II)}$, sugerem que o Fe esteja fortemente ligado e protegido, formando complexos de campo fraco, mas internos às estruturas das SH^{31, 32, 33}. Outro tipo comum de sinais de Fe^{3+} de alto spin nos espectros de RPE é o chamado de centro de domínios concentrados. As linhas de RPE para estes sinais apresentam $g \approx 2$ e largura, $\Delta H_{PP} \approx 400$ a 1000 G. Os sítios de domínios diluídos aumentam de intensidade com o abaixamento da temperatura, enquanto que os sítios de domínios concentrados sofrem efeito contrário, diminuem de intensidade com a diminuição da temperatura. Pode ocorrer também o caso de domínios diluídos na região de $g \sim 2$, cuja linha está, normalmente, encoberta pela linha larga dos domínios concentrados. Estes sítios têm estruturas cúbicas, isto é, octaédricas ou tetraédricas. Recentemente sintetizou-se alcóxidos heterometálicos de titânio e ferro, com estruturas bem definidas, caracterizadas por difração de raios-X³⁴, cujas linhas de RPE são análogas as dos sítios de domínios diluídos de amostras ambientais, com $g \approx 4,3$ e $g \approx 2,0$.

Íons de Cu^{2+} também dão sinais de RPE característico em AF e AH, geralmente correspondentes a duas componentes, $g_{||}$ e g_{\perp} , que sugerem eixo principal de simetria do íon Cu^{2+} paralelo ou perpendicular ao campo magnético³¹.

Devido ao spin nuclear do cobre, $I = 3/2$, tanto o espectro paralelo quanto o perpendicular apresentam quatro linhas separadas entre elas pelas constantes de interação hiperfinas, A_{\parallel} e A_{\perp} . Os complexos de campo forte de Cu^{2+} - coordenações com nitrogênios de aminas ou iminas – apresentam os parâmetros de RPE, $g_{\parallel} \approx 2,1$ e $g_{\perp} \approx 2,05$ e $A_{\parallel} \approx 200 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} \approx 20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, e os complexos de campo fraco – oxigênio como átomo doador – $g_{\parallel} \approx 2,3$ e $g_{\perp} \approx 2,05$ e $A_{\parallel} \approx 150 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_{\perp} \approx 20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Os íons Mn^{2+} apresentam espectro de RPE isotrópico de 6 linhas ($I = 5/2$) com $g \approx 2,00$ e $A \approx 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Esse espectro é associado a complexos de esfera externa com os grupos ligantes das SH. Normalmente apresentam alto caráter iônico, provavelmente envolvendo grupos carboxílicos ou fenólicos da superfície das SH, ou grupos OH de argila^{33, 34, 36, 37}.

A técnica de RPE tornou-se um poderoso meio na investigação envolvendo sistemas biológicos e ambientais. No caso do sistema porfirínico paramagnético, um ou mais elétrons paramagnéticos podem residir em sistema π - ligante ou no átomo do íon metálico central, ou em ambos. A característica básica do espectro de RPE depende da localização dos elétrons desemparelhados no sistema, assim sendo, essa técnica é muito utilizada na identificação de sistemas químicos com estruturas porfirínicas^{33, 38}.

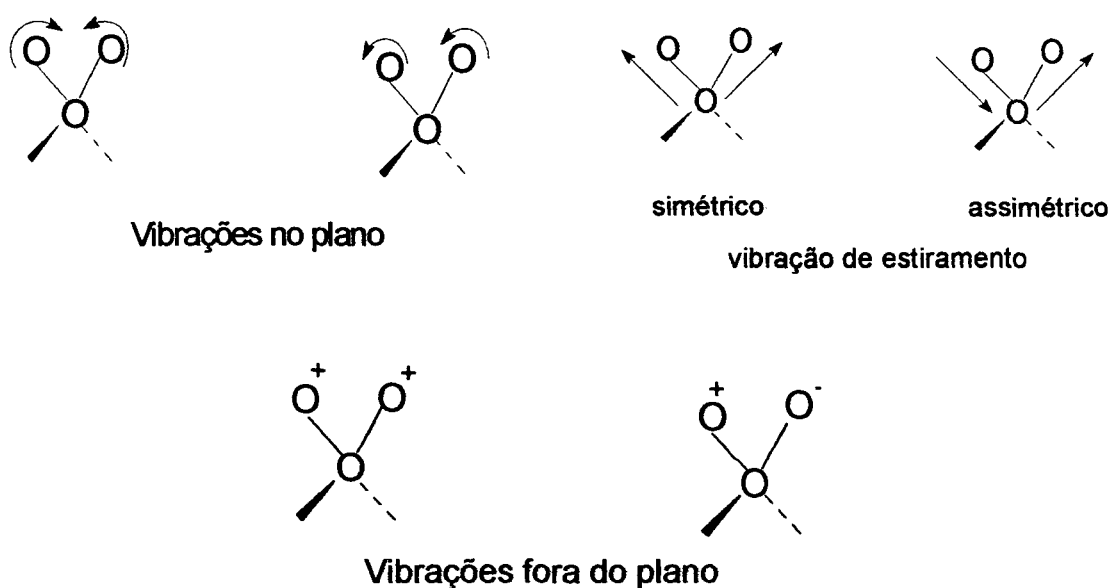
1.2.2 - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas. Embora o espectro no infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas de absorção que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula.

A absorção na região do infravermelho é devida a movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e ligações químicas de uma molécula³⁹.

Existem duas vibrações fundamentais: deformação axial, também conhecida por estiramento, devido à tradução literal do termo "stretching" do inglês, onde os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação e deformação, ou deformação angular, onde as posições dos átomos mudam em relação a um ângulo de ligação. Quando a luz infravermelha, de mesma frequência de vibração de estiramento ou deformação, incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada.

FIGURA 1.5: ALGUMAS VIBRAÇÕES TÍPICAS DE GRUPOS ATÔMICOS. OS SINAIS + e - SÃO AS VIBRAÇÕES PERPENDICULARES AO PLANO DO PAPEL ^{5,39}.



Vibrações de deformações requerem menos energia e são encontradas em frequência menores do que as vibrações de estiramento. Estiramentos $C\equiv C$, $C\equiv O$ e $C\equiv N$, com tripla ligação, ($2.300 - 2.000 \text{ cm}^{-1}$) são mais forte do que duplas ligações ($1.900 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$) que, por sua vez, são mais fortes do que quando esses átomos estão ligados por ligações simples ($1.300 - 800 \text{ cm}^{-1}$). Vibrações envolvendo o átomo de H, ocorrem em frequência entre 3.700 e 2.650 cm^{-1} . O estiramento da ligação O-H ocorre em frequência mais alta ($3.700 - 3.200 \text{ cm}^{-1}$) do que para estiramento C-H ($3.050 - 2.850 \text{ cm}^{-1}$).

Os espectros de IV na região média ($4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), ou na faixa do infravermelho próximo (IVP) ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), são muito utilizados no estudo de

estruturas de SH.

A espectroscopia de IVTF vem contribuindo muito para identificação de grupos funcionais, tais como OH de hidroxilas, C=O, C-O e OH de carboxilas, C=O e C-O de carboxilatos, CH e C-O de polilssacarídeos, CH alifáticos e aromáticos, aminas, amidas e outros grupos de átomos, bem como de suas interações com metais, nas estruturas das SH^{29, 39}.

A intensidade de absorção é uma função da variação do momento de dipolo elétrico envolvido na vibração, assim, depende diretamente da polaridade da ligação entre os átomos envolvidos na vibração.

Os espectros de infravermelho das SH são classificados em três tipos gerais:

Tipo I: Espectros típicos de AH. Bandas intensas aparecem próximas de 3.400 (OH), 2.900 (CH alifáticos), 1720 (grupos carboxílicos), 1600 (C=C, C=N, C=O de carboxilatos) e 1200 cm^{-1} (C-O de ácidos carboxílicos). Nestes espectros a banda em 1600 cm^{-1} é aproximadamente igual em intensidade à banda em 1.720 cm^{-1} .

Tipo II: Espectros de AF de pequena massa molecular. São caracterizados por fortes absorções perto de 1.720 cm^{-1} . Outra característica é que a absorção, na região de 1.600 cm^{-1} , é fraca e deslocada para 1.640 cm^{-1} .

Tipo III: Somando as bandas de absorção fortes do tipo I e II, bandas fortes aparecem perto de 1.540 e 1050 cm^{-1} . Absorção mais aprofundada perto de 2.900 cm^{-1} (absorção de C-H alifático). E uma única característica desses espectros é a presença de bandas indicativas de proteínas e carboidratos (1.540 e 1050 cm^{-1} , respectivamente)^{39, 40, 41, 42}.

1.2.3 - Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Apesar de seus espectros aparentemente simples, a espectroscopia de UV-Vis constitui-se em uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias e moléculas em misturas complexas como as das SH. A espectroscopia

na região do UV-Vis permite a identificação de transições de elétrons entre níveis de energia (transições eletrônicas). Por esta razão, a espectroscopia de UV-Vis é também chamada de espectroscopia eletrônica. Como as suas transições eletrônicas ocorrem, muitas vezes, na faixa do visível, os físicos costumam chamá-la também de espectroscopia óptica. Os elétrons de ligações químicas absorvem energia na faixa do ultravioleta – visível (190 – 800 nm), e os grupos que os contém são chamados cromóforos, grupos insaturados covalentes, responsáveis pela absorção eletrônica, como por exemplo C=C, C=O ou NO₂. Ligados aos cromóforos estão os auxócromos, grupos saturados, ou átomos, que alteram tanto o comprimento de onda como a intensidade da absorção como por exemplo, OH, NH₂ e Cl^{29, 39}

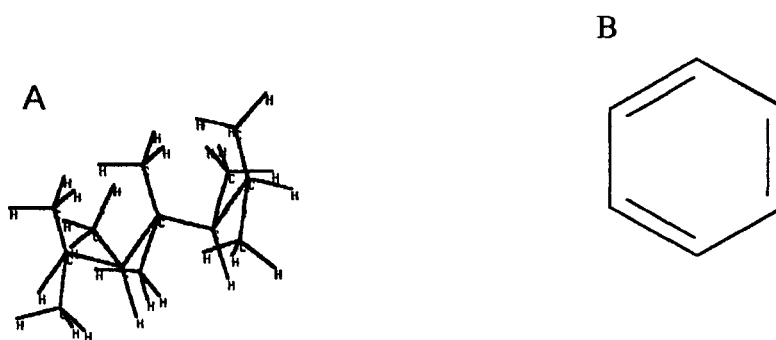
A razão E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm) determinada, então, por absorção no visível, tem sido também um bom método para avaliar o grau de humificação da MO do ambiente. A baixa razão E_4/E_6 está diretamente relacionada com o aumento da massa molecular e condensação de grupos aromáticos e inversamente relacionados com as quantidades de grupos alifáticos. Estudos mostraram que este dado independe da concentração de material húmicos, mas varia para materiais obtidos de diferentes tipos de solos e sedimentos.

A razão A_2/A_4 (razão entre a absorbância em 270 e 407nm) determinada, então, por absorção no ultravioleta, tem sido um método para distinguir a origem da MO do ambiente, se de plantas terrestres ou marinhas. A baixa razão A_2/A_4 está relacionada com a maior participação de MO de origem marinha pela maior participação de porfirinas metaladas nestes materiais (absorção em 407nm). A maior razão A_2/A_4 implica maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (absorção em 270nm). Note-se, que no caso dos sedimentos sob florestas de mangue registra-se altas razões A_2/A_4 porque o mangue é considerado vegetação terrestre. No nosso caso, as florestas de mangue são consideradas uma extensão da Mata Atlântica^{29, 44, 45}.

1.2.3.1 – Absorção de Luz Por Substâncias Húmicas.

A absorção de luz pelas SH é o fenômeno responsável pela cor escura que elas apresentam. Existem SH menos escuras (tonalidade marron) e SH totalmente pretas. Estas características são consequência da estrutura orgânica das SH. As estruturas orgânicas serão mais aromáticas (maiores teores de anéis benzênicos) ou mais alifáticas (ver estruturas abaixo).

FIGURA 1.6 ESTRUTURA ORGÂNICA: (A - ALIFÁTICA B - AROMÁTICA)



Estruturas aromáticas são representadas pelo benzeno, por seus derivados com substituintes, ou por cadeias condensadas de dois ou mais anéis fundidos.

Estruturas orgânicas alifáticas são constituídas por cadeias hidrocarbônicas abertas, ramificadas, cíclicas não aromáticas, saturadas ou insaturadas.

O tipo de luz absorvida pela molécula, para aumentar sua energia, é dependente da sua estrutura eletrônica. Os elétrons ocupam orbitais (níveis de energia eletrônicos) das moléculas. Os orbitais mais comuns existentes nas SH são os seguintes, na ordem crescente de níveis de energia: orbital sigma ligante (σ) < orbital pi ligante (π) < orbital não ligante (n) < orbital pi antiligante (π^*) < orbital sigma antiligante (σ^*). Sempre que houver uma única ligação química numa estrutura orgânica, os dois elétrons da ligação química estarão ocupando um orbital σ . Em ligações químicas insaturadas, além do orbital σ existe também orbital π . As duplas

ligações nos compostos aromáticos são formadas por um orbital σ e um orbital π . Os elétrons que não estão formando ligações químicas numa molécula ocupam orbitais n . Os elétrons recebem fótons de luz e são transferidos dos orbitais ligantes, ou não ligantes, para orbitais antiligantes. Assim, uma transição $n \rightarrow \pi^*$ requer luz de menor energia - comprimento de onda maior - que uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, e, esta requer luz de menor energia que para a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, que só ocorre na região do ultravioleta de maior energia.

A energia E de um orbital numa molécula é dada pela expressão:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

onde E é a energia do nível considerado, n é o nível de energia que pode ter valores, 1,2,3,.. n , h é a constante de Planck, igual a $6,62607 \times 10^{-34}$ J.s, $m = 9,109389 \times 10^{-31}$ kg, é a massa do elétron, e l , é o comprimento da molécula com ligações conjugadas, simples e duplas, sobre as quais o elétron pode se deslocar.

A energia necessária para o elétron se deslocar de um nível n para um outro nível $n + 1$ será:

$$\Delta E = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$l = \sqrt{\frac{(2n+1)h\lambda}{8mc}}$$

Assim, tendo-se o comprimento de onda de absorção e sabendo-se os níveis dentro dos quais houve a transição, pode-se calcular o tamanho da molécula que apresenta conjugações de ligações químicas, simples e duplas. Por outro lado, pode-se concluir que estruturas orgânicas, com ligações conjugadas, duplas e simples, absorverão tanto mais luz visível – parecerão mais escuras – quanto maior for o tamanho da cadeia conjugada. Como as estruturas alifáticas conjugadas não são estáveis no ambiente, conclui-se que a cor escura das SH é dada por

conjugação de estruturas aromáticas⁴⁶.

1.2.4 – Análise por Espectroscopia no infravermelho próximo (IVP)

A técnica do IVP, pode ser considerada de grande vantagem para o estudo das SH, por ser de execução relativamente rápida e interpretação simples. A região do infravermelho próximo permite a identificação de grupos, em alguns casos, estão em faixa de baixa resolução espectral no infravermelho médio. A região do infravermelho próximo está entre 800 nm (12500 cm^{-1}) a 2500 nm (4000 cm^{-1}). Esta região está entre o vermelho do visível e a mais alta frequência usada no infravermelho médio. A faixa do espectro usada no IVP pode ser usada para excitar transições de sobretons e bandas de combinação de vibrações moleculares, e transições eletrônicas de sistemas altamente conjugados. Um sobreton de um modo vibracional da molécula ocorre quando um único fóton excita uma vibração molecular do estado fundamental ($\nu = 0$) a um segundo estado excitado ($\nu = 2$ ou maior). Uma transição de $\nu = 0$ para $\nu = 2$ é comumente chamada de transição de primeiro sobreton (com energia de transição de aproximadamente $2h\nu$), e a transição de $\nu = 0$ para $\nu = 3$ é chamada de transição de segundo sobreton (com energia de transição de aproximadamente $3h\nu$), e assim por diante. Uma banda de combinação aparece quando um único fóton excita simultaneamente duas ou mais vibrações moleculares. Neste caso a energia da transição é aproximadamente igual a soma das frequências das duas ou mais vibrações excitadas⁴⁷. Transições de sobretons e combinações são proibidas, e por isso bem menos intensas que as fundamentais que lhes deram origem (cerca de 10%), porém bem mais estreitas. Essas transições ocorrem porque, na realidade, são transições anarmônicas. Outra consequência do caráter anarmônico das transições, é que os sobretons não são exatamente múltiplos inteiros das frequências das bandas fundamentais, e as frequências das bandas de combinação não são exatamente a soma das frequências de vibrações das bandas envolvidas na combinação^{47, 48, 49, 50}.

1.3 – Métodos Termométricos.

Os métodos termométricos aqui utilizados foram os de termogravimetria (TG) e calorimetria de varredura diferencial (CVD). A TG trata-se de um método onde se pode acompanhar a perda de massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se aumenta a temperatura da mesma. No caso deste trabalho acompanhou-se a perda de massa das amostras, na faixa de temperatura de 20 a 900 °C. O método CVD foi utilizado, com o mesmo equipamento, no acompanhamento das transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou liberado, durante o aquecimento, também, de 20 °C a 900 °C. A CVD é especialmente adequada ao estudo de transformações estruturais no interior de um sólido a temperaturas elevadas, para o que não são disponíveis outros métodos⁵¹.

1.4 – Análise Multivariada

A análise multivariada é um método estatístico que possibilita trabalhar-se de modo simplificado com um grande número de variáveis. Na análise univariada (análise de uma variável por vez) perde-se informações da variância total dos dados e de como essas variáveis se intercorrelacionam. O modelo estatístico da análise multivariada considera a correlação entre essas variáveis permitindo a extração de uma quantidade maior de informações e num espaço de tempo muito menor.

A análise de componentes principais (ACP) (PCA, do inglês "principal component analysis") é um método que tem como objetivo separar as informações importantes das redundantes pela redução dos dados a partir da combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (peso, ou quanto cada variável original contribui) são denominados "loadings" e a nova representação das amostras no espaço das coordenadas dão os chamados "scores". Os "scores" contêm informações de como as amostras estão relacionadas umas com as outras e os "loadings" contêm informações de como as variáveis estão relacionadas umas

com as outras. A ACP é também um método muito útil para se encontrar similaridade e diferenças na série de dados, através de gráficos quando se tem um número muito grande desses dados. No caso deste trabalho estudou-se somente cinco amostras de ambiente diferentes, e em alguns casos foi possível prever-se o resultado da ACP de espectros, ou dados de análise química, somente pela comparação dos mesmos

O método dos mínimos quadrados parciais (MQP) (PLS do inglês "partial least squares") pode ser visto como uma extensão da ACP pela introdução de um segundo bloco de variáveis (variáveis dependentes – y) para a análise multivariada. Assim estuda-se, por exemplo, como variam as formas dos espectros de IVTF ou RPE com a concentração de um metal no conjunto das amostras. O método MQP descreve a co-variância entre a matriz de variáveis independentes, x (os espectros de IVTF, por exemplo), e a matriz de variáveis dependente, y (as concentrações de um determinado metal nas amostras, por exemplo). Deste modo o modelo pode ser construído de forma a descrever a relação entre uma ou mais variáveis, y , e as variáveis, x . O método é capaz de extrair tanto informações quantitativas quanto qualitativas das séries de dados. Os fatores "loading" mostram a importância das diferentes variáveis na construção do modelo. Tanto o ACP quanto o MQP são métodos de projeção e seus resultados podem ser facilmente vistos em gráficos, os quais são usados na interpretação dos dados^{52, 53, 54}. Neste trabalho os dados foram analisados pelo método multivariado de ACP e MQP usando-se o Software Matilab, versão 3.1. Os espectros de IVTF foram transformados pelo procedimento de alisamento, para minimizar os efeitos de ruídos, e a correção do fator multiplicativo foi utilizada para reduzir os efeitos aditivos e multiplicativos nos espectros, como diferenças de espessuras das pastilhas e normalização da localização da amostra dentro da cavidade do espectrômetro de RPE.

CAPÍTULO 2

2.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.1 – Coleta de amostras de sedimentos

Os sedimentos foram coletados com o auxílio de uma draga manual (Petite Ponar, Wildco, Sagnaw) M1 48602 USA, na região da Baía de Paranaguá e Laranjeiras, em cinco diferentes pontos, em profundidades de 1 a 10 metros, em marés altas, com as seguintes designações:

Sedimento Canal de Paranaguá (SCP), profundidade aproximadamente 10 metros.

