

BU

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química

BIBLIOTECA
CFM

**“EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA DE COMPOSTOS HÚMICOS
ESTUARINOS SEDIMENTARES”**

Coordenadora: Dr^a. Maria Marta de Souza Sierra
Estagiário: Marcelo Giovanela



03738959

Florianópolis, novembro de 1997

TCC
UFSC
QMC
0013
Ex.1 BSCFM

PENSAMENTO

“Fazer uma pesquisa não é fácil. Além da iniciativa e originalidade, exige do pesquisador persistência, dedicação ao trabalho, esforço contínuo e paciente, qualidades que tomam sua feição específica e são reconhecidas por cada um em si mesmo, quando alguém vivencia a sua própria experiência de pesquisador. E, no entanto, é uma das atividades mais enriquecedoras para o ser humano e, de modo geral, para a Ciência.”

Franz Victor Rudio

(trecho de seu livro “Introdução ao projeto de pesquisa científica”, Editora Vozes).

AGRADECIMENTOS

Quero expressar a minha profunda gratidão a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para a execução do presente trabalho e contribuíram para que o mesmo fosse concluído. No entanto, devido a uma participação mais direta, sou especialmente grato:

A Prof.^a Dr.^a Maria Marta de Souza Sierra, pelo apoio, amizade, confiança e orientação dada a este trabalho.

Ao Núcleo de Estudos do Mar - NEMAR, em especial ao Prof. Dr. Eduardo Juan Soriano-Sierra, pelo auxílio nas coletas das amostras de sedimento e pela disponibilidade dos laboratórios e equipamentos para a preparação das mesmas.

Aos demais professores, estagiários e amigos de curso, pelo apoio e amizade.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro.

A meus pais e familiares, pelo sempre e forte apoio nos momentos difíceis.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMO	iv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Origem e Formação do Húmus.....	1
1.2. A Importância dos Compostos Húmicos no Meio Ambiente.....	3
2. OBJETIVOS	4
3. MATERIAIS E MÉTODOS	5
3.1. Solventes e Reagentes.....	5
3.2. Resina de Troca Iônica Amberlite IRA 120.....	5
3.3. Resina Amberlite XAD-7.....	6
3.4. Instrumentação.....	7
3.5. Amostragem.....	8
3.5.1. Áreas de Estudo.....	8
3.5.2. Coleta das Amostras.....	10
3.6. Preparação das Amostras para Extração.....	10
3.6.1. Secagem e Amostragem.....	10
3.6.2. Extração de Carbonatos e Íons Metálicos.....	10
3.7. Extração e Fracionamento do Húmus.....	11
3.7.1. Purificação do Ácido Húmico.....	11
3.7.2. Purificação do Ácido Fúlvico.....	12

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1. Análise Elementar.....	12
4.2. Espectroscopia UV-Vis.....	16
4.3. Espectroscopia de Fluorescência.....	19
4.4. Espectroscopia Infravermelho.....	24
5. CONCLUSÕES	28
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
7. ANEXOS	36
7.1. Participação em colóquios, conferências, congressos, encontros e seminários.....	36
7.2. Publicações.....	37
7.3. Fotos.....	38
7.3.1. Vista Parcial do Manguezal do Rio Itacorubi.....	38
7.3..2. Vista Parcial do Manguezal do Rio Ratonés.....	39

LISTA DE TABELAS

1 - Análise elementar dos ácidos fúlvicos.....	13
2 - Análise elementar dos ácidos húmicos.....	13
3 - Dados relativos aos espectros de fluorescência e UV-Vis dos ácidos fúlvicos.....	19
4 - Dados relativos aos espectros de fluorescência e UV-Vis dos ácidos húmicos.....	19
5 - Principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos húmicos.....	27