Sedimento Mangue de Paranaguá (SMP), profundidade aproximadamente 1 metro.

Sedimento Canal de Laranjeira (SCL), profundidade aproximadamente 1,5 metros.

Sedimento Canal de Benito (SCB), profundidade aproximadamente 3 metros.

Sedimento Mangue de Benito (SMB), profundidade aproximadamente 2 metros.

Para a localização dos pontos de amostragens ver mapa na Figura 1.3, página 8.

Os sedimentos coletados foram armazenados em sacos plásticos, depois levados para análises e extração dos AH.

As coletas dos sedimentos podem ser observadas a partir das figuras abaixo.

FIGURA 2.1: SEQÜÊNCIA DE COLETA DOS SEDIMENTOS NOS PONTOS: CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL).



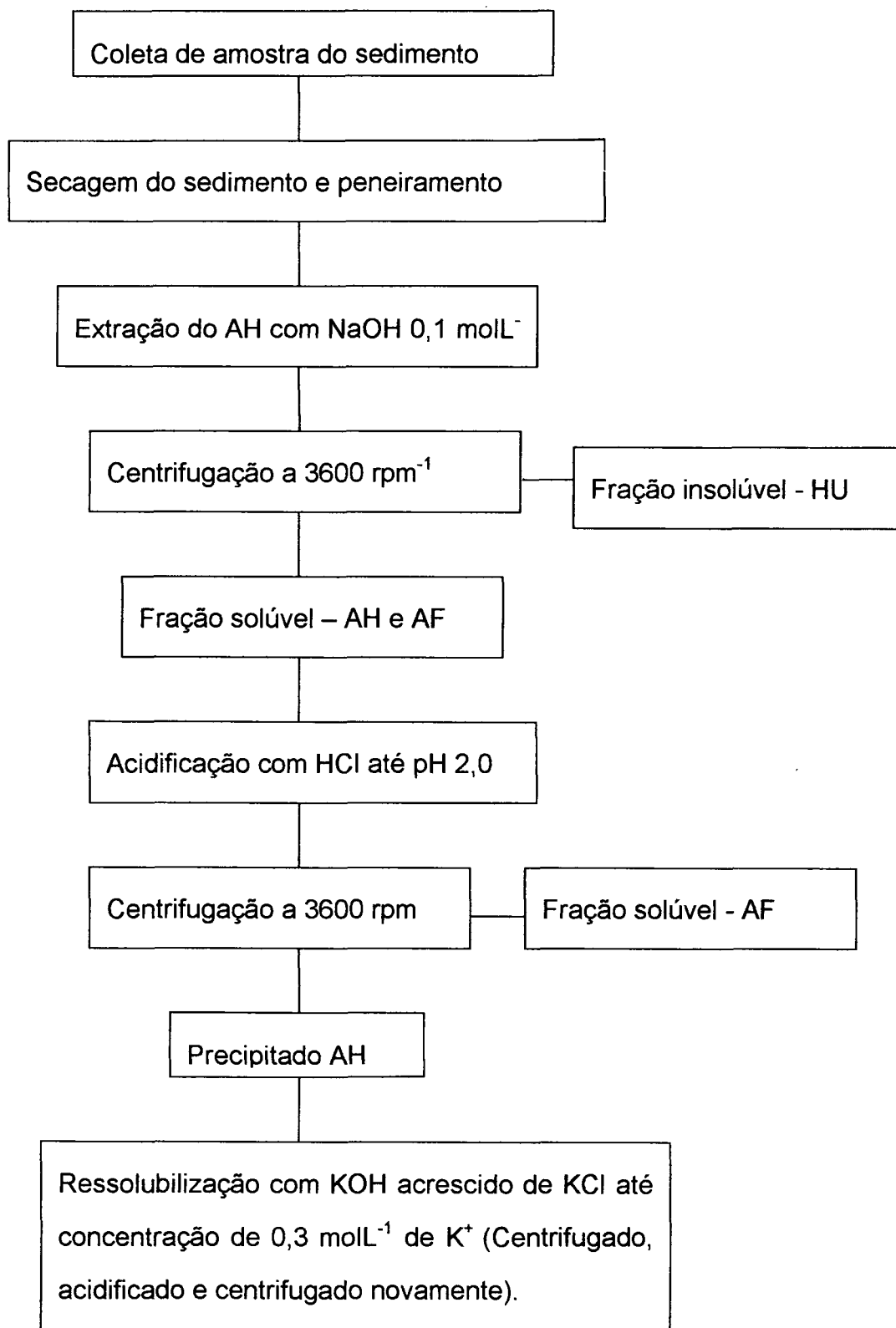


2.1.2 – Extração dos AH utilizando-se o método da “International Humic Substances Society (IHSS) adaptado⁵⁵”.

As amostras de sedimentos foram secas a temperatura em torno de 50 °C , trituradas, peneiradas com o auxílio de uma peneira de nylon de aproximadamente 2,0 mm de malha, removendo-se todas as raízes, e reduzidas a pó. Das amostras foram retirados cerca de 250 g do material, que foram acidificados com solução de HCl até pH 2, na temperatura ambiente. A suspensão foi deixada em repouso por cerca de 3 horas. Por separação o sobrenadante foi descartado. Após este procedimento o sólido foi, tratado com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob atmosfera de argônio, na proporção de 8 mL de solução de NaOH para 1 g de sedimento, e deixada em agitação mecânica por cerca de 24 horas. Após agitação mecânica, a mistura foi então centrifugada a 3500 rpm. Ao sobrenadante foi acrescentada HCl 6,0 molar até pH 2, com a finalidade de precipitar o AH. O sistema permaneceu em repouso por 24 horas. O líquido sobrenadante foi retirado com o auxílio de trompa d'água e o material restante foi centrifugado a 3500 rpm para isolar-se o AH sólido⁴¹.

Para melhor resultado na extração, o AH foi ressolubilizado com solução de hidróxido de potássio (KOH 0,1 mol L⁻¹), acrescido de cloreto de potássio sólido (KCl) até uma concentração de 0,3 mol L⁻¹ de íon K⁺. Em seguida a solução ressolubilizada passou pelo mesmo procedimento de acidificação e centrifugação acima mencionado. Os AH extraídos foram secos e analisados através de espectroscopia de IVTF, IVP, UV-VIS, RPE, análises químicas (acidez carboxílica, acidez fenólica, poder redutor, determinações de C, H e N, Al, Mn, Fe, Co e Cu), e análise térmica.

FIGURA 2.2: ESQUEMA DE FRACIONAMENTO DO SEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DO AH.



2.2 – ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS

2.2.1 - Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB do DQ/UFPR e em espectrofotômetro Bomem FTIR, modelo DA8 do LACTEC, utilizando - se pastilhas de KBr, feitas misturando-se uniformemente, 1 mg de AH com 99 mg de KBr de grau espectroscópico.

2.2.2 - Espectroscopia de Infravermelho próximo (IVP)

Os espectros de infravermelho próximo foram registrados em espectrofotômetro NIR CARY, 5G – UV-Vis-NIR spectrophotometer, na região de 200 a 2500 nm em intervalos de 4 nm, do IQ/UNICAMP. As amostras foram usadas na forma de pó, com BaSO₄ como referência.

2.2.3 - Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

Utilizou-se o espectrômetro UV-Vis HP, modelo 8452A do DQ/UFPR. As medidas foram realizadas na região de 190 a 800 nm. A preparação das amostras de AH para as medidas de UV-Visível foi feita com 3 mg de amostra de AH em 10 ml de solução de NaHCO₃ (0,05 mol L⁻¹) com pH final da solução de 8,3.

Para melhor visualização das prováveis estruturas de porfirinas nas amostras de AH estudadas (banda Soret em ~ 400 nm), foram adicionados cerca de 0,5 mg de Fe³⁺-tetrafenil-porfirina na solução que continha amostra de AHCL, e feita novamente as medidas seguindo o mesmo procedimento acima mencionado. Assim, a amostra de AHCL foi usada no controle de presença de porfirinas metaladas para as outras amostras de AH. Para melhorar a resoluções referentes às absorções de porfirinas, obteve-se também, os espectros em primeira derivada, por método matemático, a partir dos espectros de absorção de UV-Vis .

2.2.4 – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE foram registrados na temperatura ambiente (~300 K), em espectrofotômetro Bruker ESP 300E, operando em banda -X (frequência em torno de 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação de campo magnético e cerca de 11 G de amplitude de modulação. Cerca de 100 mg de amostra foram colocados em tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno. Mediu-se, também, a altura da amostra dentro do tubo para se poder converter a unidade spin cm⁻¹ do padrão (ver abaixo) em spin g⁻¹ na amostra. A quantificação do número de radicais livres orgânicos (RLO) (número de spins g⁻¹ de AH) foi obtida pela área do sinal de radical livre através da integral dupla do espectro de RPE, usando-se o padrão Bruker “strongpich”, de g = 2,0028 e número de spins por centímetro de comprimento do tubo = 7,34 X 10¹⁵ spins cm⁻¹.

Para obtenção do número de spin cm⁻¹ das amostras registra-se o espectro em faixa de campo magnética de 50G, com o campo central ao redor do campo magnético do sinal do RLO (~3350G), com amplitude de modulação (AM) de cerca de 2 G. Nesta AM a sensibilidade do equipamento cai, mas os sinais largos devidos aos centros de Fe³⁺ em domínios concentrados, que aparecem na mesma região do espectro, são minimizados. Tanto as amostras de AH quanto o padrão de SP são posicionados, da mesma forma (mesma altura) dentro da mesma cavidade do espectrômetro de EPR. O número de spin cm⁻¹ é calculado da seguinte forma:

$$S_{sp} \cdot N^{\circ} \text{spin.cm}^{-1} AH = S_{AH} \cdot N^{\circ} \text{spin.cm}^{-1} SP$$

$$N^{\circ} \text{spin.cm}^{-1} AH = \frac{S_{AH} \cdot N^{\circ} \text{spin.cm}^{-1} SP}{S_{SP}}$$

S= áreas sob as linhas de RPE das amostras de AH ou do padrão SP

$$N^{\circ} \text{spin.g}^{-1} AH = \frac{N^{\circ} \text{spin.cm}^{-1} AH}{g \cdot \text{cm}^{-1}}$$

2.2.5 - Espectrofotometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (EEA-PAI), para determinação de Alumínio, Manganês, Ferro, Cobalto e Cobre.

Os teores de Al, Mn, Fe, Co e Cu das amostras de sedimentos, huminas e ácidos húmicos, foram determinados pela digestão prévia das amostras com ácido fluorídrico (HF), nítrico (HNO₃) e perclórico (HClO₄), utilizando-se o espectrômetro Baird PSX do Tecpar, Paraná.

2.3 - ANÁLISE QUÍMICA

2.3.1 - Determinação de Acidez dos Ácidos Húmicos^{56, 57}

O método mais utilizado para a determinação de acidez de AH é o de Schnitzer e Gupta⁵⁰, seguido neste trabalho para determinação da acidez total e acidez carboxílica das amostras. A acidez fenólica é determinada por diferença.

2.3.1.1 – Acidez Total (AT).

São adicionados, em frascos de polietileno de 300 ml de capacidade, cerca de 50 mg de amostra do AH, exatamente pesada, juntamente com 20 ml de Ba(OH)₂ 0,125 mol L⁻¹, sob atmosfera de argônio. Um teste de controle foi feito simultaneamente com todos os reagentes, exceto o AH. Agitou-se o sistema reacional fechado, por 24 horas, com o auxílio de mesa agitadora mecânica, na temperatura ambiente. Após, todo o material da reação foi filtrado e a mistura (filtrado + água de lavagem) foi titulada, potenciométricamente, com solução padrão de HCl 0,5 mol L⁻¹, até pH = 8,4, sob atmosfera de argônio, tanto para a mistura reacional com o AH, quanto para o teste do controle (sem a amostra de AH).

A Acidez total, em número de mmol H⁺ por g de AH foi calculada segundo a equação:

$$AT(\text{mmol.H}^+ \cdot \text{g}^{-1} \text{AH}) = \frac{(V_{A1} - V_{A2}) \times 1000 C_A}{m_{AH}},$$

onde V_{A1} e V_{A2} representam os volumes em mL de HCl padrão usados para a titulação da solução do controle e da amostra, respectivamente; C_A é a concentração do HCl em mol L^{-1} e m_{AH} é a massa, em mg do AH sendo analisado.

2.3.1.2 – Determinação de acidez carboxílica (AC).

Foram adicionados em frascos de polietilenos de 300 ml, cerca de 50 mg de amostra de AH, exatamente pesada juntamente com 10 ml de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ e 40 ml de água destilada e deionizada livre de CO_2 , sob atmosfera de argônio. Um branco foi feito simultaneamente sem a presença do AH. A suspensão permaneceu sob agitação durante 24 horas à temperatura ambiente e isolada do ar. Após, as misturas reacionais foram filtradas e os resíduos lavados. As misturas (filtrado + águas de lavagens) foram tituladas, potenciometricamente, com solução padrão de NaOH 1 mol L^{-1} , até pH 9,8 (Ver Figura 2.3, página 30).

A Acidez Carboxílica em número de íons de mmol H^+ por grama de AH foi determinada segundo a equação:

$$AC(\text{mmol.H}^+ \cdot \text{g}^{-1} \text{AH}) = \frac{(V_{B2} - V_{B1}) \times 1000 C_B}{m_{AH}},$$

na qual, V_{B1} e V_{B2} representam os volumes em mL da base padrão usados para a titulação da amostra e do branco, respectivamente; C_B a concentração da base em mol L^{-1} e m_{AH} a massa, em mg do AH em análise.

2.3.1.2– Determinação de acidez Fenólica (AOH).

$$AOH = AT - AC$$

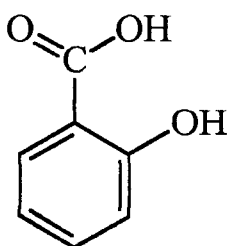
A acidez fenólica é determinada pela diferença entre a acidez total e a acidez carboxílica.

O método de Schnitzer e Gupta é reprodutível para a determinação da acidez carboxílica e não exige maiores cuidados. No entanto para a determinação da acidez total. Durante a adição da solução de $Ba(OH)_2$ padronizada, filtração da solução, e titulação, a mistura reacional não deve ter contato com o ar, devido ao consumo de $Ba(OH)_2$, formando $BaCO_3$, pela reação com o CO_2 do ar.

Procura-se evitar o problema, tendo-se o máximo de cuidado para não expor a mistura reacional ao ar. Além disso, faz-se o teste do controle, nas mesmas condições que a análise da amostra, para se subtrair, do valor final, a quantidade de $Ba(OH)_2$ gasta em neutralizar algum H_2CO_3 formado na reação entre o solvente água e CO_2 do ar.

Por outro lado, faz-se também um teste positivo, usando-se o ácido salicílico como substância modelo de grupos ácidos, carboxílico e fenólico, dos AH.

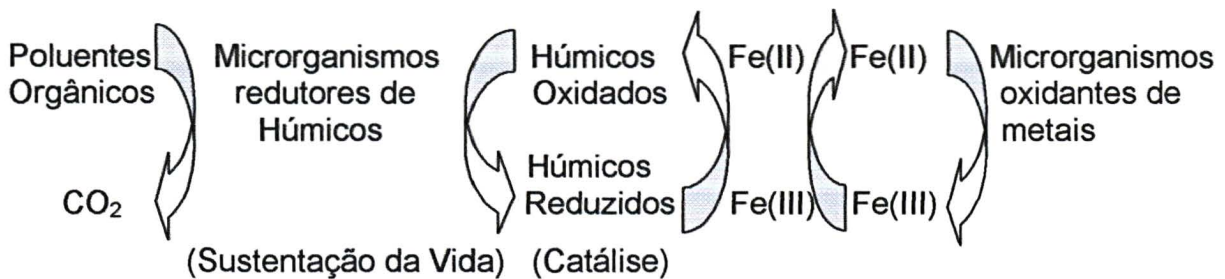
FIGURA 2.3 ESTRUTURA DO ÁCIDO SALICÍLICO



2.3.2 – Determinação do Poder Redutor dos Ácidos Húmicos.

Em 1996, Lovley e colaboradores descobriram novo importante papel biológico das substâncias húmicas no ambiente⁵⁸. Nesta função estão envolvidos os fluxos de carbono e elétron nos ambiente anaeróbios. Microorganismos redutores de Fe(III) podem transferir elétrons resultantes da oxidação de compostos de carbono, e/ou H₂, para substâncias húmicas.

FIGURA 2.4. PROPOSTA DA FUNÇÃO MEDIADORA DAS SH NA OXIDAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E REDUÇÃO DO Fe (III)⁵⁹.



Esta transferência de elétrons fornece energia para a manutenção dos sistemas vivos no local. As SH microbiologicamente reduzidas podem, então, transferir elétrons aos óxidos de Fe (III) de forma abiótica.

Na figura 2.4 é mostrada também a proposta da reoxidação anaeróbia do Fe (II) reduzido no processo por bactérias, que é, no momento, pouco compreendido. Lovley et al. (1996)⁵⁸ concluíram que as SH mediam o aumento da velocidade de oxidação da MO acoplada à redução de Fe (III) em solos e sedimentos, conforme evidenciado pelo grande estímulo da degradação anaeróbia de benzeno em sedimentos, na zona de redução de Fe (III) de um aquífero contaminado por derrame de petróleo.

Devido a dificuldade de se controlar e mensurar eletroquimicamente o sistema redox Fe³⁺/Fe²⁺ na presença de AH, utilizou-se neste trabalho, para medir o

poder redutor dos AH dos diferentes ambientes aqui estudados, o sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ com potencial de redução compatível com a oxidação de *orto*, *para* difenóis, ou de AH (Tabela 2.1).

Por outro lado, o ferricianeto de potássio é um agente oxidante comumente usado no estudo de propriedades redox de proteínas, carboidratos e outros materiais naturais.

TABELA 2.1: POTENCIAIS REDOX DE VÁRIOS PARES REDOX RELEVANTES PARA O METABOLISMO DO FERRO EM pH 7,0 E 25 °C^{53*}

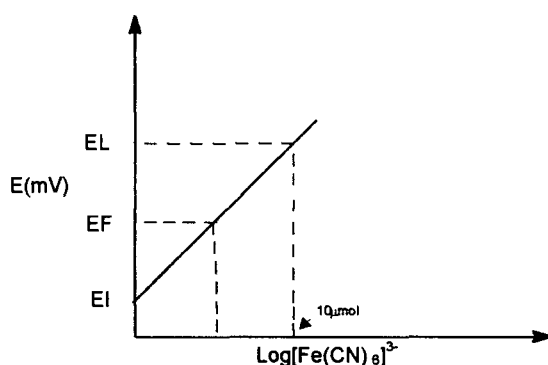
Sistema	E_0 (mv)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+ 430
Fe (III) NTA/Fe(II) citrato	+ 385
Fe (III) citrato/Fe(II) citrato	+372
Ferridrita/ Fe^{+2}	-100 a +100
γ -FeOOH(lepidocrocita)/ Fe^{+2}	-88
AQDS/AHQDS [#]	-184
Substâncias húmicas	-200 a +200
γ -Fe(goetita)/ Fe^{+2}	-274
γ -Fe ₂ O ₃ (hematita)/ Fe^{+2}	-287
γ -Fe ₃ O ₄ (magnetita)/ Fe^{+2}	-314

[#]Antraquinona-2,6-dissulfonato.

Foram colocados em célula eletroquímica deaerada e fechada, de 30 ml de capacidade, 2 mg de amostra de AH, 10 ml de solução tampão de borato de sódio (pH = 9,0), sob atmosfera de argônio, com agitação durante 1 hora. Os eletrodos foram de epoxi - grafite (trabalho) e Ag/AgCl (referência). Verificada a estabilização do potencial, foi feita a leitura do potencial inicial (*E_i*) (Figura 2.5). A seguir foram adicionadas quantidades de 1 μmol (10 μL de solução), até um total de 10 μmol (100 μL), de solução 0,100 mol L⁻¹ de ferricianeto de potássio, K₃[Fe(CN)₆], em tampão de borato (pH ~9). Por testes prévios verificou-se que 10 μmol de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ era quantidade suficiente para oxidar *orto* e *para*-difenois de 2 mg de amostra de AH. Após cada adição, esperava-se a leitura estabilizar e anotava-se o potencial. Depois da adição dos 10 μmol de ferricianeto, esperava-se o potencial estabilizar e fazia-se a leitura (*E_i*) (ver gráfico na Figura. 2.5). Passadas 12 horas de reação, com a célula fechada e sob pressão positiva de argônio contido num balão elástico, era feita a leitura final do potencial (*E_f*). O número de μmols de K₃[Fe(CN)₆] gasto por grama de

AH foi determinado. A Figura 2.5 abaixo mostra um gráfico genérico para essas titulações. Verificou-se a estabilidade do sistema medindo-se o potencial E_i de uma solução de AH, em tampão borato, sem adição de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, num período de 12 h. A não variação do valor de E_i mostrou a estabilidade do sistema⁵³.