LISTA DE FIGURAS

1 - Provável origem dos compostos húmicos e suas relações. Modificado a partir de Saar e Weber.....	1
2 - Estruturas hipotéticas de ácidos fúlvicos e húmicos provenientes de lugares diferentes.....	2
3 - Resina de troca catiônica IRA 120 fortemente ácida.....	6
4 - Localização dos pontos de amostragem no Manguezal do Rio Itacorubi.....	8
5 - Localização dos pontos de amostragem no Manguezal do Rio Rato - nes.....	9
6 - Espectros de absorção UV-Vis dos AF do Manguezal do Rio Itacorubi.....	17
7 - Espectros de absorção UV-Vis dos AF do Manguezal do Rio Rato - nes.....	17
8 - Espectros de absorção UV-Vis dos AH do Manguezal do Rio Itacorubi.....	18
9 - Espectros de absorção UV-Vis dos AH do Manguezal do Rio Rato - nes.....	18
10 - Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313$ nm) típicos dos AF do Manguezal do Rio Itacorubi.....	21
11 - Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313$ nm) típicos dos AF do Manguezal do Rio Rato nes.....	21
12 - Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313$ nm) típicos dos AH do Manguezal do Rio Itacorubi.....	22
13 - Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313$ nm) típicos dos AH do Manguezal do Rio Rato nes.....	22

14 - Espectros de infravermelho dos AF do Manguezal do Rio Itacorubi.....	24
15 - Espectros de infravermelho dos AF do Manguezal do Rio Ratonnes.....	25
16 - Espectros de infravermelho dos AH do Manguezal do Rio Itacorubi.....	25
17 - Espectros de infravermelho dos AH do Manguezal do Rio Ratonnes.....	26

RESUMO

Os **compostos húmicos (CH)**, componentes majoritários do carbono orgânico nos solos, sedimentos e águas naturais consistem de misturas complexas de polieletrólitos com uma extensa faixa de funções e elevadas massas molares. As interações físicas e químicas entre estes compostos e outros componentes naturais ou antropogênicos, no meio ambiente, podem afetar o pH e o potencial redox de solos, sedimentos e águas, bem como a concentração, a biodisponibilidade e o transporte de metais traços.

Neste trabalho, amostras de **ácidos fúlvicos (AF)** e **ácidos húmicos (AH)** provenientes de sedimentos dos Manguezais dos Rios Itacorubi e Ratonos foram extraídas e analisadas, com o objetivo de conhecer este material no que concerne suas características estruturais (CHN) e espectrais (IV, UV-Vis e Fluorescência).

Os estudos revelaram que os **CH** dos dois ecossistemas estudados apresentam, no geral, composição elementar e respostas espectrais dentro do esperado para este tipo de material. Entretanto, a avaliação detalhada de parâmetros como as razões **C/H** e **C/N** ou mesmo de determinadas propriedades óticas, mostram que os **CH** estuarinos seguem, de certa forma, um padrão molecular próprio destes ambientes. Os valores das razões entre elementos, por exemplo, não se correlacionam bem, nem com **CH** extraídos de solos, nem com **CH** predominantemente marinhos, mas estão bem mais próximos destes últimos. As possíveis razões para isto são discutidas ao longo do trabalho e podem estar ligadas à influência da matéria orgânica marinha na formação do húmus, quanto à história química relativamente recente do material coletado.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Origem e Formação do Húmus

A matéria orgânica existente nos solos, turfas e sedimentos consiste de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, que resultam da decomposição química e biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética dos microorganismos. Este material compreende os **compostos não-húmicos** (aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos graxos) e os **compostos húmicos** (ácido fúlvico, ácido húmico e humina). (Schnitzer e Khan, 1972).

Os **ácidos húmicos (AH)** são definidos operacionalmente como a fração dos compostos húmicos que não é solúvel em água em condições ácidas, mas sim em pH básico. Os **ácidos fúlvicos (AF)** são solúveis em qualquer condição de pH. A **humina (HU)** é a fração insolúvel em qualquer condição de pH. A **Figura 1**, modificada a partir de Saar e Weber (1982), mostra as relações entre os **compostos húmicos (CH)**. No esquema, o processo de decomposição inclui degradação química e biológica, além de reações de síntese.