FIGURA: 2.5 - CURVA DE TITULAÇÃO DO PODER REDUTOR.
 EL = POTENCIAL APÓS A ÚLTIMA ADIÇÃO DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
 EF = POTENCIAL APÓS 12 H DA ÚLTIMA ADIÇÃO DE $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
 EI = POTENCIAL DA CÉLULA ANTES DA ADIÇÃO DO $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

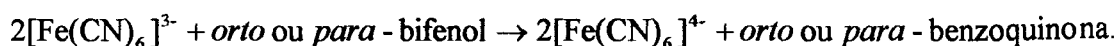


A partir de curva de calibração^{44, 45}, a equação de Nernst,

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \left\{ \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} \right\}$$

é utilizada para a determinação do poder redutor, de forma modificada (ver abaixo).

Durante a fase de titulação (adição do ferricianeto de potássio) o potencial do sistema cresce devido ao aumento da relação, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A equação de redox fundamental que ocorre durante o processo de determinação do poder redutor é:



Assim, para oxidar integralmente um mol de bifenol à quinona são necessários dois mols de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Na equação de Nernst abaixo, adaptada ao método de determinação do poder redutor, em vez do $\log[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, utiliza-se o $\log[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = \log(n)$.

$$E_f = E_i + B \log(n);$$

$$\log(n) = \frac{E_f - E_i}{B};$$

$$n = 10^{\frac{E_f - E_i}{B}}; n^* = 10 \mu\text{mols} - n$$

$\log n$ = logaritmo do número de μmols de hexacianoferrato III.

n = número de μmols de hexacianoferrato III que não reagiu.

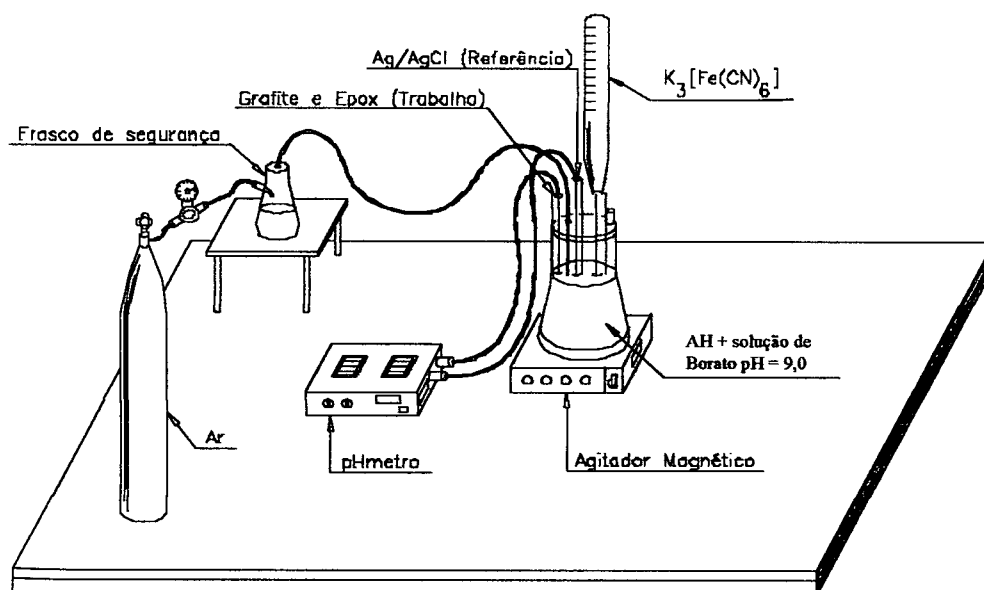
n^* = número de μmols de hexacianoferrato III que reagiu.

$$PR(\mu\text{mol} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot \text{g}^{-1} \text{AH}) = \frac{n^* \times 1000}{\text{mgAH}}$$

Verificou-se que esta opção funciona fazendo-se diversas titulações e construindo-se gráficos como o da Fig. 2.5, embora o potencial E_f dependa da relação de concentração $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

A necessidade de se esperar cerca de 12 h para a leitura do potencial final, E_f , é consequência da dificuldade da leitura para os grupos *orto* ou *para*-bifenóis da macromolécula húmica, que está em estrutura terciária, obedecendo a regra do novelo estatístico de menor energia encontrarem grupos $[\text{Fe}(\text{CN})]^{3-}$ para serem oxidados.

FIGURA 2.6 APARELHAGEM DE DETERMINAÇÃO DO PODER REDUTOR.



2.4 - Calorimetria de Varredura Diferencial e Termogravimetria (CVD e TG)

Os termogramas foram registrados em aparelho Netzsch, modelo STA série 409 EP do DQ/UFPR. As amostras foram analisadas em atmosfera estática de ar, obtendo-se os termogramas a uma taxa constante de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sendo o intervalo de temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 – Análise Elementar.

As análises de C, H, N foram realizadas pela EMBRAPA SOLOS, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro – RJ, em equipamento para microanálises, marca HP, modelo 240.

CAPÍTULO 3

PARTE I

3 1- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.1 - Os metais, Al, Mn, Fe, Co e Cu nos sedimentos e SH estudados.

O estudo de interações de íons metálicos com SH é de grande importância biológica e, conseqüentemente, para o ambiente. Essas interações influenciam a qualidade do ambiente no tocante a nutrição de plantas e animais e a imobilização de íons tóxicos¹⁷.

Os resultados das análises para os metais, Al, Mn, Fe, Co e Cu para os sedimentos e SH estão demonstrados na Tabela 3.1. Os metais Al e Fe, comuns tanto na matéria orgânica como em estruturas de óxidos metálicos e de argilas, principalmente sob a forma dos íons ácidos duros, Al^{3+} e Fe^{3+} , são os mais concentrados nos três tipos de amostras estudadas (S, HU e AH). É fato manifesto a diminuição das concentrações dos metais Al e Fe com o aumento do nível de poluição das amostras estudadas. A queda nas concentrações dos dois formadores dos ácidos duros, Al^{3+} e Fe^{3+} , deve ser conseqüência do aumento dos teores de grupos ligantes com bases menos duras que os carboxilatos e fenolatos naturais, como aminas e iminas resultantes da contaminação dos sedimentos de Paranaguá pelos despejos da Cidade. No caso do Fe pode haver também a redução dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} pelo sistema de depuração do ambiente acima citado. Já os metais que formam ácidos de dureza intermediária, Cu na forma de Cu^{2+} e Co na forma de Co^{2+} , no geral, têm suas concentrações aumentadas quando se vai dos sedimentos para os AH, indicando interações mais fortes destes íons com a matéria orgânica dos

sedimentos estudados. O comportamento do Mn é desprovido de indicações de interações preferenciais. Apresenta menores concentrações nos AH do que nos sedimentos originais, exceto para o caso do AHMP, que apresenta maior concentração de Mn no AH do que no sedimento original. As maiores concentrações de Mn e Fe, nos AH, estão nas amostras dos canais, AHCB e AHCP. A amostra AHCP, considerada a amostra de ambiente mais poluído, dentre os aqui estudados, além de apresentar as segundas maiores concentrações de Mn e Fe, apresenta também a maior concentração de Al.

TABELA 3.1: CONCENTRAÇÕES DE METAIS (Al, Mn, Fe, Co E Cu) NOS SEDIMENTOS (S), NAS HUMINAS (HU) E NOS ÁCIDOS HÚMICOS (AH), DETERMINADAS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (EEA-PAI), (ND) NÃO DETECTADO.

Amostra	Al	Fe	Cu	Mn	Co
	mg kg ⁻¹				
SCP	5840	4600	4,952	72,663	2,967
SMP	1940	2090	2,826	10,055	ND
SCL	7000	6190	5,368	47,465	3,343
SCB	11870	15220	5,882	123,371	9,881
SMB	37440	34970	18,330	143,385	15,600
HUCP	4080	4110	ND	39,895	ND
HUMP	990	960	2,411	7,372	ND
HUCL	5750	5360	ND	33,549	2,352
HUCB	10640	13040	4,514	115,939	7,002
HUMB	36740	37450	23,675	154,163	17,959
AHCP	12050	12580	49,14	37,27	9,17
AHMP	7930	8890	40,93	17,92	6,50
AHCL	2590	3680	48,41	7,98	10,18
AHCB	8090	14480	64,38	37,87	25,61
AHMB	6220	10570	53,48	14,20	13,56

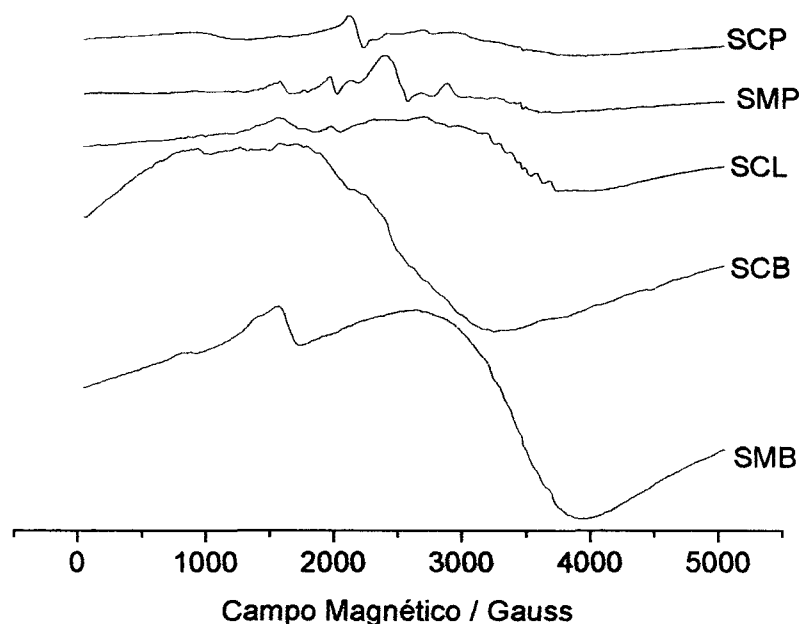
3.1.2 – Análise por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE para as amostras de sedimentos e ácidos húmicos, em faixa de campo magnético de 5000 G, estão apresentados nas Figuras 3.1 e 3.3, respectivamente. Como ocorrem com outras técnicas espectroscópicas, os espectros de RPE de amostras do ambiente (solos, sedimentos, huminas e ácidos

húmicos) são caracterizados por linhas largas e pouco definidos que, embora pouco úteis a primeira vista, são, na realidade, importantes para os estudos ambientais. Amostras ambientais, pela sua natureza, são extremamente complexas. Esta complexidade e multiplicidade de comportamentos e respostas analíticas aumentou com as crescentes, e as vezes desastrosas, interferências do homem no meio ambiente. Por outro lado, há sempre que se ter em mente que purificar, ou "abrir" amostras ambientais, pode corresponder à produção de artefatos, ou alteração dos seus constituintes originais, falseando, de forma mais contundente ainda, os resultados e suas conclusões. Aqui, então, procura-se avaliar muito mais a "impressão digital" da amostra para cada tipo de técnica e as correlações por ventura existentes.

Os espectros de RPE dos sedimentos de Canal de Benito (SCB) e Mangue de Benito (SMB), considerados de ambientes menos poluídos mostram linha larga de $\Delta H_{pp} > 1000$ G, correspondentes a aglomerados de óxidos Fe_2O_3 e a íons de Fe^{+3} , enquanto que a amostra Canal de Laranjeiras (SCL) apresenta também esta linha, mas com intensidade menor. Além do que, estas três amostras são as que apresentam os maiores teores de ferro (Tabela 3.1). Estas linhas largas são conhecidas como resultantes de domínios concentrados de Fe^{3+} de spin altos ($S=5/2$). Normalmente estas linhas de RPE possuem largura, $\Delta H_{pp} > 1000$ G, conforme dito acima, e valor de $g \approx 2^{33, 37}$. Têm a propriedade de diminuir de intensidade com a diminuição da temperatura de registro do espectro. São pouco intensas também em amostras de ambientes alagados poluídos onde os íons Fe^{3+} superficiais são reduzidos a Fe^{2+} , normalmente só detectáveis por RPE em temperaturas de He líquido (~ 4 K). Dos espectros da Figura 3.1, a mais típica dessas linhas é a da amostra SMB, exatamente a de ambiente menos poluído e, também, com maior teor de ferro (Tabela 3.1).

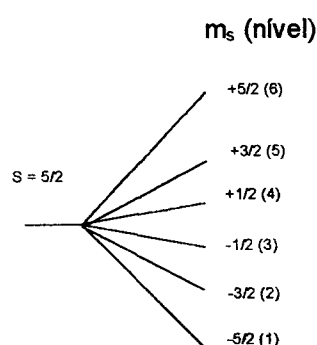
FIGURA 3.1: ESPECTROS DE RPE EM 5000 GAUSS PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS, CANAL DE PARANAGUÁ (SCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (SMP), CANAL DE BENITO (SCB), MANGUE DE BENITO (SMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (SCL).



A amostra SCL, que apresenta o terceiro maior teor de ferro (Tab. 3.1), apresenta também, superposta a linha larga dos íons Fe^{3+} em domínios concentrados, sexteto de linhas finas correspondentes a íons de Mn^{+2} .

Para os espectros dos sedimentos SMP, SMB e SCL ocorrem absorções claras em $g \sim 4,3$, (1500 G). Esta linha corresponde a espectros isotrópicos de RPE de íons de ferro trivalente, e é conhecida como de centro de $\text{Fe}_{(II)}$, que são formados por íons de Fe^{3+} em sítios de simetria rômica, mas em domínios diluídos. Esta linha é dita oriunda de transições 34XYZ. Para os íons Fe^{3+} em campo ligante fraco (spin alto), o spin total, $S_T = 5/2$, na presença de campo magnético leva a 6 níveis de spin, na seguinte ordem crescente de energia: $-5/2$, $-3/2$, $-1/2$, $+1/2$, $+3/2$ e $+5/2$. Estes níveis são designados como: 1, 2, 3, 4, 5, 6, respectivamente (ver diagrama abaixo). As transições: $-5/2 \rightarrow -3/2$, $-3/2 \rightarrow -1/2$, $-1/2 \rightarrow +1/2$, $+1/2 \rightarrow +3/2$ e $+3/2 \rightarrow +5/2$, são todas permitidas, segundo a regra de seleção $\Delta m_s = \pm 1$. Assim as transições 34XYZ seriam transições, $-1/2 \rightarrow +1/2$, nas direções dos eixos de magnetização x, y e z³³.

FIGURA 3.2 - TRANSIÇÕES ESPERADAS NO ESPECTRÔMETRO DE RPE



Os espectros de RPE dos AH apresentados na Figura 3.3, mostram algumas similaridades com os espectros dos sedimentos (Fig. 3.1). As diferenças nos espectros são consequência, na maioria dos casos, das menores concentrações de Fe apresentadas. Agora fica mais nítida em todos os espectros uma linha em $g = 9$, correspondente à transição 12 Y (transição $-5/2 \rightarrow -3/2$, na direção do eixo de magnetização y). Ficam nítidas também a linha de $g = 4,3$, e a linha fina de $g \cong 2,00$, esta última correspondente a radicais livres orgânicos (RLO). A amostra AHCL apresenta a linha larga de ferro trivalente em domínios concentrados com pequena intensidade, coerente com o baixo teor de Fe nesta amostra (Tab. 3.1).

As amostras consideradas de ambientes não poluídos, AHMB, AHCB, apresentam linhas mais intensas tanto para os íons Fe^{3+} em domínios diluídos ($g = 4,3$ e $g = 9,0$), quanto para os íons de Fe^{3+} em domínios concentrados, coerente com os maiores teores de Fe nestas amostras (Tabela 3, página 37). A amostra AHCP, de ambiente poluído, também apresenta estas duas absorções, correspondente ao maior teor de ferro de todas as amostras de AH, porém as referidas linhas, são agora menos intensas que para as amostras de ambiente não poluído. Isto pode corresponder à força eletroquímica redutora do ambiente poluído³⁷. Outra demonstração do poder redutor dessa amostra está indicada pela forte intensidade do sexteto de linhas referente aos íons Mn^{2+} . Observe-se que a

amostra AHCB, com praticamente o mesmo teor de Mn que a amostra AHCP, não apresenta o referido sexteto de linhas tão evidente.

FIGURA 3.3: ESPECTRO DE RPE EM 5000 GAUSS PARA O ÁCIDO HÚMICOS CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP), CANAL DE BENITO (AHCB), MANGUE DE BENITO (AHMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).

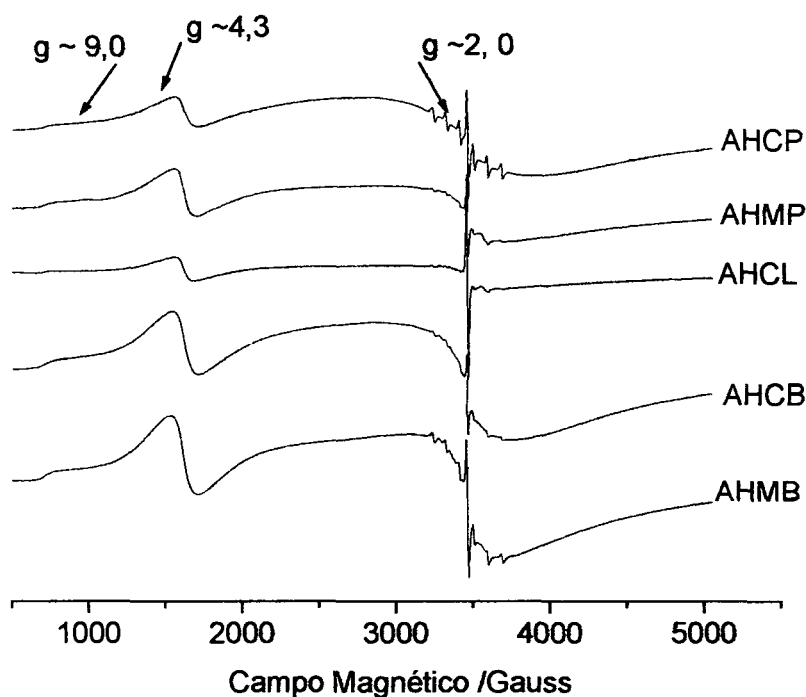


TABELA: 3 2: NÚMEROS DE SPIN.G⁻¹ DOS RADICAIS LIVRES ORGÂNICOS (RLO) DOS AH ESTUDADOS.

Amostra	g do RLO	Nº de spin g ⁻¹
AHCP	2,0037	3,67X10 ¹⁶
AHMP	2,0038	3,49X10 ¹⁶
AHCL	2,0037	4,89X10 ¹⁶
AHCB	2,0037	3,30X10 ¹⁶
AHMB	2,0037	1,15X10 ¹⁷

Todos os espectros apresentaram linhas finas com $g = 2,0037$, $\Delta H_{PP} = 6$ G, exceto a amostra AHMP, com $g = 2,0038$, atribuídas a RLO de estruturas de *orto-* e/ou *para* - semiquinonas (Tabela 3.2). Na mesma tabela são apresentadas as quantidades de spin g⁻¹ para os RLO das amostras de AH estudados. A amostra de AHMB, considerada do ambiente menos poluído, apresenta o maior número de spin g⁻¹ de AH. Se considerarmos que as *orto-* e/ou *para* - semiquinonas podem ser

consequência, tanto da oxidação de *orto*- e/ou *para* - difenóis, como da redução de *orto*- e/ou *para* - quinonas, poderíamos sugerir que, na amostra AHMB as semiquinonas são resultado da oxidação de *orto*- e/ou *para* - difenóis.

FIGURA 3.4: PARTE CENTRAL DOS ESPECTROS DE EPR (2^{A} DERIVADA) DAS AMOSTRAS: A) ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP) E B) ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP).

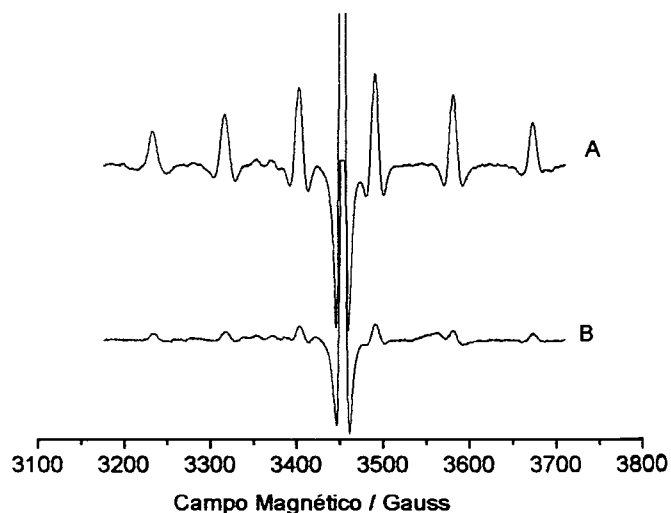
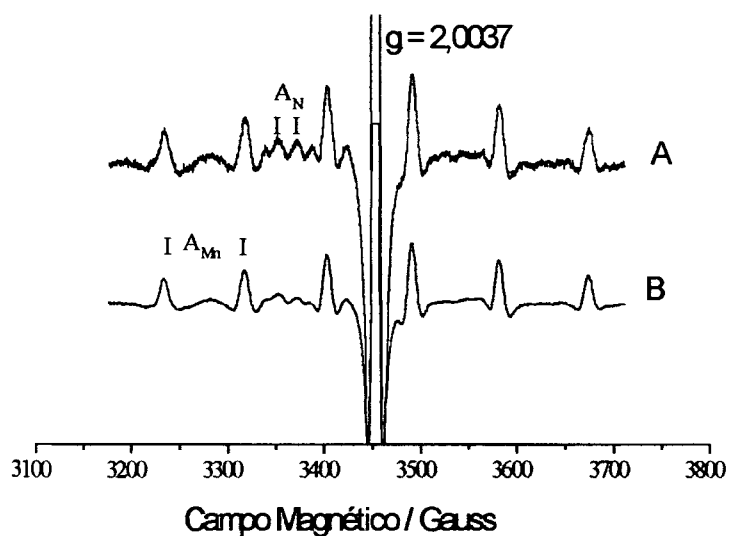


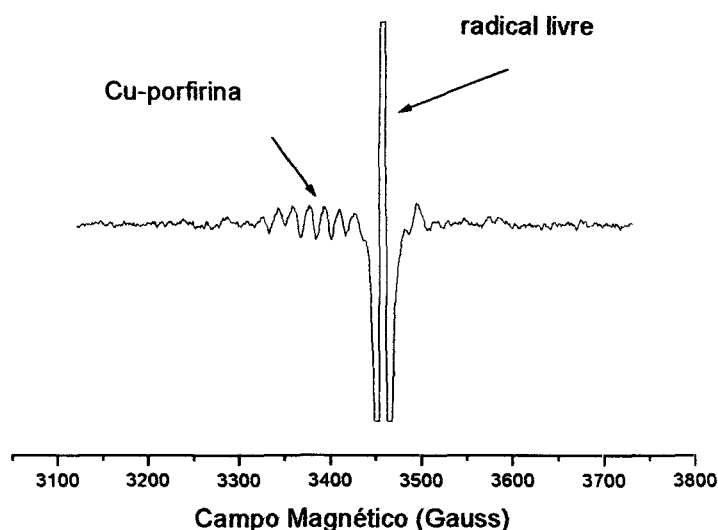
FIGURA 3.5: PARTE CENTRAL DOS ESPECTROS DE EPR (2^{A} DERIVADA) DAS AMOSTRAS. A) ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCN), B) ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB).



Nos espectros, em faixa de campo menor (700 G), e em segunda derivada, representados nas Figuras 3.4 e 3.5, observa-se estruturas típicas de sextetos de

linhas finas ($I = 5/2$), $g = 2,00$, $A \approx 100 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, de íons Mn^{2+} . Estes sextetos de linhas são mais intensos no AHCP (Figura 3.4, página 42), onde a concentração de Mn é uma das mais altas (Tabela 3.1, página 37) e o poder redutor do ambiente poluído do Canal de Paranaguá leva todo o manganês presente nesta amostra à forma de Mn^{2+} . Em alguns desses espectros pode ser visto também, entre a segunda e a terceira linha de Mn^{2+} , linhas de interação superhiperfina do íon Cu^{+2} com 4 átomos de nitrogênio em mesmos ambientes químicos. O multipletto de linhas acima referido é típico de estruturas Cu^{2+} -porfirinas ($A_N = 16 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$)^{36, 37}. Estas linhas estão submersas dentro do espectro de Fe^{3+} no modo de primeira derivada (Figura 3.3).

FIGURA 3.6: PARTE CENTRAL DOS ESPECTROS DE EPR (2ª DERIVADA) DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).



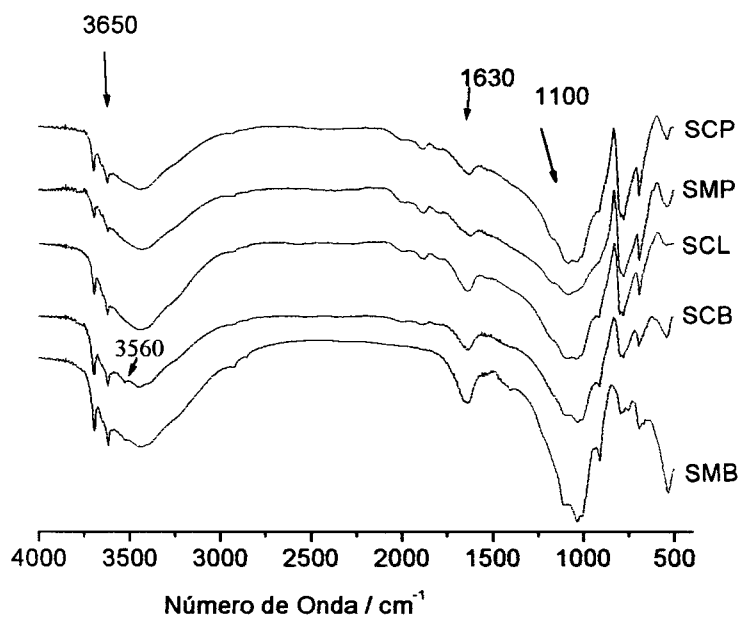
O espectro de RPE da amostra de AHCL (Fig. 3.6), é o que melhor apresenta as linhas do íon Cu^{+2} de estruturas típicas de interação super-hiperfina. Na amostra AHCL o teor de Cu ainda é alto e os teores de Fe e Mn são os menores entre todas as amostras aqui estudadas. O alto teor de porfirina de Cu nesta amostra é coerente com seu ambiente de origem marinha⁴².

3.1.3 Análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF)

Os espectros de IVTF dos sedimentos (S), das respectivas huminas (HU) e dos ácidos húmicos (AH) estão representados nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9.

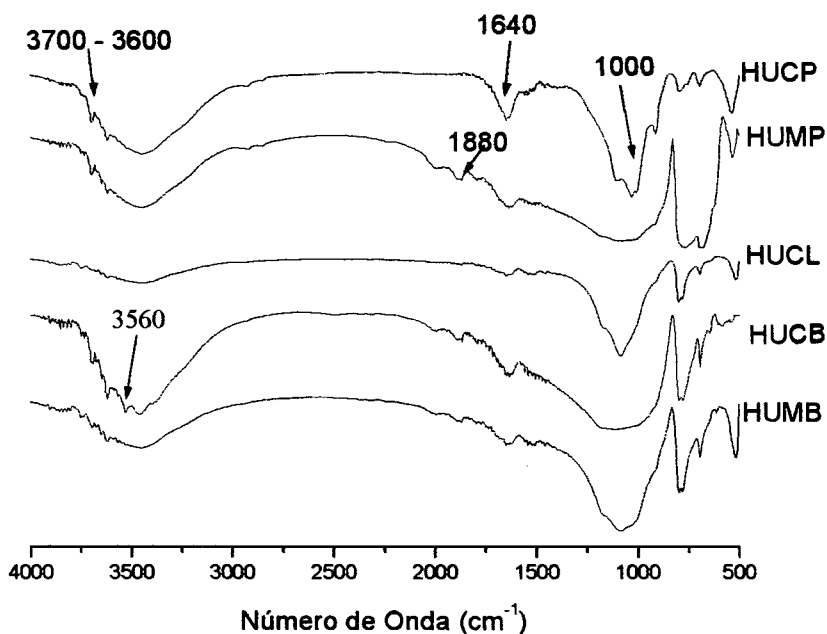
Os espectros de IVTF dos sedimentos (Figura. 3.7) apresentam absorções em torno de $3600 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, referente a grupos O-H livre de ligações de Hidrogênio. Esta é uma absorção de infravermelho peculiar a algumas amostras ambientais e corresponde a argilas onde alguns grupos O-H ficam alojados internamente, portanto sem permitir acesso de moléculas de água, ou outras estruturas com átomos de oxigênio disponíveis para formação de ligações de hidrogênio. Esta é uma absorção típica de amostras com algum grau de cristalinidade e, que no caso, é comum a todas as amostras estudadas. A banda em 3560 cm^{-1} , mais evidente na amostra de ambiente não poluído, SCB, é típica de estiramento OH de amostras com Fe^{3+} em quantidades suficientes para formar estruturas $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}\text{-OH}^{60, 61}$. Este pode ser mais um dado que indica o maior teor de íons Fe^{3+} na amostra de ambiente não poluído. A seguir uma banda larga, centrada em 3400 cm^{-1} , atribuída a grupos de O-H e N-H com os mais diversos níveis de pontes de hidrogênio. Na região de 2900 cm^{-1} (C-H de alifáticos) vê-se somente absorção de pouca intensidade na amostra SMB, consideradas as menos poluídas dentre as aqui estudadas. A banda em 1630 cm^{-1} (C=C, C=N, C=O de COO^- e deformação angular de H_2O) pode ser considerada como indicativa do teor de matéria orgânica da amostra. Por último as bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} são atribuídas a grupos C-O de carboidratos e Si-O de silicatos.

FIGURA 3.7: ESPECTROS DE IVTF PARA OS SEDIMENTOS CANAL DE PARANAGUÁ (SCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (SMP), CANAL DE BENITO (SCB), MANGUE DE BENITO (SMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (SCL).



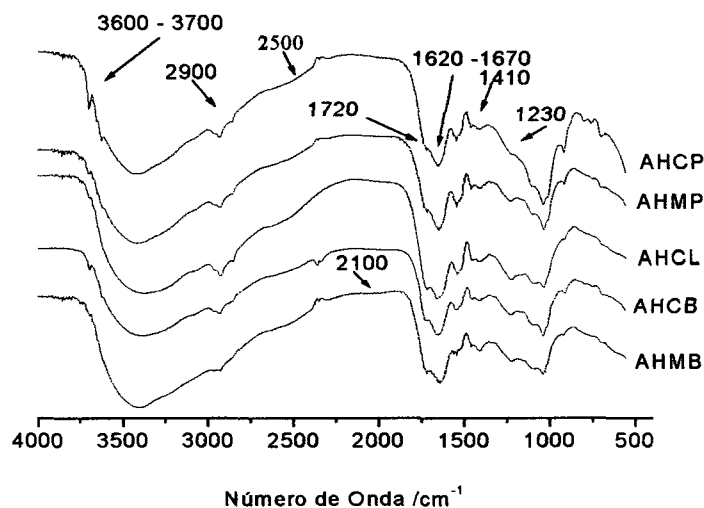
Todos os espectros das HU apresentam absorções análogas aos dos sedimentos exceto no que concerne às intensidades das bandas.

FIGURA 3.8: ESPECTROS DE IVTF PARA HUMINAS CANAL DE PARANAGUÁ (HUCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (HUMP), CANAL DE BENITO (HUCB), MANGUE DE BENITO (HUMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (HUCL).



Os espectros das amostras de AH estão representados na Figura 3.9, página 46. Aqui, somente o espectro da amostra AHCP apresenta linhas nítidas de deformação axial de O-H interno de argilas, coerente com o mais alto teor de cinzas desta amostra (Tabela 3.5, página 55). São nítidos os maiores teores de estruturas orgânicos nestas amostras de AH, quando comparadas com as amostras dos sedimentos (Figura 3.7) ou das huminas (Figura 3.8, página 45). O sinal largo próximo de 1630 cm^{-1} é devido a absorções de deformação angular da água, deformação axial de C=N, C=C e absorção assimétrica de grupos COO^- (C=O). Observa-se, para todas as amostras de AH, bandas na região acima de 3000 cm^{-1} atribuídas a deformação axial de grupos OH. O espectro de IVTF da amostra AHMB apresenta menor intensidade das bandas de absorção na região de 2900 cm^{-1} (C-H alifático), correlacionando com a menor razão H/C para esta amostra (Tabela 3.3, página 47). A razão entre as bandas em 1630 cm^{-1} de C=O de carboxilatos e 1720 cm^{-1} atribuída a ácidos carboxílicos^{61,62} é menor para a amostra AHMB - ambiente não poluído, onde o teor de grupos carboxílicos é maior, e maior na amostra AHCP - ambiente poluído - onde o teor de grupos carboxílicos é menor (Tabela 3.4, página 49).

FIGURA 3.9: ESPECTROS DE IVTF PARA AS AMOSTRAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS, CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP), CANAL DE BENITO (AHCB), MANGUE DE BENITO (AHMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL)..



Os teores de grupos ácidos carboxílicos são confirmados pelas absorções em torno de 1230 cm^{-1} , e de grupos carboxilatos na região em torno de 1410 cm^{-1} ambas devido à deformações axiais simétricas. Os grupos carboxílicos também são responsáveis pela banda em 2500 cm^{-1} , devida ao primeiro sobreton (2ν) da banda em 1230 cm^{-1} . Na região entre 1000 e 1100 cm^{-1} estão as bandas de C-O de carboidratos e outros álcoois e éteres (1080 cm^{-1}) e Si-O de silicatos (1030 cm^{-1})⁶³,⁶⁴. A razão entre as intensidades destas bandas parece menor na amostra AHCP (ambiente mais poluído), onde o teor de cinzas é maior (Tabela 3.5), e maior na amostra AHMB (ambiente menos poluído) onde o teor de cinzas é menor. A banda de pequena intensidade em 2100 cm^{-1} , atribuída ao primeiro sobreton da absorção de C-O de carboidratos, confirma o teor relativamente alto destas estruturas na amostra AHMB. É interessante notar que esta mesma banda existe no espectro da amostra AHCL, sugerindo que, embora com teor de cinzas elevado, suas estruturas orgânicas são constituídas de altos teores de carboidratos.

3.1.4. Análise Química de C, H, N, e de Grupos Carboxílicos e Fenólicos.

A análise elementar de C, H e N é um método usado para caracterização de substâncias, principalmente as SH¹⁰. Esse método possibilita obter informações a respeito da estrutura das macromoléculas húmicas. A tabela 3.3 apresenta resultados referentes a porcentagem de C, H, N e O+S, sendo que esses últimos foram obtidos por diferença de 100%, considerando-se a amostra livre de umidade e de cinzas. Os valores de O+S são, para muitos efeitos, considerados como sendo somente de oxigênio, visto que os teores de enxofre nestas substâncias são normalmente baixos²⁰. A mesma Tabela 3.3 também apresenta valores obtidos para as razões atômicas H/C, N/C, e O/C, a partir dos dados de análise elementar.

TABELA 3. 3: ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N, O+S), RAZÕES ATÔMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁCIDOS HÚMICOS.

Amostra	%C*	%H*	%N*	%O+S**	H/C#	N/C#	O/C#
AHCP	44,93	5,02	5,09	44,96	1,33	0,09	0,75
AHMP	49,11	6,05	5,87	38,97	1,47	0,10	0,60
AHCL	31,03	3,70	3,70	61,57	1,42	0,10	1,49
AHCB	41,54	5,83	5,65	46,98	1,67	0,11	0,85
AHMB	45,51	4,93	4,26	45,30	1,29	0,08	0,74

*Porcentagem em massa, em base seca e livre de cinzas; ** obtido pela diferença: $100 - (\%C + \%H + \%N)$; # razões atômicas.

As percentagens de C são mais baixas e as de H e N mais altas que as normalmente encontradas para AH de solos, exceto para o caso da amostra AHCL, onde os teores destes elementos estão baixos, o que levou a um teor de oxigênio muito alto. Isto sugere problemas nas determinações de C, H e N desta amostra. Os maiores valores da razão H/C e N/C (AHCB e AHMP), apresentados na Tabela 3.3, indicam que as estruturas destas amostras têm caráter de matéria orgânica alifática de estruturas de proteínas^{5,9}, oriundas provavelmente de contaminações de esgotos domésticos (AHMP) e atividades agrícolas (AHCB) na planície litorânea pela qual passa o referido Canal de Benito.

A Tabela 3.4 apresenta os teores de grupos funcionais (acidez carboxílica (AC), acidez fenólica (AOH)), acidez total (AT) = (AC + AOH), razão AOH/AC, poder redutor (PR), razão das absorvâncias em 465 e 665 nm, E_4/E_6 e entre 270 e 407 nm, A_2/A_4 . Há aumento das concentrações dos grupos carboxílicos e diminuição das concentrações de grupos fenólicos, acidez total, razão acidez fenólica/acidez carboxílica e poder redutor, quando se vai das amostras dos ambientes poluídos para as dos ambientes menos poluídos. Este comportamento já havia sido detectado, pelo menos em parte, por Rashid e colaboradores²⁰ para AH de solos. Algumas divergências nestas propriedades são apresentadas pela amostra AHCL. Observando-se a seqüência de reações químicas e bioquímicas (página 31)⁵⁹ para a tentativa natural de recuperação do ambiente poluído, verifica-se que os dados aqui apresentados apóiam perfeitamente aquele esquema de reações. A baixa correlação existente entre o teor de grupos fenólicos e o poder redutor deve-se ao fato do poder redutor ser conseqüência das estruturas polifenólicas com os grupos hidroxila em posições *orto* e/ou *para*. Este processo no entanto pode ser influenciado por vários fatores ambientais outros, tais como temperatura, tempo de maturação do sedimento, conteúdo de oxigênio, condições de pH, etc⁵⁹.

TABELA 3.4: GRUPOS FUNCIONAIS [ACIDEZ CARBOXÍLICA (AC), ACIDEZ FENÓLICA (AOH), ACIDEZ TOTAL (AC + AOH), RAZÃO (AOH/AC)], PODER REDUTOR (PR), RAZÕES A_2/A_4 E E_4/E_6 ,

Amostra	AC	AOH	AT	AOH/AC	PR	A_2/A_4	E_4/E_6
					$\text{mmol}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \text{g}^{-1} \text{AH}$		
AHCP	3,74	14,53	18,27	3,88	8,77	2,34	2,08
AHMP	3,73	11,56	15,29	3,10	7,43	2,11	1,85
AHCL	3,92	8,38	12,30	2,13	6,47	2,34	2,43
AHCB	4,38	10,47	14,85	2,39	3,90	2,60	2,43
AHMB	5,32	7,50	12,82	1,41	6,50	3,07	3,33

3.1.5 Análise por Espectroscopia no UV-Visível

Os espectros de absorção e suas respectivas primeiras derivadas de UV-Visível são apresentados nas Figuras 3. 10, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14. As absorções máximas em 225 nm podem ser atribuídas as bandas de grupos benzonóides fenólicos carboxílicos²⁹.

FIGURA 3.10: A - ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL)
 FIGURA 3.10: B – PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL), ACRESCIDO DE PORFIRINA METALADA (VER TEXTO)

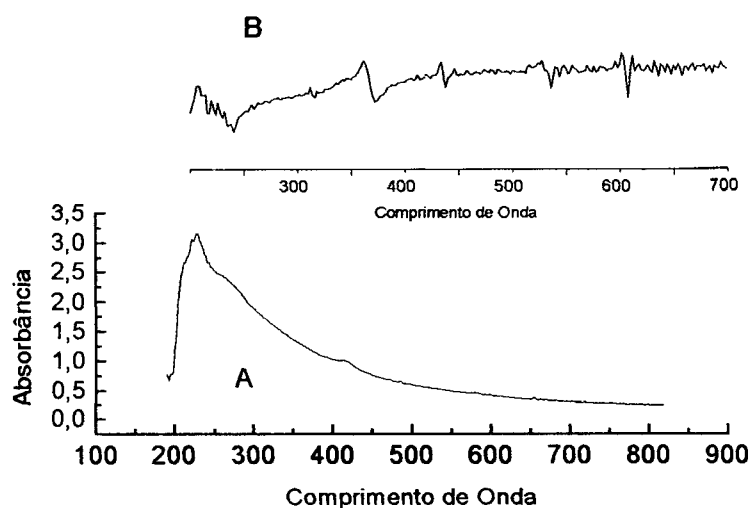


FIGURA 3.11: A - ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL)
FIGURA 3.11: B – PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).