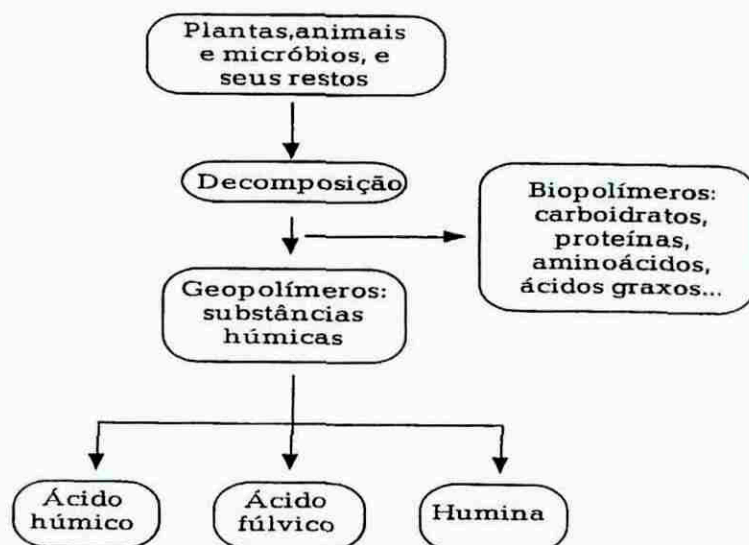


Figura 1 - Provável origem dos compostos húmicos e suas relações. Modificado a partir de Saar e Weber (1982).

A chamada teoria clássica, popularizada por Waksman (1982), preconiza que os **CH** são **ligninas** modificadas, mas a maioria dos pesquisadores atualmente, é a favor de um mecanismo que envolva **quinonas**. De certa forma, todas as possibilidades podem e devem ser consideradas como prováveis na gênese destes compostos.

No que se refere à estrutura de **CH**, alguns modelos têm sido propostos (**Figura 2**).