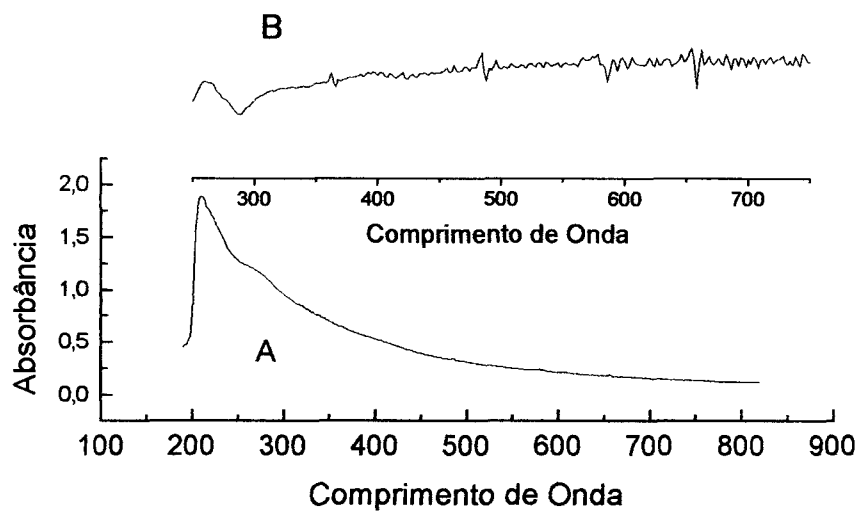


FIGURA 3.12: A - ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP)
FIGURA 3.12: B – 1ª DERIVADA DO ESPECTRO DE UV - VISÍVEL DO ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP)

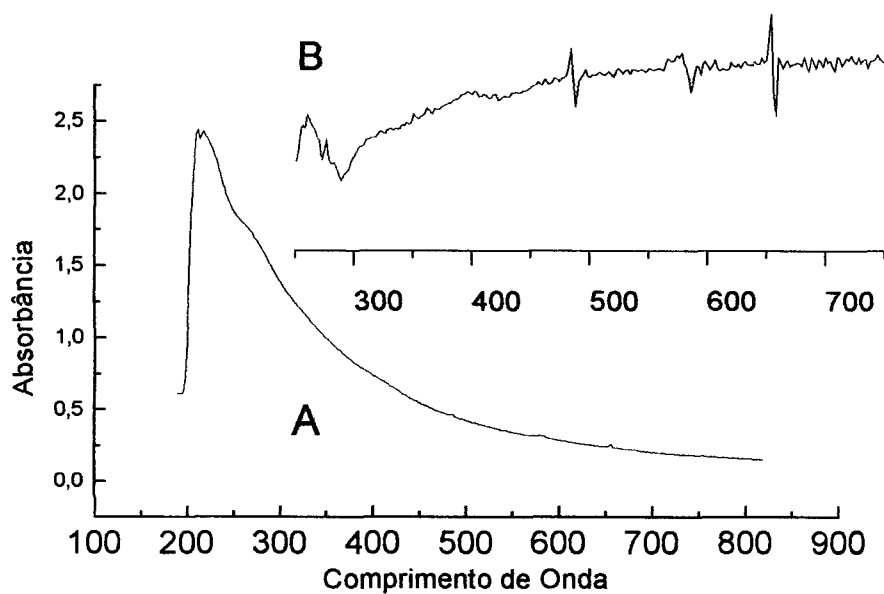


FIGURA 3.13: A - ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP)
FIGURA 3.13: B - 1ª DERIVADA DO ESPECTRO DE UV - VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE PARANAGUÁ (AHMP).

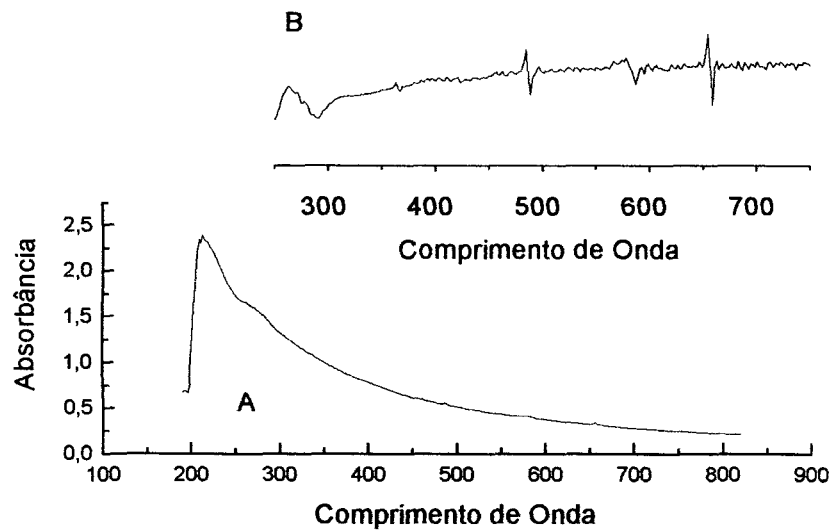


FIGURA 3.14 : A - ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB)
FIGURA 3.14 : B - PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB)

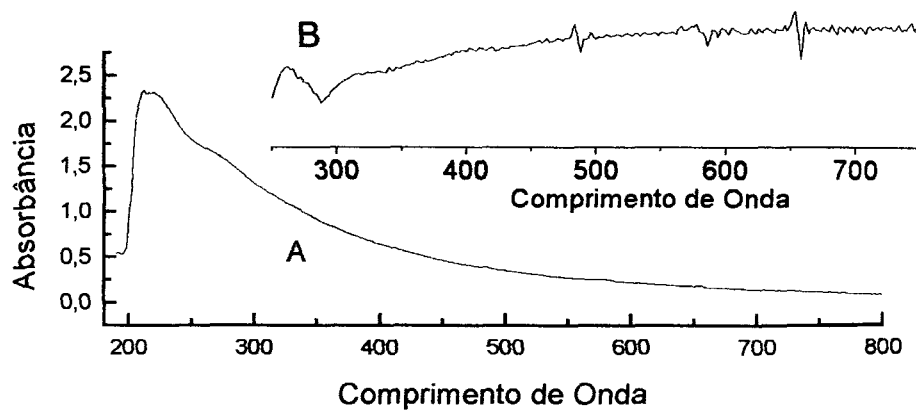
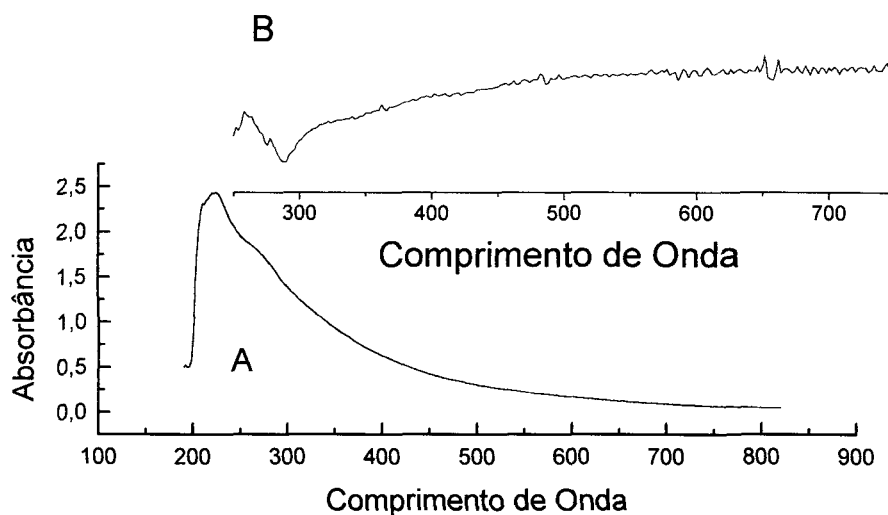


FIGURA 3.15: A - ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB).
FIGURA 3.15: B - PRIMEIRA DERIVADA DO ESPECTRO DE UV-VISÍVEL PARA O ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB)



Utilizou-se a razão E_4/E_6 , com a qual pode-se obter importantes informações, que indicam o grau de condensação aromática das estruturas moleculares dos AH. Em relação à aromaticidade, e conforme demonstrado no capítulo 1, a condensação de anéis aromáticos desloca o λ máximo para comprimentos de onda cada vez maiores, até chegar à região do visível, onde são feitas as leituras para o cálculo das razões E_4/E_6 . São necessários pelo menos 4 anéis condensados, para se obter λ máximo na região de 465nm (E_4), e pelo menos 5 anéis condensados, para se ter λ máximo em 665nm (E_6). Sendo assim, a razão E_4/E_6 está diretamente relacionada com o grau de condensação aromática⁵⁹.

Embora a razão E_4/E_6 seja um parâmetro importante para se obter informações a respeito do tamanho molecular e condensação aromática das SH, deve-se ter cautela, no entanto, quando do estudo do tamanho molecular, necessitando-se do apoio de outras técnicas de análises, pois a razão E_4/E_6 controla somente o tamanho molecular que é função da condensação aromática, não indicando aumento da molécula devido a estruturas alifáticas^{29, 45}. Dos AH

estudados, o valor para a razão $E_4/E_6 = 1,85$, (Tabela 3.4) do AHMP sugere constituição química aromática mais condensada para esta amostra, enquanto que, para o AHMB, $E_4/E_6 = 3,33$, sugere uma constituição química aromática menos condensada, talvez com partes dessas estruturas aromáticas ligadas entre si por estruturas alifáticas. Esta idéia encontra apoio no alto valor do número de spin $g^{-1} = 1,15 \times 10^{17}$ (Tab. 3.2) para o AHMB, logo no alto teor de *orto-* e *para*-semiquinonas desta amostra, porém sem grande condensação destas estruturas.⁶²

Um outro fator importante sobre o qual é interessante discutir relaciona-se com a razão A_2/A_4 . Esta razão pode distinguir a origem da MO (AH) se de fontes terrestre ou marinha, respectivamente. A absorção A_2 , em 270 nm, referente a estruturas oriundas de ligninas de plantas terrestres e A_4 , absorção em 407 nm, é referente a estruturas de porfirinas, normalmente ligadas a MO de origem marinha. A razão A_2/A_4 de valor baixo pode indicar AH de fonte predominante marinha, enquanto que a razão A_2/A_4 de valor alto sugere AH de fonte terrestre⁴⁵. Dos AH estudados, o AHMB apresentou maior valor de razão A_2/A_4 (Tabela 3.4), seguido do AHCB, AHCL, AHCP e AHMP. Enquanto o AHMB representa uma amostra típica derivada de biomassa terrestre, aqui representada pela biomassa da floresta de mangue, o AHCL representa uma amostra típica de ambiente marinho. Os baixos valores da razão A_2/A_4 para as amostras de AHCP e AHMP podem indicar contaminação do ambiente pela ação antropogênica, diretamente relacionada com as atividades do ambiente ao redor de onde foram extraídas estas amostras (Cidade e Porto de Paranaguá).

Outra análise feita a partir dos espectros de UV-Visível foi a da derivação dos espectros para verificação dos prováveis grupos porfirínicos ligados as estruturas dos AH, em absorções em torno de 420 nm, típicas de banda "Soret" de porfirinas. A derivação de espectros, em geral, leva ao melhor detalhamento dos mesmos, melhor resolução mas, leva também a diminuição da relação sinal/ruído, S/R, (em inglês S/N, de signal/noise). Para confirmar esta interpretação foi adicionada uma quantidade mínima de porfirina metalada (Fe^{3+}) a amostra de AHCL

e registrado o espectro da Figura de 3.14.

Observa-se tendência nítida para maior intensidade da banda em torno de 400 nm nas amostras AHMP e AHCP, comprovando o maior nível de poluição dos ambientes destas amostras, conforme sugerido pela análise da razão A_2/A_4 ⁴⁵, como resultado das atividades antrópicas desses locais.

3.1.6 Análises por termogravimetria (TG) e calorimetria de varredura diferencial (DSC).

Amostras de AH com baixos teores de cinzas podem ser um indicativo de fraca interação entre estruturas inorgânicas e estruturas orgânicas no ambiente de onde foram extraídas. Nas amostras analisadas os valores dos teores de cinza apresentaram-se altos (Tabela 3.5), indicando uma forte interação da matéria inorgânica com a matéria orgânica⁶⁴.

Neste trabalho as amostras de AH não sofreram tratamentos drásticos tais como com solução 0,05 mol L⁻¹ de HF:HCl, 1:1, para se evitar a hidrólise de complexos metálicos, ou frações orgânicas importantes das estruturas dos AH.

Os termogramas TG e DSC, para as amostras estudadas estão nas Figuras 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19 abaixo, e os dados termo-analíticos estão na Tabela 3.5. A determinação dos teores de cinzas e umidade, através da análise térmica, pode acompanhar informações qualitativas como perda de água de hidratação, descarboxilação e outras, com dificuldades de serem detectadas por meio do simples processo de combustão. O alto teor de cinza para os AH pode estar diretamente relacionado com o ambiente de origem, devido à formação da matéria orgânica ser de sedimentos de mangue de origem costeira, arenoso-lodoso, turfas e argilosos, com a provável absorção de compostos de silício e argila, durante a transformação da matéria orgânica⁶⁴.

TABELA 3.5. DADOS DE ANÁLISES TÉRMICAS DOS AH EXTRAÍDOS DE SEDIMENTOS DOS MANGUES DA BAÍA DE PARANAGUÁ

Amostras	%Perdas de Massa			%Constituintes	
	H ₂ O	MO		MO	CINZAS
	~130°C	~300°C	~750°C		
AHCP	5	42,10	57,90	43,00	52,00
AHMP	5	32,60	67,40	53,00	42,00
AHCL	3	47,40	52,60	57,00	40,00
AHCB	5	35,60	64,40	55,00	40,00
AHMB	3	31,60	68,40	61,00	36,00

As curvas de DSC e TG demonstram, para todos os AH estudados, um pequeno pico endotérmico atribuído à perda de umidade ($t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$), e dois picos exotérmicos a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (médio) e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (máximo), típicos da decomposição da matéria orgânica. O acompanhamento dos gases emanados, por IVTF, ao mesmo tempo em que se registrava as curvas TG e DSC de AH, mostrou que o processo exotérmico em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ é o da descarboxilação e queima final da MO, com evolução de CO_2 ^{64, 65, 66, 67}. Nas amostras de AH estudadas o alto teor de cinzas encontrado possibilita sugerir que a matéria inorgânica está fortemente ligada a matéria orgânica, conforme já citado acima. Verifica-se, no entanto, que para a amostra de ambiente mais poluído, AHCP, o teor de cinzas é maior, correlacionando com a deformação axial de O-H interno de argila figura 3.9 página 46 e a transformação das estruturas é grande já em 300°C , enquanto que para a amostra de ambiente menos poluído, AHMB, estes parâmetros são inversos.

FIGURA 3.16. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHCP).

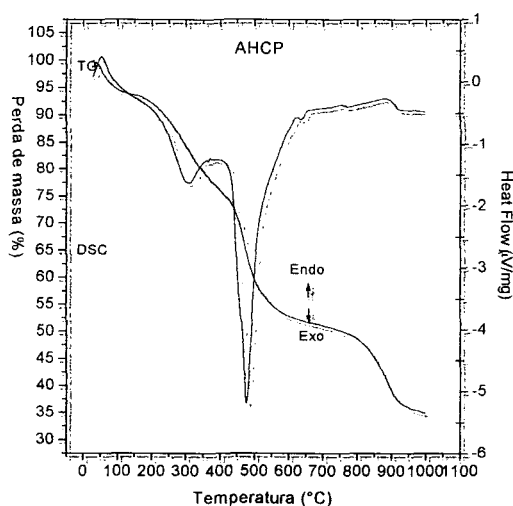


FIGURA 3.17. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE PARANAGUÁ (AHMP).

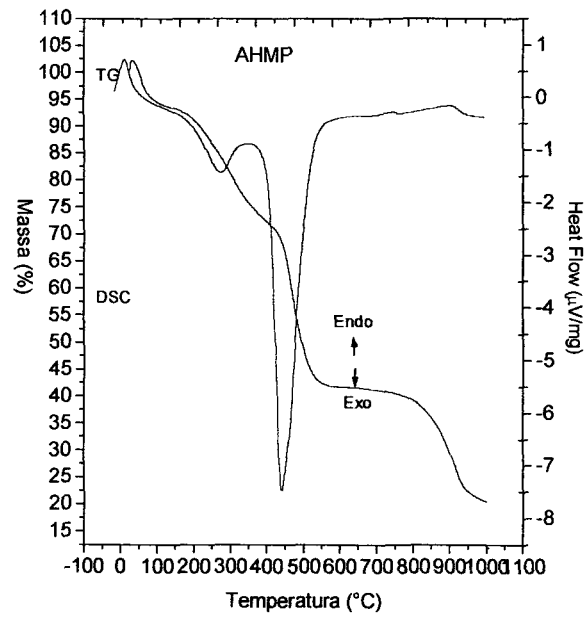


FIGURA 3.18. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE BENITO (AHCB).

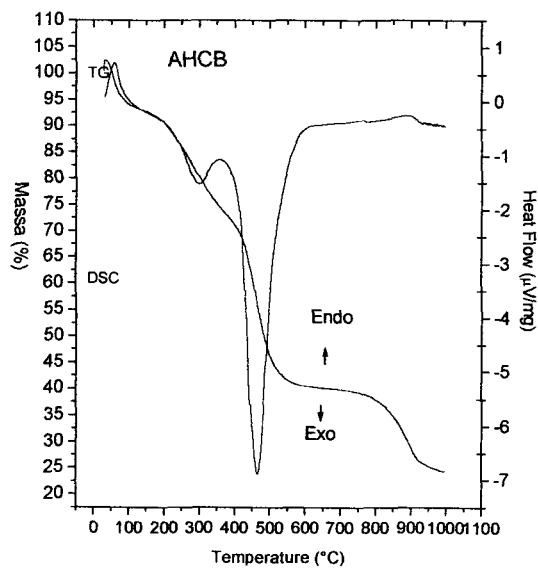


FIGURA 3.19. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO MANGUE DE BENITO (AHMB)

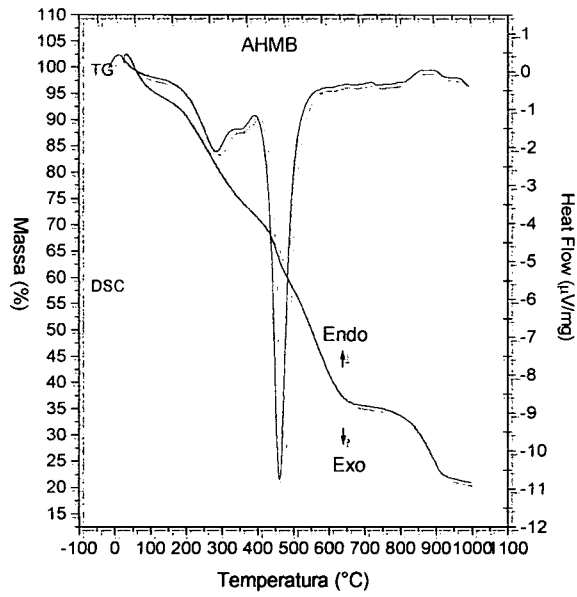
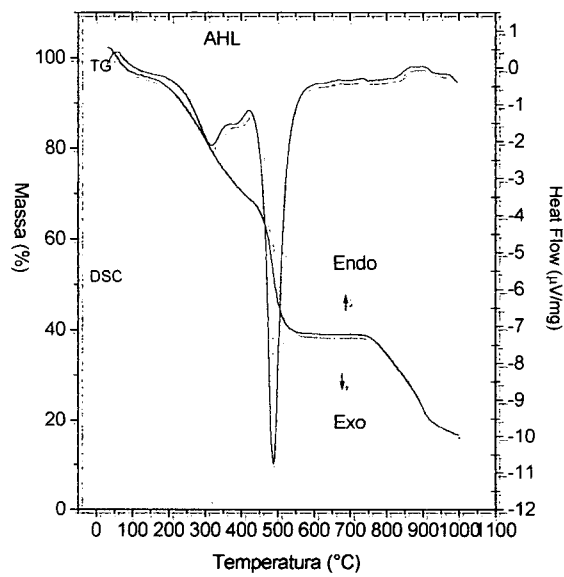


FIGURA 3.20. TERMOGRAMA DA AMOSTRA DE ÁCIDO HÚMICO CANAL DE LARANJEIRAS (AHCL).