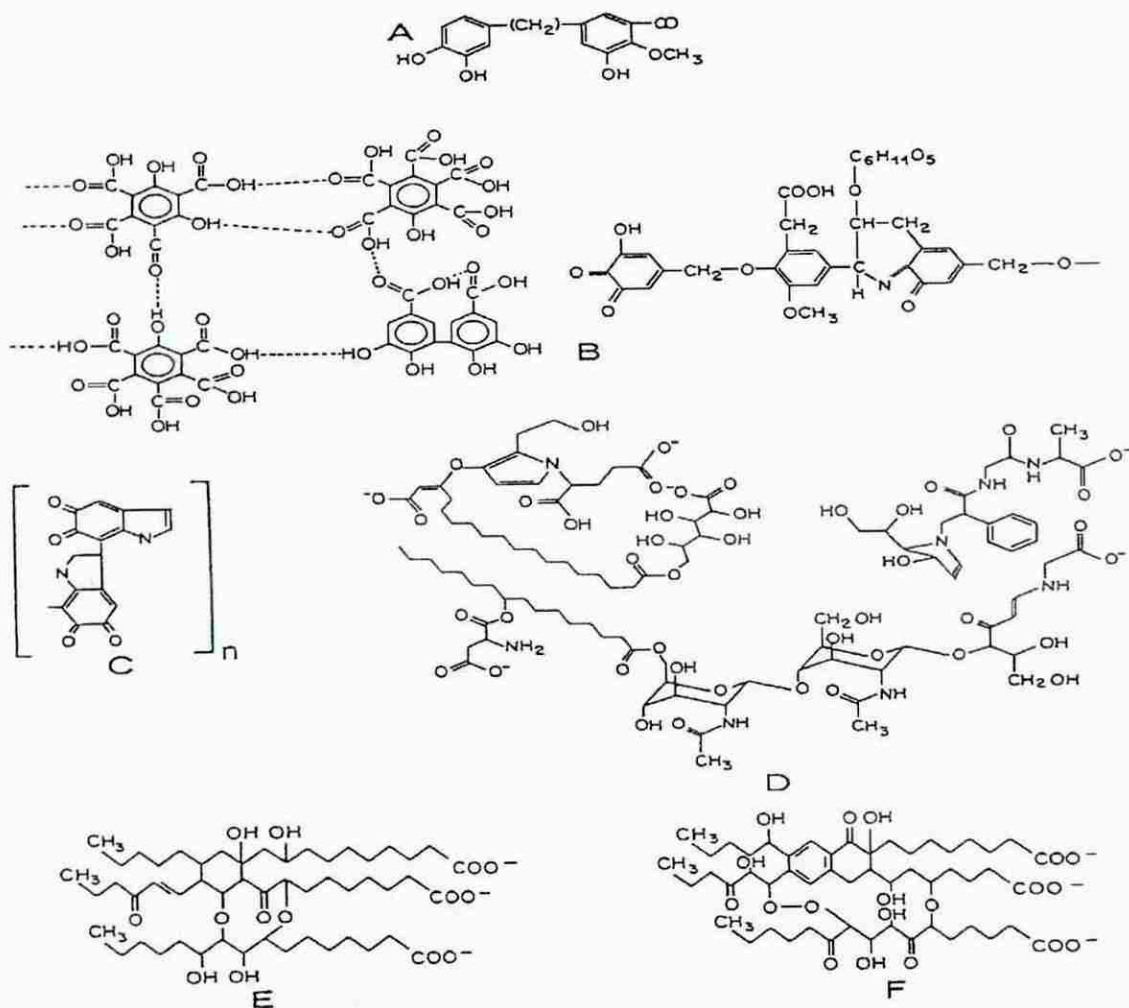


Figura 2 - Estruturas hipotéticas de ácidos fúlvicos e húmicos provenientes de lugares diferentes (Zafiriou et al., 1984). A) Lagos (Christman, 1970); B) Solos (Schnitzer e Khan, 1972); C, D, E e F) Sistemas Marinhos (Duursma, 1965; Gagosian e Stuermer, 1977; Harvey et al., 1983).

1.2. A Importância dos Compostos Húmicos no Meio Ambiente

Os **CH** desempenham um papel importante no meio ambiente devido a várias características. Eles ajudam na germinação de sementes, pois fazem aumentar a retenção de calor pelo solo, graças à sua coloração tipicamente escura; devido à sua alta capacidade de retenção de água (até vinte vezes a sua massa) eles evitam o escoamento sendo, portanto, importantes na conservação do solo contra a erosão; interagem com argilas minerais, cimentando assim partículas do solo em agregados, permitindo a troca de gases e, conseqüentemente, a permeabilidade (Senesi *et al.*, 1989; Ricca *et al.*, 1993).

A presença de grupos funcionais, particularmente carboxilas e hidroxilas fenólicas, que podem ser protonados e desprotonados segundo o pH nos diversos setores do meio ambiente, fazem com que os **CH** assumam um comportamento polieletrólítico e funcionem como agente tamponante de íons metálicos nos ambientes naturais (Saar e Weber, 1982; Samanidou *et al.*, 1991). Metais como cobre e cádmio, por exemplo, quando complexados com **CH** são menos tóxicos aos organismos do que em suas formas hidratadas (Sunda e Lewis, 1978; Wangersky, 1986; Morrison *et al.*, 1989; Bruland *et al.*, 1991; Florence *et al.*, 1992).

Em ambientes aquáticos, os **CH** podem ainda alterar a partição dos metais passíveis de complexação, seqüestrando ou liberando estes íons para o ambiente. Os **CH** podem também solubilizar formas insolúveis de alguns elementos, como o ferro (Fox, 1984).

Além da complexação com metais, tem sido mostrado que os **CH** podem interagir com poluentes orgânicos, tais como o DDT e outros. O modo de ação vai desde um aumento na solubilidade do agente tóxico, até sua completa imobilização, se o agente se liga à humina, que é insolúvel (Manahan, 1989; Kango e Quinn, 1992).

Os **CH** também desempenham um papel importante em vários setores da economia pela sua importância como fonte de energia (Shishmina, 1992). Finalmente, este material age como iniciador de numerosas reações

fotoquímicas, pela absorção da luz e formação de radicais livres e altamente reativos.

2. OBJETIVOS

Apesar de os **CH**, provenientes de solos e ambientes marinhos, terem sido amplamente estudados até o presente momento (Schnitzer e Khan, 1972; Rashid, 1985, entre outros), pouco se sabe a respeito de **compostos húmicos estuarinos**, os quais são presentemente nosso objeto de estudo.

Nos dois últimos anos procurou-se avaliar, dentre as mais variadas metodologias propostas para a extração destes compostos, uma que melhor se adaptasse às nossas condições, de modo a obter resultados que comprovassem a eficiência do método.