3.1.7 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (IVP)

Os espectros na região do infravermelho próximo para as amostras dos sedimentos e seus respectivos AH estão representados nas Figuras 3.21, 3.22, 3.23, 3.24.

Nos espectros das Figuras 3.22 e 3.24 pode-se observar a diminuição dos ruídos, quando comparados com os espectros das Figuras 3.21 e 3.23, respectivamente, após tratamento com processo de alisamento utilizando-se o software MatLab 3.1. Os espectros das amostras de sedimentos (Figura. 3.22) apresentam como bandas mais intensas, as de 2430 nm (SCB e SMB), possivelmente consequência de absorção do segundo sobreton (3ν) de deformação de grupos CH_3 ; 2310 nm (SCL, SCB e SMB), devida ao segundo sobreton (3ν) de deformação de CH de alifáticos e estiramento de anel aromático; 2170 nm (SCP, SCL, SCB e SMB), devida ao segundo sobreton (3ν) de estiramento de C=C de anel aromático; 1900 - 1930 nm (SCP, SCL e SMB), devida a bandas de combinação estiramentos e deformação de grupos OH e segundo sobreton (3ν) de grupos C=O de grupos carboxílicos, cetonas e amidas primárias.

Nos espectros para as amostras de AH Figura 3.24 observa-se absorções em regiões que diferem pouco daquelas das amostras dos sedimentos. A banda de mais baixa energia aparece em 2310nm (AHCP, AHCL e AHMB), devida ao segundo sobreton (3ν) de deformação de CH de alifáticos e estiramento de anel aromático; 2275nm (AHCP, AHMP, AHCB e AHMB), corresponde ao segundo sobreton (3ν) de deformação de grupos CH_2 e CH_3 ; 2150nm (AHCP, AHMP, AHCL, AHCB e AHMB), devida ao segundo sobreton (3ν) de estiramento de C=C de aromáticos; 1935nm, é devidos à bandas de combinações de estiramentos e deformação de grupos OH e segundo sobreton (3ν) de grupos C=O de ácidos carboxílicos, cetonas e amidas primárias. Esta banda é mais intensa na amostra AHMB, o que correlaciona com o maior teor de grupos carboxílicos, nesta amostra, como determinado por via úmida (tabela 3.4); 1710 nm (AHMP, AHCL e AHCB), deve-se ao primeiro sobreton (2ν) de

estiramento de C-H de alifáticos^{47, 48, 49, 68}

FIGURA 3.21: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE LARANJEIRAS (CL), CANAL DE BENITO (CB) e MANGUE DE BENITO (MB).

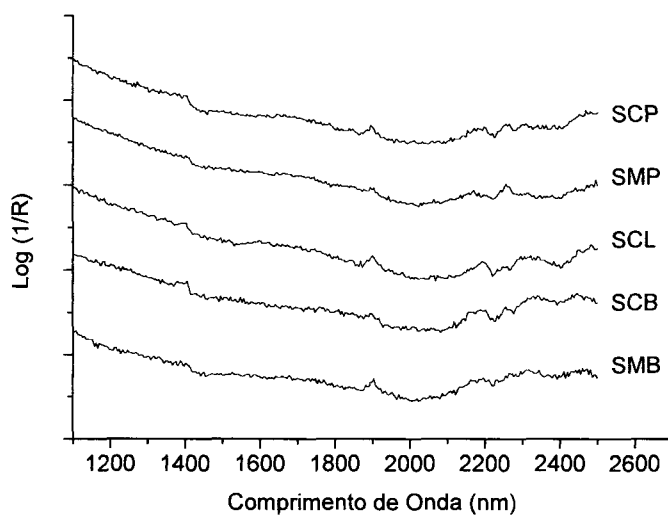


FIGURA 3.22: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DE CANAL DE PARANAGUÁ (SCP), MANGUE DE PARANAGUÁ (SMP), CANAL DE BENITO (SCB), MANGUE DE BENITO (SMB) E CANAL DE LARANJEIRAS (SCL), TRATADAS COM CORREÇÃO DO FATOR MULTIPLICATIVO.

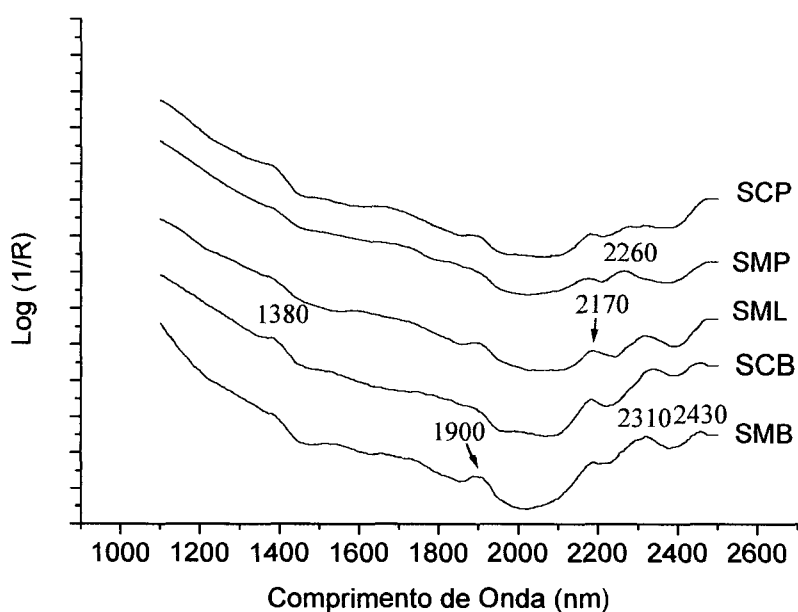


FIGURA 3.23: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL)

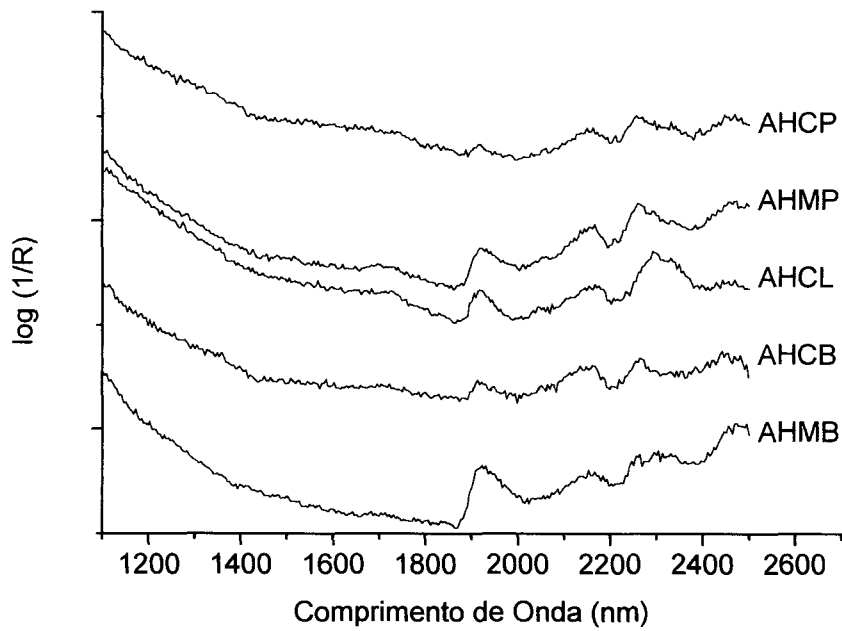
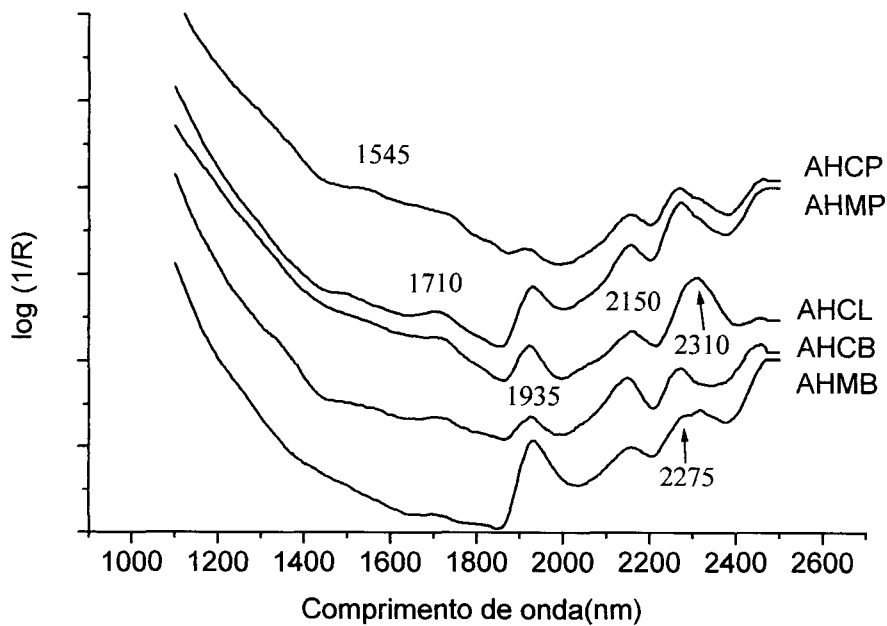


FIGURA 3.24: ESPECTROS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (IVP), PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO DE CANAL DE PARANAGUÁ (CP), MANGUE DE PARANAGUÁ (MP), CANAL DE BENITO (CB), MANGUE DE BENITO (MB) E CANAL DE LARANJEIRAS (CL), TRATADAS COM CORREÇÃO DO FATOR MULTIPLICATIVO.



CAPÍTULO 3

PARTE II

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.- QUIMIOMETRIA - ANÁLISE DE MULTIVARIADA

3.2.1 Análise de espectroscopia de RPE

Os primeiros pesos espectrais de RPE para os teores de matéria orgânica e Fe (Figuras. 3.25 A e 3.25 B, página 62) e matéria orgânica e Cu (Figuras 3.26 A e 3.26 B, página 63) trazem novas elucidações a respeito das estruturas químicas dos AH estudados. Nas Figuras. 3.25 A e 3.25 B, está clara a correlação positiva entre o teor de MO e a linha do RLO, ao contrário do que ocorre com o sexteto de linhas do íon Mn^{2+} , sugerindo, conforme já fora visto pelo tratamento de MQP de IVTF, que estes íons estão mais ligados a estruturas inorgânicas.

Outra informação importante pode ser deduzida das figuras 3.25 A e 3.25 B. Pelo peso espectral dos teores de Fe verifica-se que este metal, como íons Fe^{3+} em complexos de spins altos, pode estar no material, em agregados formando os chamados centros de domínios concentrados, produzindo nos espectros de RPE a linha larga, $\Delta H_{PP} \sim 1000$ G, e $g \sim 2$. O Fe pode estar ainda como íons Fe^{3+} em complexos de spins altos, mas agora de forma isolada formando os domínios diluídos, característicos de linhas em torno de $g = 4,3$ e $g = 9,0$. As figuras 3.25 A e 3.25 B, mostram as correlações entre os teores crescentes de Cu e os espectros de RPE dos AH. A exemplo do que ocorrera com o aumento das concentrações de Fe, o aumento das concentrações de Cu também produz correlação negativa com o teor

de RLO. Verifica-se isto mais claramente no espectro ampliado (Figura 3.26 B) onde a linha de RPE do RLO apresenta-se invertido, como se tivesse sido registrada fora de fase das freqüências das microondas. Na Figura 3.26 A observa-se, também, que o aumento da concentração de Cu provocou alargamento da linha central devida a íons Fe^{3+} em domínios concentrados. Este alargamento, porém, foi menor que o provocado pelo aumento da concentração de Fe, conforme se vê na Figura 3.25 A. Isto mais uma vez demonstra a correlação inversa, pelo menos de forma parcial, entre os sítios de complexação dos íons do Cu com os do Fe nas estruturas dos AH^{34, 35, 36}.

FIGURA 3.25.- (A) PESOS ESPECTRAIS (RPE) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADOS COM MATÉRIA ORGÂNICA E FERRO. (FIGURA 3.25 – B) AMPLIAÇÃO DOS ESPECTRAIS DA FIGURA 3.25A

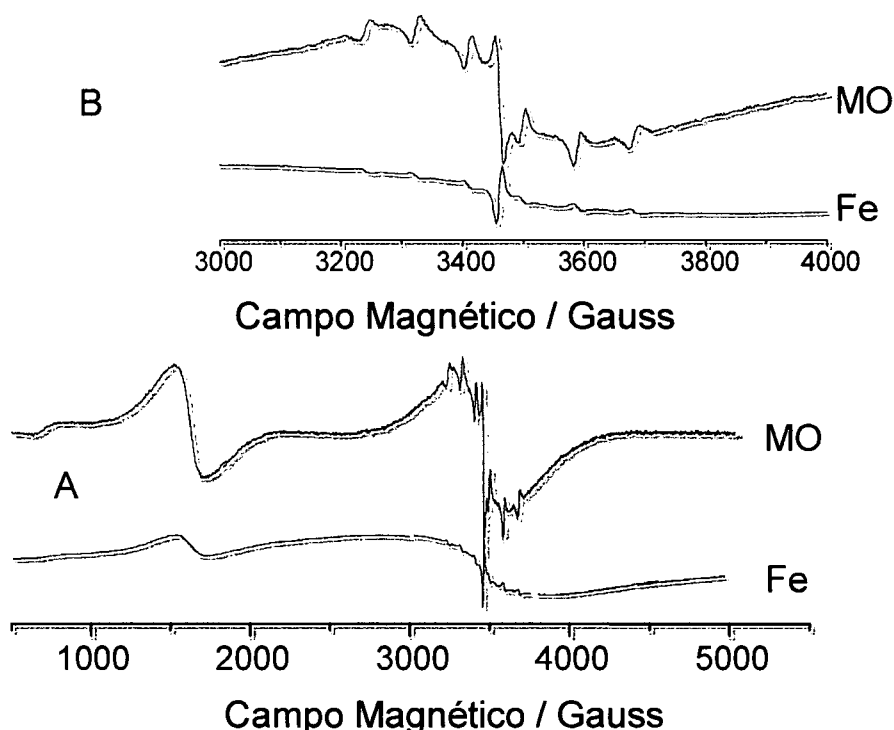
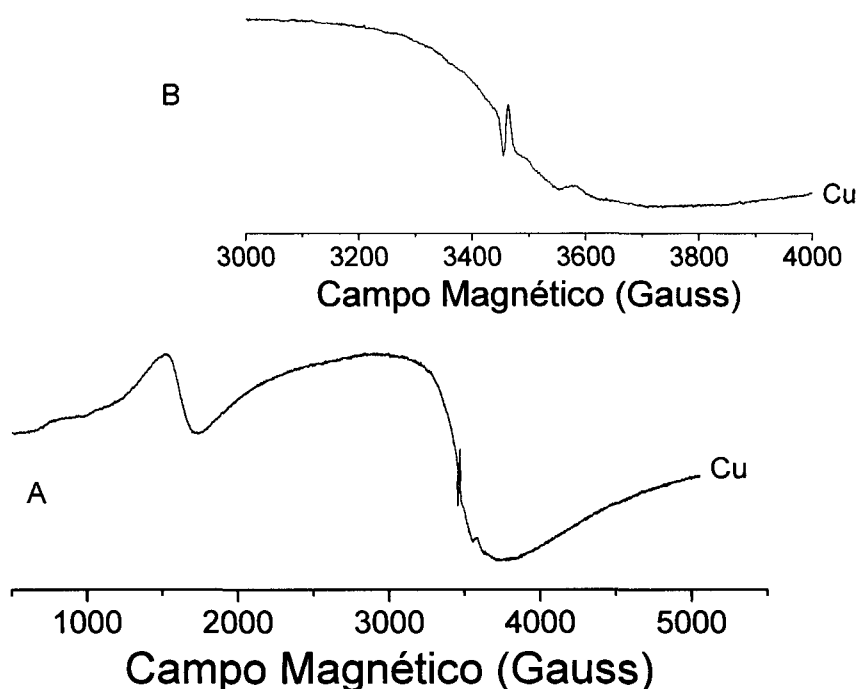


FIGURA 3.26 – (A) PESOS ESPECTRAIS (RPE) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADOS COM COBRE

FIGURA 3.26 –(B) AMPLIAÇÃO DOS ESPECTRAIS DA FIGURA 3.26 A



Ainda com relação a Fig. 3.25 A, observando-se o peso espectral do teor de MO, verifica-se que as linhas de Fe^{3+} dos domínios diluídos ficaram mais intensas e definidas, e que a linha larga dos domínios concentrados desapareceu. No lugar da linha larga há agora uma linha típica de espectro de íons Fe^{3+} , também de domínios diluídos, em complexos de spin alto, mas em “clusters” de pequeno número de íons, talvez formando complexos do tipo alcóxidos³⁴. Isto dá luz a velha discussão, se os íons Fe^{3+} , detectados por RPE, estariam mais nas estruturas orgânicas ou inorgânicas. Pelos dados de MQP de IVTF verificou-se que, embora mais concentrado nas estruturas inorgânicas, o Fe serve de ponte entre a matéria inorgânica e a matéria orgânica do ambiente. Pelos dados de MQP de RPE concluiu-se que os íons de Fe^{3+} de spins altos, formam complexos nas estruturas orgânicas, sempre em domínios diluídos, mas na forma de pequenos “clusters”.

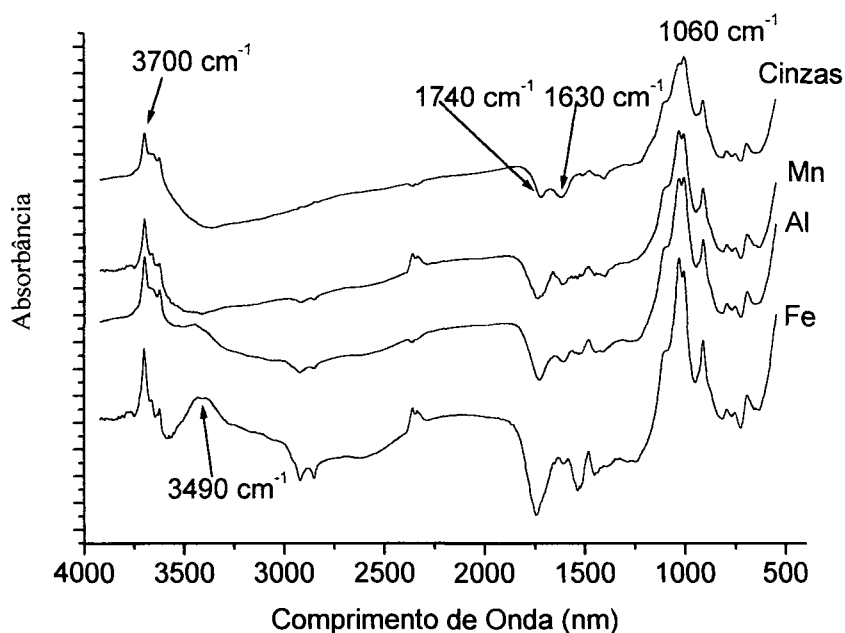
3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e infravermelho próximo (IVP).

Para melhor visualização das diferenças e semelhanças químicas entre os AH dos ambientes estudados, a exemplo dos espectros de RPE, as variedades dos dados obtidos por IVTF, teores de matéria orgânica (MO), cinzas e dos metais Al, Mn, Fe, Co e Cu, foram também determinadas utilizando-se tratamentos por métodos de análise multivariada, aplicando-se o tratamento dos mínimos quadrados parciais (MQP). Diferente das aplicações de química analítica, pretendeu-se obter aqui, em primeiro lugar e aplicando-se o método MQP, informações estruturais do conjunto de amostras conforme já visto com os dados de RPE. Para isso avaliou-se a diferença e semelhança entre as amostras em função de uma determinada técnica espectroscópica e os teores de cada uma das espécies, ou conjunto de espécies, químicas acima citadas. O método MQP permite a verificação de correlações positivas e/ou negativas de diferentes bandas ou linhas de absorção nos espectros, em função do aumento da concentração de uma espécie química considerada das amostras.