É dentro deste contexto que se situa este trabalho, cujos objetivos são:

a) coletar amostras de sedimento no Manguezal do Rio Itacorubi para a extração de **CH** (especificamente, **AF** e **AH**), com base na otimização da metodologia de extração e purificação estudada;

b) coletar amostras semelhantes no Manguezal do Rio Ratonés, para eventual comparação;

c) avaliar a eficiência do método através das características estruturais (CHN) e espectrais (Fluorescência, Absorção UV-Vis e Infravermelho) dos compostos obtidos.

As características dos **CH** obtidos serão então comparadas entre si e com outros similares, provenientes de outras regiões e citadas na bibliografia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Solventes e Reagentes

Os **solventes de grau P. A.**: acetonitrila, éter etílico e metanol, foram adquiridos da Carlo Erba Reagenti.

Os **reagentes de grau P. A.**: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e peróxido de hidrogênio 30% foram adquiridos da Vetec Química Fina Ltda. Ácido clorídrico e hidróxido de amônio, foram adquiridos da Carlo Erba Reagenti e bicarbonato de sódio e nitrato de prata do Grupo Química Industrial S. A.

3.2. Resina de Troca Iônica Amberlite IRA 120

Procedência: Vetec Química Fina Ltda

Tipo: Gel de polietileno fortemente ácida

As resinas de troca catiônica fortemente ácida são compostas de grupos sulfônicos ligados ao estireno copolimerizado ao divinilbenzeno (**Figura 3**). Estas resinas são úteis nos métodos de purificação pela remoção de cátions metálicos, na determinação analítica de várias misturas de solutos catiônicos, assim como na separação ou concentração de peptídeos, nucleotídeos e aminoácidos.

Efetuuou-se o tratamento da resina pelo método desenvolvido por Collins e colaboradores (1971), para remover grupos oxidantes e redutores que se formam por estocagem da mesma no laboratório.

Para 200 g de resina adicionou-se 300 mL de solução de hidróxido de potássio 2,0 mol L⁻¹. Aqueceu-se até 70°C com agitação constante, adicionou-se 5 mL de peróxido de hidrogênio 30% e manteve-se o aquecimento nesta temperatura por mais 30 minutos. Esperou-se retornar à temperatura ambiente, mantendo uma leve agitação. Removeu-se o líquido sobrenadante e a resina foi

então lavada com solução de hidróxido de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, para retirar o excesso de peróxido. A seguir, a resina foi lavada diversas vezes com água destilada.

Para converter a resina na forma ácida, lavou-se inicialmente com solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 15 minutos com agitação. Após a remoção do sobrenadante, adicionou-se solução de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e manteve-se a agitação por mais 1 hora. Lavou-se a resina várias vezes com água destilada, até teste negativo para íons Cl^- , com solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

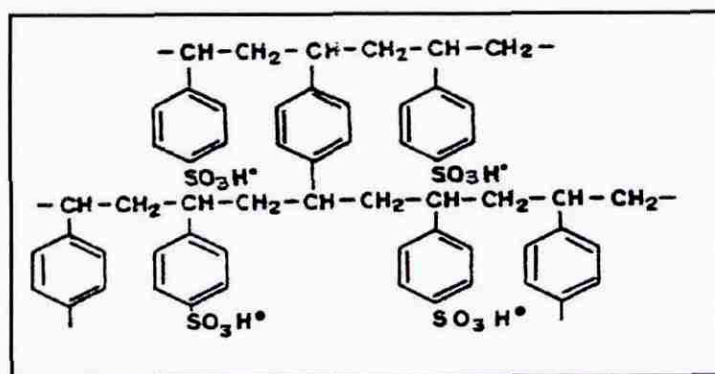


Figura 3. Resina de troca catiônica IRA 120 fortemente ácida.

3.3. Resina Amberlite XAD-7

A resina **Amberlite XAD-7**, sendo hidrofóbica, concentra a matéria orgânica presente em solução aquosa. Esta resina tem sido usada para a extração de ácidos hidrofóbicos (Lara e Thomas, 1994), com bom rendimento apreciável. A resina foi tratada segundo o método desenvolvido por Thurman e Malcolm (1981), descrito a seguir.