Na Figura 3.27, página 65 do primeiro peso espectral de IVTF em MQP, verificam-se as correlações dos parâmetros de IVTF, para as amostras dos AH, em relação aos teores de cinzas, Al, formador do ácido duro Al^{3+} , Fe, formador dos ácidos duro, Fe^{3+} e de dureza intermediária, Fe^{2+} e Mn formador, em ambiente alagado anaeróbico, do ácido de dureza intermediária Mn^{2+} . Observam-se bandas em 3700 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , atribuídas as deformações axiais de grupos O-H internos e de grupos Si-O, respectivamente, de argilas, que têm, em todos os espectros correlações negativas com a banda em 1740 cm^{-1} , atribuída a deformações axiais assimétricas de grupos C=O de ácidos carboxílicos. Note-se que as bandas de argila (3700 cm^{-1} e 1060 cm^{-1}) também dão correlações positivas com as concentrações dos metais porque grande parte deles existe normalmente na estrutura das argilas (Al), ou como impurezas (Mn e Fe). A correlação negativa entre as bandas das

argilas e a banda de ácido carboxílico, significa, em primeiro lugar, que quanto maior os teores de cinzas das amostras, ou dos metais ácidos duros, menos grupos carboxílicos há.

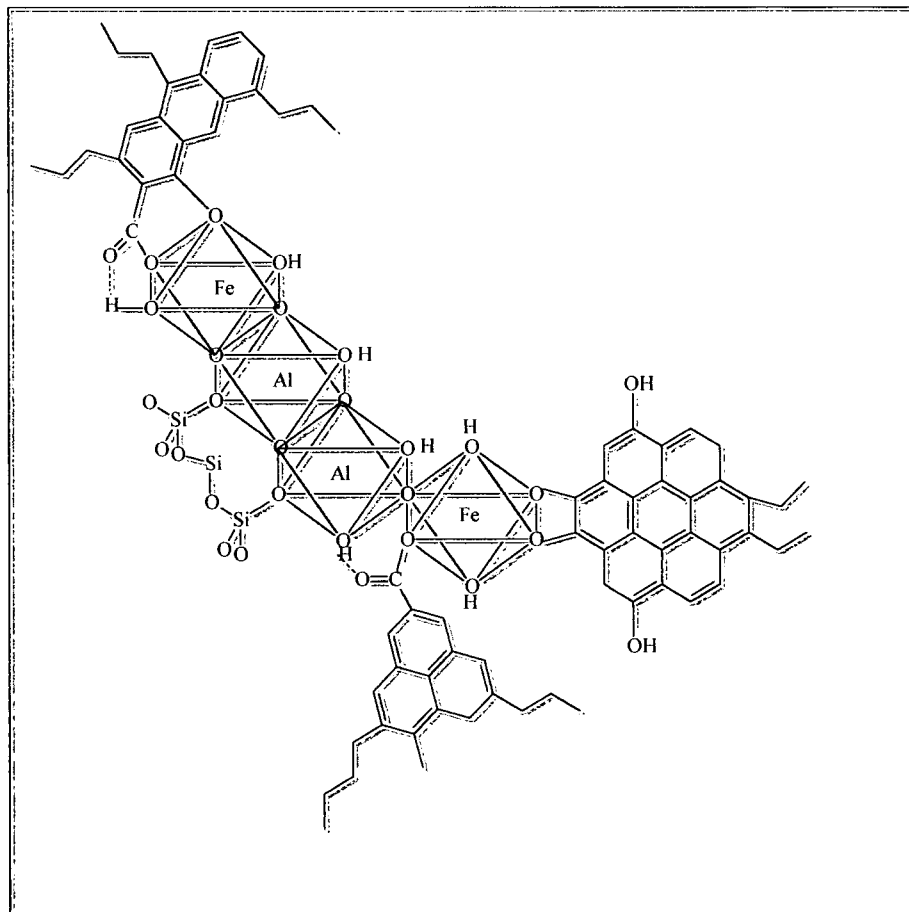
FIGURA 3.27 PRIMEIROS PESOS ESPECTRAIS PARA AS CORRELAÇÕES DOS ESPECTROS DE IVTF E OS TEORES DE CINZAS, MANGANÊS, ALUMÍNIO E FERRO.



Duas podem ser as razões para isto: a) quanto mais cinzas, ou metais ácidos duros, menos matéria orgânica, logo, menos grupos carboxílicos. b) os metais ácidos duros estão transformando, por complexação, os grupos carboxílicos em grupos carboxilatos (absorção em 1630 cm^{-1}). A hipótese b ocorre mais nitidamente com o Fe, formador do ácido duro de transição, Fe^{3+} . A banda em 3490 cm^{-1} corresponde a deformações axiais de grupos O-H ligado a metais, e apresentam correlação positiva com os metais Al (menos intensa) e Fe (mais intensa). A hipótese é de que o Al^{3+} estaria formando estruturas poliméricas de óxido de alumínio com alguns grupos hidroxila também como ligantes, exatamente como nas estruturas das argilas, enquanto que os íons Fe^{3+} estariam ligados, de um lado a

estrutura das argilas e de outro lado a grupos carboxilatos da matéria orgânica, e também a grupos OH (Figura 3.28, página 66).

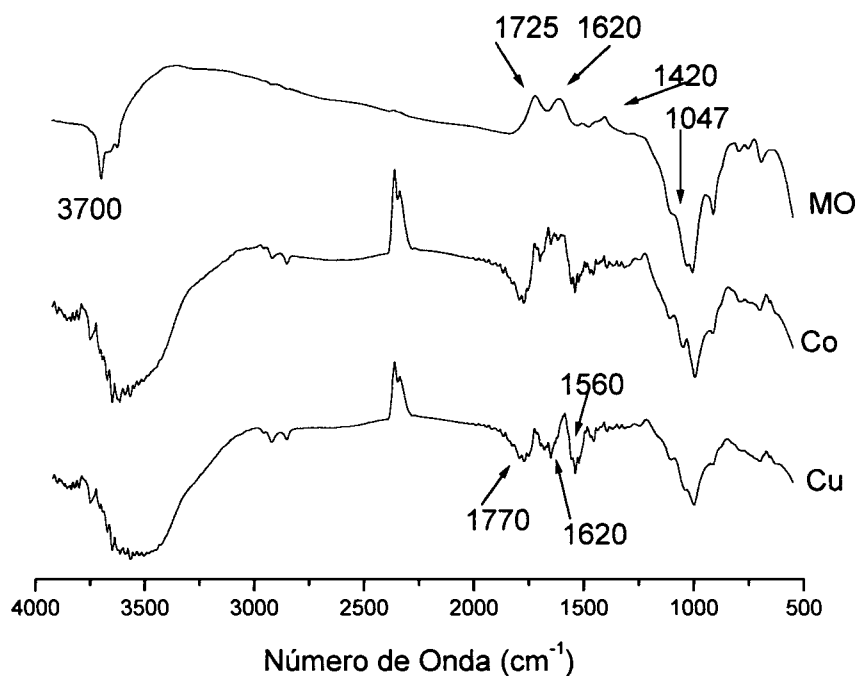
FIGURA 3.28. ESTRUTURA PROPOSTA PARA A INTERAÇÃO INORGÂNICA – ORGÂNICOS NOS AH



Na Figura 3.29, do primeiro peso espectral de IVTF em MQP, observa-se as correlações dos parâmetros de IVTF, para as amostras dos AH, em relação aos teores de MO, e dos formadores de ácidos de dureza intermediária Co (Co^{2+}) e Cu (Cu^{2+}). Agora, ao contrário do verificado na Figura 3.27. Observam-se bandas em 3700 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} , atribuídas as deformações axiais de grupos O-H internos e de grupos Si-O, respectivamente, de argilas, que têm, em todos os espectros correlações negativas com a banda em 1740 cm^{-1} , atribuída a deformações axiais assimétricas de grupos C=O de ácidos carboxílicos, e carboxilatos (1640 cm^{-1}) mais intensas e exclusivas da MO e com intensidades semelhantes, com as bandas em

3692 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de grupos O-H internos e a grupos Si-O, respectivamente,

FIGURA 3.29 PRIMEIROS PESOS ESPECTRAIS PARA AS CORRELAÇÕES DOS ESPECTROS DE IVTF E OS TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA, COBALTO E COBRE.

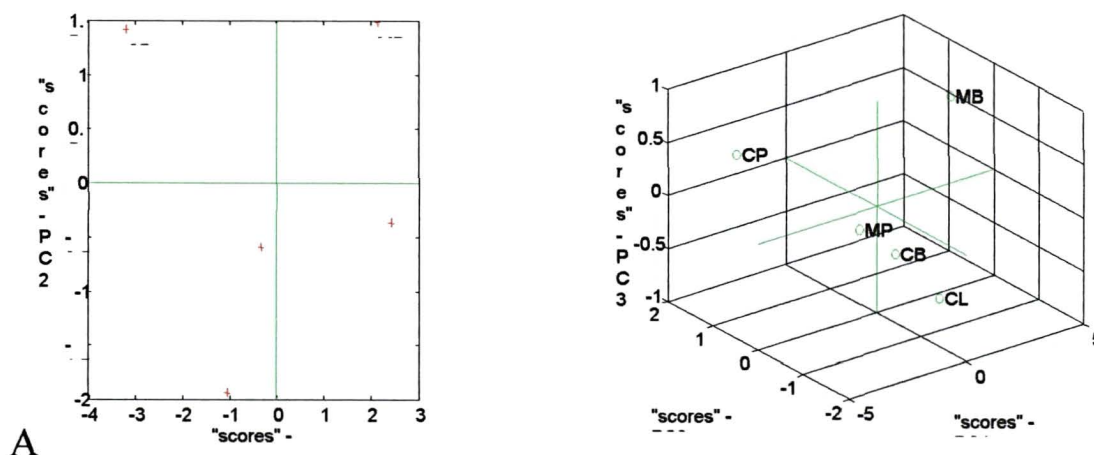


No primeiro peso espectral de correlação entre os espectros de IVTF e os teores de Co e Cu das amostras, verifica-se quase o mesmo comportamento, com correlação inversa entre as absorções de grupos carboxílicos (1770 cm^{-1}) e carboxilatos (1640 cm^{-1} 1560 cm^{-1}), indicando que um dos modos de interação dos ions do Co e do Cu é via grupos carboxilatos da MO. Há no entanto diferenças para os dois metais nesta região. O Cu apresenta correlação positiva com a banda de 1560 cm^{-1} enquanto que o Co apresenta correlação em energia um pouco mais alta. Nakamoto⁶⁵ avaliando absorções no infravermelho para complexos de metais da primeira série de transição com o aminoácido glicina, diz que as bandas do carboxilato ligado ao metal aparece em região de energia mais baixa para Cu(II) e Zn(II) que para Cr(II) e Co(II). Assim, a principal informação do método

quimiométrico MQP foi a da separação dos formadores de ácidos duros Al e Fe e dos de menor dureza Co e Cu nas interações com os constituintes dos AH estudados. Primeiro verificou-se que Al e Fe mostram intensas correlações positivas com os constituintes inorgânicos do material, enquanto que Co e Cu preferem interações com os constituintes orgânicos. Num segundo nível de avaliação verificou-se que Al e Fe, de um lado, e Co e Cu, do outro apresentam diferenças sutis entre eles. Enquanto o Al, por exemplo, é muito mais um constituinte inorgânico, o Fe serve de ponte de estruturação entre a matéria inorgânica e a matéria orgânica no ambiente. Assim o aporte de resíduos de esgotos e lixos urbanos, normalmente ricos em estruturas protéicas, nos sedimentos, prejudicaria a normal estruturação de solos e sedimentos⁶⁷. Os dados para Co e Cu mostraram diferenças nas correlações, mas que devido aos seus baixos teores, e a relativamente pequena sensibilidade da técnica de IVTF, não foi possível se tirar as importantes informações relacionadas com Al e Fe.

Os espectros de IVTF das amostras dos ácidos húmicos foram agrupados com base nas suas absorções típicas utilizando-se a análise de componentes principais (ACP) onde as variáveis originais foram substituídas por um número menor de variáveis (não correlacionadas) chamadas de "loadings e escores" (Figura 3.30, página 69). Os três primeiros componentes principais explicam cerca de 96% da variância total dos dados. A primeira componente principal (PC1) diferencia as amostras de AH de canal das amostras de AH de mangue. A segunda componente diferencia as amostras de AH de Paranaguá das amostras de Benito e Laranjeiras, discriminando o ambiente poluído (AHMP e AHCP) do não poluído (AHMB, AHCB e AHCL) (Figura 3.30A, página 69). A terceira componente (PC3) agrupa as amostras AHCP e AHMB no lado positivo do eixo do gráfico e, AHMP, AHCL e AHCB no lado negativo. Como a PC3 só envolve pequena percentagem das informações, deduz-se que as amostras dos ambientes diferentes estão agrupadas em função de estruturas químicas comuns, mas em quantidades pequenas nas suas composições.

FIGURA 3. 30. A) GRÁFICO DOS "SCORES" DA PC1 X PC2. B) GRÁFICO DOS "SCORES" PC1 X PC2 X PC3.



Análise de Multivariada Aplicada a Espectroscopia de IVP.

Nas Figuras 3.31, 3.32 (MQP) e 3.33, 3.34 (ACP), nas páginas 70 e 71 estão representados os pesos espectrais e os gráficos das CP, respectivamente. A Figura 3.31, mostra os pesos espectrais das correlações entre os espectros de IVP e os teores de MO, Co e Cu e a Figura 3.32, com os teores cinzas Al, Fe e Mn. As correlações estão de acordo com os resultados de espectroscopia de infravermelho. A análise para o primeiro peso espectral para os teores de MO (Figura 3.31) apresenta correlação inversa com a análise para os teores de cinzas (Figura 3.32) como seria esperado. Quando as diferenças de correlações para os formadores de ácidos de dureza intermediária, de um lado, Co e Cu (Figura 3.31) e de ácidos duros, do outro, Al e Fe (Figura 3.32), não há muito que se concluir, exceto pela intensidade das bandas. Por exemplo, fica muito mais evidente a correlação negativa entre os teores de Al, Mn e Fe com a banda em 1933 nm (estiramento de grupos C=O de ácidos carboxílicos e amidas primárias), que os teores de Co e Cu com a mesma banda. Isto indica a preferencial interação dos íons de Al, Mn e Fe

com carboxilatos e amidas, que os íons de Co e Cu^{53, 67}.

FIGURA 3.31 - PESOS ESPECTRAIS (IVP) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADOS COM A , MATÉRIA ORGÂNICA, COBALTO E COBRE..

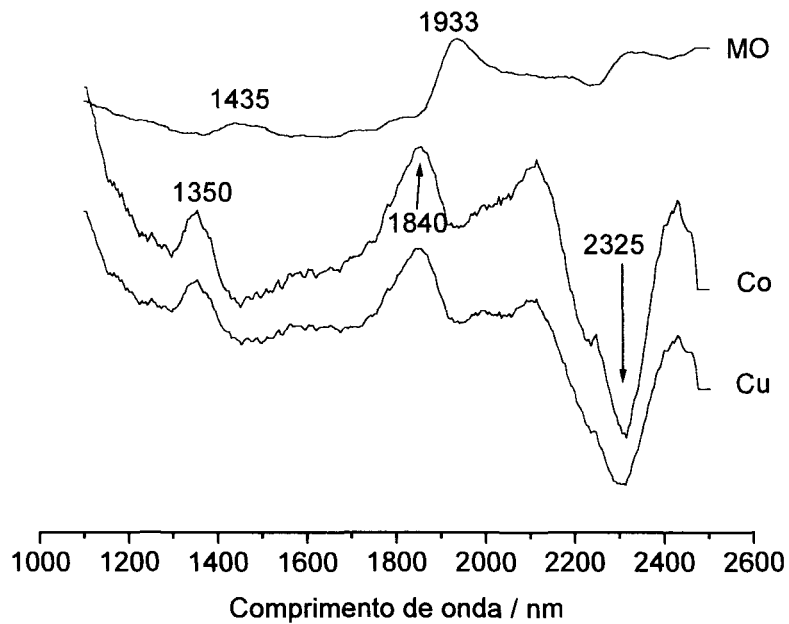
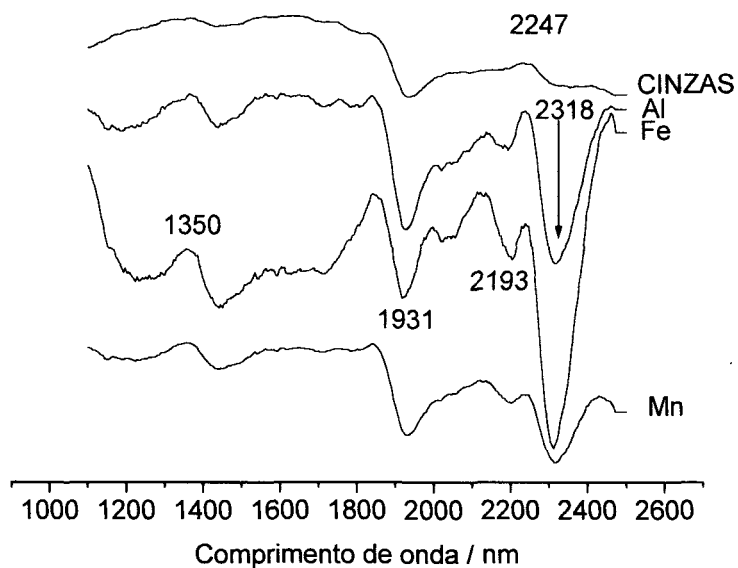


FIGURA 3.32 – PESOS ESPECTRAIS (IVP) PARA AS PRIMEIRAS COMPONENTES PRINCIPAIS, CORRELACIONADAS COM CINZAS, ALUMÍNIO, FERRO E MANGANÊS.



A análise pelas componentes principais (CP) com duas componentes explicou a variância dos dados originais para as amostras de sedimentos (Figura

3.33). A componente CP1 diferencia as amostras de ambiente poluído SCP e SMP, de um lado, e as amostras de ambiente não poluído, SCB e SMB, do outro. A amostra SCL fica na posição intermediária. A componente CP2 diferencia os ambientes de mangue daqueles de canais.

FIGURA 3. 33. GRÁFICO DOS "SCORES" DOS SEDIMENTOS DA PC1 X PC2. (IVP)

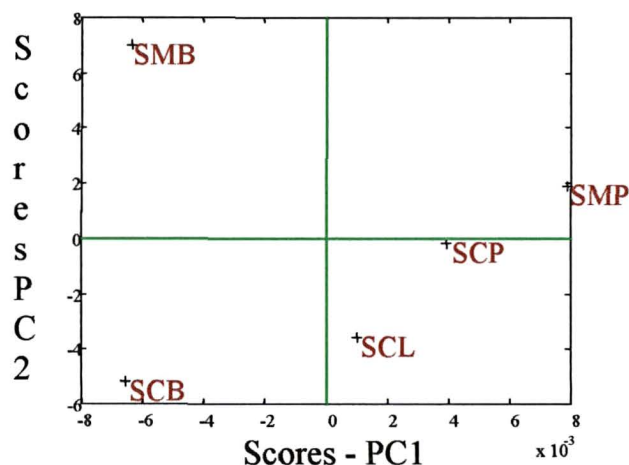
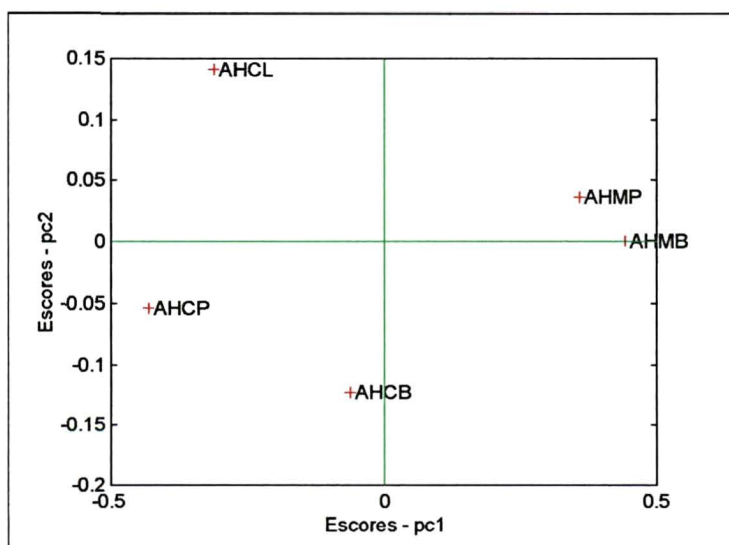


FIGURA 3. 34. GRÁFICO DOS "SCORES" DOS ÁCIDOS HÚMICOS DA PC1 X PC2. (IVP)



Para os AH, as correlações entre as componentes principais, CP1 e CP2 (Figura 3.34), a componente CP1 separa os ambientes de mangues dos ambientes de canais, e a componente CP2 faz a mesma separação, exceto para a amostra AHCL.