Lavou-se a resina várias vezes com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para eliminar parte da material que se forma por estocagem da mesma em laboratório. A seguir, a resina foi lavada seqüencialmente, por períodos de 6 horas, com **metanol**, **éter etílico**, **acetonitrila** e **metanol**, num extrator Soxhlet.

3.4. Instrumentação

As determinações de pH foram feitas em um pHmetro Tecnal modelo TEC-2 com eletrodo combinado (conector tipo BNC).

As pesagens dos sedimentos foram feitas em uma balança Precision modelo PR 1000, e as dos **AF** e **AH** em uma balança analítica Shimadzu Libror modelo AEX-200G.

A matéria orgânica foi fracionada em uma centrífuga Excelsa Baby modelo 206/2.

As soluções foram evaporadas em um rotavapor Fisatom modelo 802 e liofilizadas em um Liofilizador Edwards.

O teor de cinzas dos **CH** foi obtido mediante a calcinação do material livre de umidade (~ 30 mg), em cadinho de porcelana, a 700°C, durante 4 horas, em uma mufla Quimis modelo 318.

Os espectros UV-Vis das soluções de **AF** e de **AH** (200 mg L⁻¹ em NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹) foram registrados em um Espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8452 A.

Os espectros de emissão de fluorescência das soluções de **AF** e de **AH** (200 mg L⁻¹ em NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹) foram registrados em um Espectrofluorímetro Perkin Elmer modelo LS5, para dois comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}), 313 nm e 365 nm (de Souza Sierra *et al.*, 1994). As intensidades de fluorescência foram calibradas com relação a uma solução 1 ppm de sulfato de quinina em H₂SO₄ 0,105 mol L⁻¹. Para um λ_{exc} de 347 nm, esta solução emite um espectro entre 350 e 550 nm, cuja intensidade máxima (λ_{max} = 446 nm) corresponde, para efeitos de calibração, a 100 unidades de fluorescência (100 U. Fl.).

Os espectros de infravermelho dos **AF** e dos **AH** (~ 2 mg em pastilha de KBr) foram registrados em um Espectrofotômetro FT Perkin Elmer modelo 16 PC.

A análise elementar (CHN) dos **AF** e dos **AH** foi realizada em um Analisador Elementar CHN Perkin Elmer modelo 2400.

3.5. Amostragem

3.5.1. Áreas de Estudo

O **Manguezal do Rio Itacorubi** ($27^{\circ}35'SL$ e $48^{\circ}30'OL$) ocupa uma superfície de $1,42 \text{ km}^2$ (Soriano-Sierra, 1993), na ilha de Santa Catarina. Adjacente a Baía Norte, situa-se na área estuarina de uma bacia hidrográfica de $22,12 \text{ km}^2$ (Dutra, 1994), formada pelo rio Itacorubi e por seu afluente, o rio Sertão. **(Figura 4)**

Por estar localizado dentro do perímetro urbano da capital do Estado de Santa Catarina, este manguezal vem sofrendo forte antropização para atender as necessidades de expansão urbana da cidade (Sierra de Ledo e Soriano-Sierra, 1988), reduzindo sua área e degradando a sua estrutura, através de tensores antropogênicos diversos.

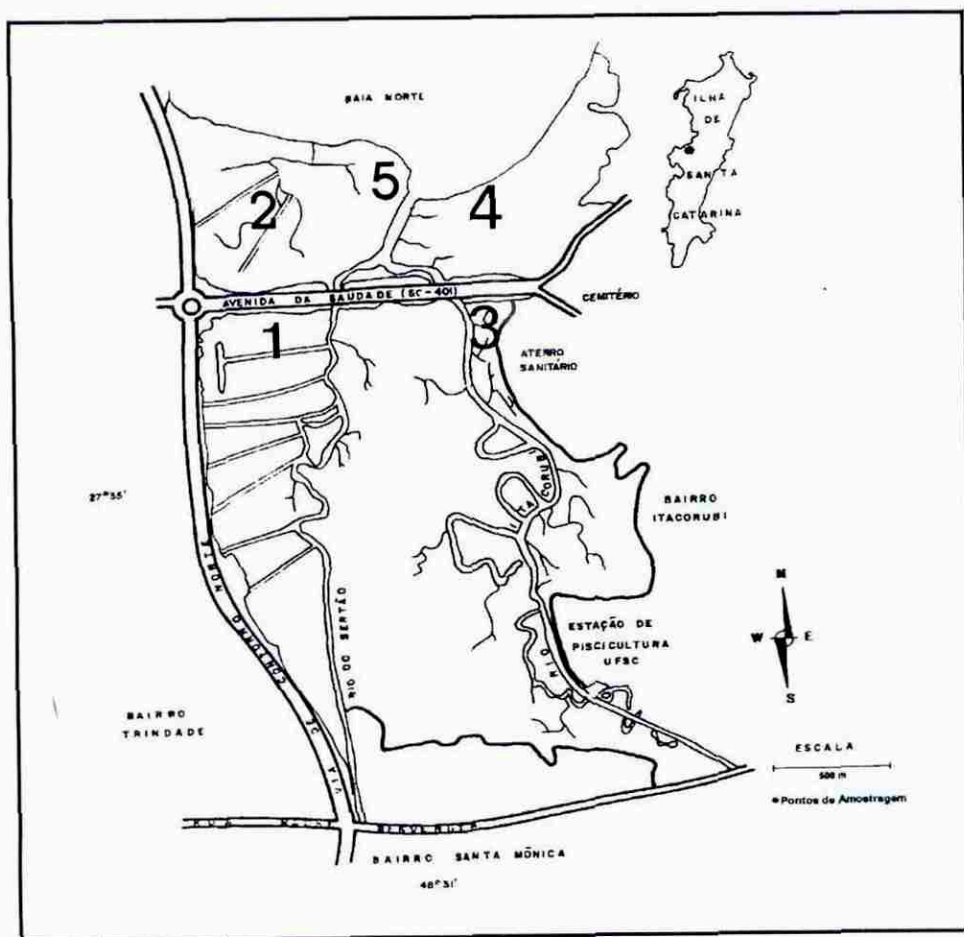


Figura 4 - Localização dos pontos de amostragem no Manguezal do Rio Itacorubi.

O **Manguezal do Rio Rato** ($27^{\circ}28'S$ e $48^{\circ}31'W$) ocupa uma área de $6,25 \text{ Km}^2$, dentro da bacia hidrográfica de mesmo nome formada entre os morros da Barra do Sambaqui, morro do Forte, morro Jurerê-Canasvieiras e a dorsal norte da ilha de Santa Catarina (**Figura 5**).

Em função de sua localização, distante de aglomerações humanas, este ecossistema apresenta suas características químicas e biológicas naturais consideravelmente preservadas. Sendo suas características geológicas e sedimentológicas semelhantes às do Manguezal do Rio Itacorubi, o Manguezal do Rio Rato pode ser considerado um "branco" para eventuais comparações.