CAPÍTULO 4

4.1 - CONCLUSÕES

As análises quantitativas de metais mostraram que os metais cobalto (Co) e cobre (Cu) estão em maiores teores nos ácidos húmicos que nos sedimentos ou nas huminas, indicando maior afinidade desses elementos pela MO, o componente que aumenta de concentração nos AH. Tanto Co como Cu apresentaram maiores teores nas amostras de ambientes menos poluídos (AHCB e AHMB) que nas amostras de ambientes mais poluídos (AHCP e AHMP). A amostra AHCL apresentou-se com valores intermediários.

Dos espectros de RPE dos sedimentos e dos AH verificou-se que o teor de íons Fe^{3+} em sítios de domínios concentrados aumenta com a diminuição do grau de poluição do ambiente. Isto se constitui num método novo para a determinação do nível de poluição ambiental. Os espectros de IVTF dos sedimentos e das huminas apresentaram como fato marcante à banda em 3560 cm^{-1} nas amostras SCB e HUCB, correspondente a estiramento de grupos OH de estruturas, $Fe^{3+}OFe^{3+}O-H$, indicando os altos teores de íons Fe^{3+} nas amostras de ambiente não poluído. A razão entre as bandas em 1620 cm^{-1} de deformação axial assimétrica de grupos C=O de carboxilatos e 1720 cm^{-1} , atribuídas às mesmas absorções em ácidos carboxílicos, é menor para a amostra de AHMB, ambiente não poluído, que possui maior quantidade de grupos carboxílicos, e maior para a amostra de AHCP, considerada de ambiente poluído, que possui menor teor de grupos carboxílicos. Os teores de grupos carboxílicos são confirmados pelas absorções em torno de 1230 cm^{-1} , atribuídas a deformações axiais simétricas de grupos carboxílicos. As amostras de AHMB e AHCL, apresentam banda de pequena intensidade na região em 2100 cm^{-1} , atribuída ao primeiro sobretom (2ν), de absorção de grupos C-O de carboidratos, sugerindo que, mesmo com alto teor de cinzas, essas amostras

apresentam teores relativamente altos de carboidratos.

Quanto aos teores de grupos ácidos carboxílicos (AC) e fenólicos (AOH), as amostras de ambientes poluídos (AHCP e AHMP) apresentaram maiores teores de AOH e menores teores de AC, enquanto que nas amostras de ambientes menos poluídos (AHCB e AHMB) verificou-se comportamento inverso para estes grupos ácidos. Isto sugere forte poder redutor das amostras AHCP e AHMP, o que foi confirmado pelos valores deste parâmetro determinados experimentalmente.

A comparação de estudos de análise química, térmica e espectroscópica de AH extraídos de diferentes ambientes marinhos, levou a sugerir que as diferentes características químicas estão nos grupos mais importantes da estrutura como, por exemplo, os grupos oxigenados, levando em consideração os ambientes de origem. Assim as caracterizações por espectroscopia de RPE de baixos teores de íons Fe^{3+} nas amostras de ambientes poluídos, e correspondentes altos valores de acidez fenólicas e poderes redutores confirmam a tendência à auto-recuperação do ambiente.

As razões C/N, O/C e H/C sugerem para amostra de AHMB estrutura mais humificada com razoável incorporação de nitrogênio e mais aromática com grupamentos condensados, com menor quantidade de grupos fenólicos, quando comparada com o AHMP. Para ambiente considerado poluído as razões AF/AC são mais altas do que ambiente não poluído. Os valores aqui obtidos apresentaram-se mais altos para as amostras AHMP e AHCP em comparação com as amostras AHCB, AHMB e AHCL.

Quanto à razão A_2/A_4 das amostras dos AH estudados, o AHMB apresentou maior valor de razão, seguido do AHCB, AHCL, AHCP e AHMP. O AHMB deriva, como se esperaria, da biomassa terrestre, representada pela floresta de mangue, o AHCL representa uma amostra de ambiente marinho e os AHCP e AHMP podem indicar contaminação do ambiente pela ação antropogênica, relacionadas com as atividades ao redor.

As derivações dos espectros de UV-Vis mostraram absorções em torno de

420 nm, típicos de banda "Soret" de porfirinas. Observando-se assim tendência nítida para maior intensidade da banda em torno de 400 nm nas amostras de AHMP e AHCP, comprovando nível de poluição. O que está correlacionando com os valores da razão A_2A_4 para esta amostra.

As análises multivariadas no modo MQP, utilizando-se teores de Al, Mn, Fe, Co, Cu MO e cinzas, e os espectros de IVTF das amostras, mostraram as preferências de Al e Mn pelas estruturas inorgânicas dos AH, de Co e Cu pelas estruturas orgânicas. Fe, embora participe também das estruturas inorgânicas, é importante na estruturação do sedimento, como ponte entre os dois tipos de estruturas, inorgânicas, via estrutura das argilas, e orgânicas, através de grupos carboxilatos. A mesma metodologia empregando-se os espectros de RPE, mostrou que o aumento das concentrações dos metais, mesmo os correlacionados com o aumento do teor de MO, como o Cu, faz diminuir a concentração de RLO nas amostras. O tratamento de MQP nos espectros de RPE sugere que os íons Fe^{3+} ligados a MO possam estar formando pequenos "clusters" dentro das estruturas orgânicas.

As análises por componentes principais (ACP), considerando os espectros de IVTF, fizeram separar as amostras de ambientes poluídos (SCP e SMP) de um lado e as amostras de ambientes não poluídos (SCB e SMB) do outro.

A primeira componente principal (PC1) diferencia as amostras de AH de canal das amostras de AH de mangue. A segunda componente diferencia as amostras de AH de Paranaguá das de Benito e Laranjeiras, discriminando o ambiente poluído (AHMP e AHCP) do não poluído (AHMB, AHCB e AHCL)

As análises por PCA, somente considerando-se os espectros de FTIR, mostram distinção entre as amostras de AHCP, AHCB e AHCL, de um lado, e as amostras AHMP e AHMB de outro (PC1). Por outro lado a PC2 separa as amostras AHCP e AHMP de um lado e as amostras AHCB, AHMB e AHCL de outro. A PC3 separa as amostras de mangues entre si, bem como as amostras de canais, pondo a amostra AHCL do mesmo lado da amostra AHCB.

As amostras situam-se em três ambientes diferentes podendo ser classificadas como: as próximas da Cidade de Paranaguá representando amostras de ambientes em maior grau de poluição; as amostras de Benito (SCB e SMB) como amostras de ambientes menos poluídos; a amostra SCL como de ambiente de nível de poluição intermediário. Observa-se, no geral, que a metodologia aqui utilizada pode, também, avaliar os diferentes ambientes, se poluídos ou não. Pode-se dizer, no entanto, que os resultados obtidos foram importantes para o avanço do entendimento das estruturas de sedimentos orgânicos-inorgânicos sem a necessidade de tratamentos químicos mais drásticos das amostras.

REFERÊNCIAS

- 01 - YAP, HELEN T., **Ocean & Coastal Management**, V. 43, P. 841-851 (2000).
- 02 - MACCARTHY P., CLAPP, C. E., MALCOLM, R. L. AND BLOOM, P. R. **Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings**. 1990
- 03 - VIEIRA, L. S. **Manual da Ciência do Solo. Agronômica ceres**, 1975, p. 464.
- 04 - SCHNITZER, M.; KHAN, S.V. **Humic Substances Chemistry and Reactions**. In: Schnitzer, M, *Soil Organic Matter.*, Amsterdam, 1978;
- 05 – STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions**. 1982.
- 06 - MALCOLM, R. L. **Variations beteen humic substances isolated from soil, stream waters and groundwater as revealed by $-^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy**. In: MacCarthy, P.; Clapp, C.E. ; Malcolm, R.L.; Bloom, P.R. eds. **Humic substances in soil and crop science: selected readings**. Madison, Wisconsin, USA, 1990. P. 13-35.
- 07 - LUIG CAMPANELLA, FERRI, T., PETRONIO, B. M., PUELLA, A .., PATERNOSTER, M. **Coastal Marine Sediments from Antartica: Humic and Fulvic Acids**. *Annali di Chimica*, 81, 1991. Societa Chimica Italiana.
- 08 - PICCOLO, A . ; STEVENSON, F.J. **Infrared spectra of Cu^{+2} , Pb^{+2} and Ca^{+2} complexos of soil humic substances**. *Geoderma*, 27, p. 195-208, 1982
- 09 – SCHNITZER, M., **Methods of soils analysis: part 2 organic matter Characterization, chemical and microbiological properties**. 2 ed. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, 1982.
- 10 - SCHNITZER, M.; KHAN, S.V. **Humic Substances Chemistry and Reactions**. In: Schnitzer, M, *Soil Organic Matter.*, Amsterdam, 1978;
- 11 - LOVLEY, D.R., WOODWARD, J.C. AND CHAPELLE, F.H., **“Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands”**, *Nature*, 370, 128 – 131, 1994).
- 12 - NEVIN, K.N. AND LOVLEY, D.R. **“Potential for nonenzymatic reduction of fe(III) via electron shuttling in subsurface sediments”**, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2472 – 2478, 2000
- 13 – BAYER, C. MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; L. MIELNICZUK, J. **Interferência da fração mineral na estimativa do grau de humificação da matéria orgânica em agregados organo-minerais por ressonância paramagnética eletrônica**. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. 24: 11-27. 200.
- 14 - SAAB, S. C. **Caracterização da matéria orgânica em gleissolos por espectroscopia de EPR, RMN, IV e UV-Visível**. Dissertação de Tese para título de doutor em Ciências – Química Ambiental. 1999.
- 15 - SENESI, N. **Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemistcals**. Part I. The electron spin resonance aprosch. *Analytica Chimica Acta*, 232 (1990) 51-75.1990.

16 - MANGRICH, A. S.; VUGMAN, N. V.. **Vanadyl ethylenediamine tetraacetate in stretched polyvinyl alcohol films – determination of orientation distribution by ESR spectroscopy.** Chem. Physic. V.146, p. 257, 1990.

17 – MANGRICH A. S., AND VULGMAN N. V. **Bonding Parameters of Vanadyl ion in humic acid from the jucu river estuarine Region, Brazil. The Science of the Total Environment**, Vol. 75, pag 235-241, 1988.

18 - GOMES, R.C.,MANGRICH, A.S., COELHO, R.R.R., AND LINHARES, L.F. **Biol Fert. Soil**, Springer Verlag. New York, USA, 21, 84, 1996.

19 - GARCIA, B., MOGOLLÓN, L. L., BIFANO, A. R.. **Humic and fulvic characterization in sediments from a contaminated tropical river.** Chemical Geology. (118) 271-287, 1994.

20 - RASHID, M.A. **Geochemistry of Marine Humic Compounds.** Atlantic Geoscience. Centre, Geological Survey of Canada, Bedford of Oceanography Dartmouth, Nova Scotia, Canads, Springer Verlag. New York, (1985)

21 - RASHID, M.A ., BUCKLEY,D.E., ROBERTSON, K.R.. **Interactions of marine humic acid with clay minerals and a natural sediment.** Geoderma. 8: 11-27, 1972.

22 – RASHID, M.A . **Absorption of metals on sedimentary and peathumic acids.** Chiminal Geology, 13, 115-123, 1974.

23 – VUGMAN, N.V.; SILVA, L; MANGRICH, A. M..**Medição de Poluição Ambiental através de EPR Pulsada de Ácidos Húmicos.**In: XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Águas de Lindoias S.P. 1996.

24 -NOVELLI, Y.SCHAEFFER, et all. **Aquatic Ecosystem Health and Managenment**, V. 3, p. 561-570, 2000.

25 - TAM, N. F. Y. & WONG, Y. S. **Retention and distribution of metals in mangrove soils receiving wasterwater.** **Enverimental Pollution**, vol94, (3), p. 283-291, 1996.

26 – KNOPPERS, B. A . AND OPITZ, S. S. **An annual cycle of particulate organic matter in mangrove waters, Laranjeiras Bay, southern Brazil.** Arq. Biol. Tecnol, 27 (1) 1984.

27 – LANA, P. C., MAROVE, E., LOPES , R. M. AND MACHADO, C. M. **The Sutropical Estuarine Complex of Paranaguá Baya, Brazil. Ecological Studies**, V. 144, p. 131-145, 2001. Coastal Marine Ecosystems of Latin America. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

28 -SOARES C. R.. BARCELOS J. H.. **Considerações sobre os Sedimentos do Fundo das Baías das Laranjeiras e de Guaragueçaba – Complexos Estuarino da Baía de Paranaguá.** (Paraná, Brasil). Bol. Par. De Geociências (43), p.41 1995. Ed. Da UFPR.

29 - SANTOS G. A . CAMARGO, F. A .**O. Fundamentos da matéria orgânica do solo. Ecosystemas tropicais e subtropicais.** Genesis. Porto Alegre. 1999.

30 – MARTIN-NETO, L. ROSSEL, R. SPOSITO, G. **Correlation of spectroscopic indicators of humification wth mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence.** Geoderma 81, p. 305-311, 1998.

- 31 - SCHULTEN, H.R. SCHNITZER, M. **A State of the Art Structural Concept for Humic Substances.** *Naturwissenschaften* 80, 29-30, 1993.
- 32 – BUNCE, N. J. **Intoduction to the Interpretation of Eletron Spin Resonance Spectra of Organic Radicals.** *Journal of Chemical Education*. V. 64. P. 907-912. 1987
- 33 – WEIL, J. A. BOLTON, J. R. EERTZ, J. E. **Elétron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Pratical Applications.** Publication John Wiley & Sons, inc. 1994.
- 34 - NUNES, G. G. REIS, D. M. AMORIM, P. T. SÁ, E. L. MANGRICH, A. S. EVANS, D. J. HITCHCOK, G. J. L. NUNES, F. S. and SOARES, J. F. **Heterometallic alkoxides of titanium and irion: synthetic, strutural and theoretical studies.** *Journal of the Royal Chemical Society, Dalton Transaction*, submetido, 2001.
- 35 - SENESI, N. **Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemistcals.** Part I. The electron spin resonance approsch. *Analytica Chimica Acta*, 232 (1990) 51-75.1990.
- 36 - SUBRAMANIAN, J.: **Eletron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of porphyrins and Metalloporphyrins.** Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, The Netherlands. 1975.
- 37 - REX, R. W. Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids. *Nature* , 188, p. 1185-1186, 1960;
- 38 - ABDUL-HALIM, A . L., EVANS, J.C., ROWLANDS, C. C. AND THOMAS, J. H. *Geochimical et Cosmochimica Acta*. V. 45, p. 481-487. 1981.
- 39 -SILVERSTEIN, R. M. BASSLER G. C. MORRILL, T. C. **Identificação espectroscópica de Compostos Orgânicos.** Ed. Guanabara Koogan S.A. 1979
- 40 - STEVENSON, F.J.; GOH, K.M. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, p.417, 1971.
- 41 – SENESI, N. GRIFFITH, S.M. SCHNITZER, M. Binding of Fe^{+3} by humic materials. *Geochimica et Cosmochica Acta*, 41, p. 969-976. 1977.
- 42 – PICCOLO, A . ; STEVENSON, F.J. Infrared spectra of Cu^{+2} , Pb^{+2} and Ca^{+2} complexos of soil humic substances. *Geoderma*, 27, p. 195-208, 1982
- 43 – EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química.** Ed. Edgard Blucher LTDA. EUA, 296 p., 1972.
- 44 – BAES, A. U. AND BLOOM, P. R. Fulvic Acid Ultraviolet – Visible Spectra Influence of Solvent and Ph. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, V. 54, p. 1248-1253, 1990.Y
- 45 - FOKEN, U. LIEBEZEIT, G. Distinctio of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. *Marine Geology* 164, 173-181, 2000.
- 46 – MANGRICH, A. S. “**Química do Solo**” DQ/UFPR, Curitiba, PR, 2000.
- 47 – MILLER, C. E. Near – Infrared Spectroscopy of Synthetic Polyners . **Applied Spectroscopy Reviews**, V. 26, N. 4, p. 277-339 (1991)

- 48 – SUDDUTH, K. A. AND HUMMEL J. W. **Soil Organic Matter**, CEC, and Moisture Sensing with a Portable NIR Spectrophotometer, V. 36 n. 6, 1571-1582 1993.
- 49 - ADAMS, M. J. **Chemometrics in analytical spectroscopy**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Bookcraft, (1995)
- 50 - DALAL, R. C. AND HENKY R. J. Simultaneous Determination of Moisture, Organic Carbon, and Total Nitrogen by Near Infrared Reflectance Spectrophotometry. **Soil Sci. Soc. AM. J V. 50**, 1986.
- 51 – PEURAVUORI, J. PAASO, N. PIHLAJA, K. Kinetic study of the thermal by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta V. 325**, p. 181-193, 1999.
- 52 – PALACIOS-ORUETA, A. and USTIN, S. L. Multivariate Statical Classification of Soil Spectra. **Remot Sens. Environ. V. 57**, p. 108-118, 1996.
- 53 – LEONE, A. P. L. and SOMNER, S. Multivariate Analysis of Laboratory Spectra for the Assessment of Soil Development and Soil Degradation in the Southern Apennines. **Remot Sens. Environ. V. 72**, p. 346-359, 2000.
- 54 – HAMALAINEN, M. and ALBANO, CHRISTER A. Principal Variations in the Chemical Composition of Peat Predictive Peat Scales Based on Multivariate Strategies. **Journal of Chemometrics, V. 6**, p. 41-56, 1992.
- 55– www.ihssgatech.edu/soilhaja.html.
- 56 - SCHNITZER, M. and GUPTA, U.C. **Soil Science Society Am. Proc. V. 29**, P. 274–277, (1965).
- 57 – MASINI, J. C. ABATE, G. LIMA, E. C. HAHN, L. C. Nakamura, M. S. Lichtig, J. Nagatomy, H. R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. **Analytica Chimica Acta V. 364** P.223 – 233, 1998.
- 58 - LOVLEY, D.R., COASTES, J., BLUNT-HARRIS, E.L., PHILLIPS, E.J.P., Woodward, J.C., "Humic substances as electron acceptors for microbial respiration", **Nature, 382**, 445-448, 1996.
- 59 - STRAUB, K.L., BENZ, M., SCHINK, B., "Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH", **FEMS Microbiology Ecology, 34**, 181-186, 2001,
- 60 - SCOTT, D.I, MCKNIGHT, D.M., BLUNT-HARRIS, E.L., KOLESAR, S.E., LOVLEY, D.R., **Environ. Sci. Technol.**, 32, 2984-2989, 1998.
- 61 – RUSSEL J. D. AND FRASER A. R. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. Capitulo 2 Infrared Methods. Editado por M. J. Wilson, Chapman & Hall, London 1994.
- 62 - SENESI, N. GRIFFITH, S.M. SCHNITZER, M. Binding of Fe⁺³ by humic materials. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 41, p. 969-976. 1977.
- 63 - FRANCIOSA, O. SANCHEZ-CORTES, S. TUGNOLI, V. CIAVATTA, C. STTI, L. and GESSA, C. **Applied Spectroscopy. V. 50**, (9), P. 1165 – 1174, (1996).
- 64 - MANGRICH, A. S., M.A, LOBO, TANCK, C. B., WYPYCH F., TOLEDO, E. B. S., GUIMARÃES. **J. Bras. Chem. Soc. V. 11**, (2), P. 164-169, (2000).

- 65 – MARTIN – NETO, L. NASCIMENTO, O. R. TALAMONI, J. POPPI N. R. **Soil Science**. 151,(5). 1991.
- 66 – PEURAVUORI, J.; PAASO, N.; PIHLAJA, K. **Thermochimica Acta**. V. 325, P. 181-193, 1999.
- 67 – JANOS, P. and KOZLER, Thermal stability of humic acids and some of their derivatives. **J. Fuel**. V. 74 (5), P. 708-713, 1995.
- 68 - BEN - DOR, E. INBAR, Y. AND CHEN Y. The Reflectance Spectra of Organic Matter in the Visible Near Infrared and Short Wave Infrared Region (400-2500nm) during a Controlled Decomposition Process. **Remot Sens. Environ**. V. 61, p. 1-15, 1997.
- 69 – BELLAMY, L. J. The infrared spectra of complex molecules. London, Chapman and Hall, 1975