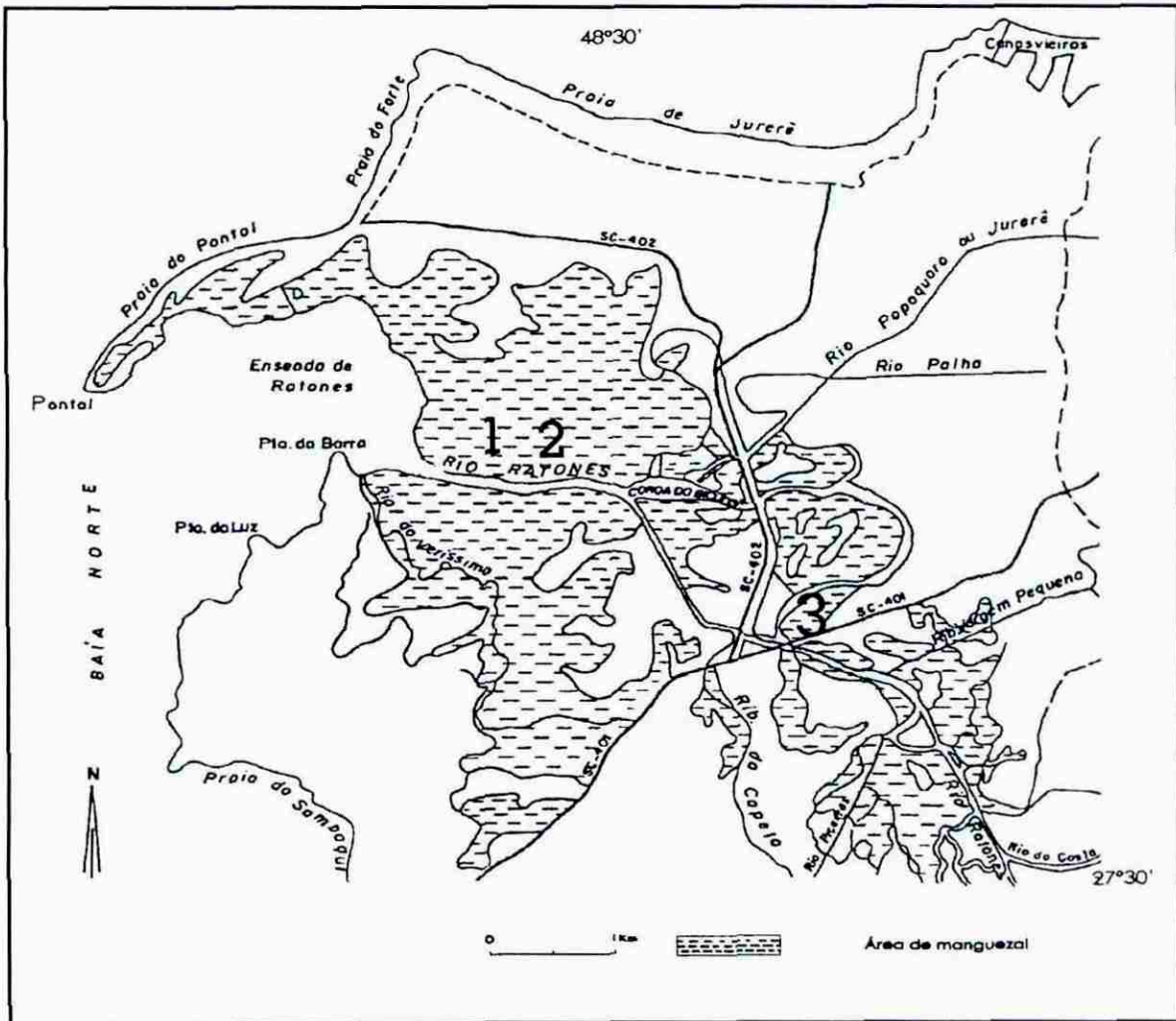


Figura 5 - Localização dos pontos de amostragem no Manguezal do Rio Rato.

3.5.2. Coleta das Amostras

As coletas, sendo cinco provenientes de estações no Manguezal do Rio Itacorubi e três provenientes de estações no Manguezal do Rio Ratoões, foram feitas nos primeiros 5 mm do substrato, com espátula de teflon.

As amostras, provenientes de solos com alto teor de matéria orgânica, foram armazenadas em sacos de polietileno para posteriormente serem processadas em nosso laboratório.

3.6. Preparação das Amostras para Extração

3.6.1. Secagem e Amostragem

As amostras foram desidratadas a 40°C em estufa, tamizadas, pulverizadas em grau de porcelana e homogeneizadas para posterior separação granulométrica.

Após a passagem em coluna vibratória Produtest, tomou-se 100 g de cada amostra de sedimento (fração $\leq 252 \mu\text{m}$) e deu-se início à etapa de extração.

3.6.2. Extração de Carbonatos e Íons Metálicos

Cada uma das amostras de 100 g foi lavada diversas vezes com solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ à temperatura ambiente, para decompor carbonatos e remover íons metálicos fracamente ligados (Calderoni e Schnitzer, 1993). O volume total da solução ácida usado para cada amostra foi de 4 L.

Após a centrifugação a 1000 rpm durante 30 minutos, removeu-se o sobrenadante ácido. Em seguida, lavou-se as amostras com água destilada.

3.7. Extração e Fracionamento do Húmus

Deu-se continuidade à extração, usando-se uma solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, na relação de um volume de sedimento para dez volumes de solução, em erlemeyers de 2 L, os quais foram mantidos sob agitação constante. A extração foi efetuada sob atmosfera de nitrogênio, para evitar oxidação (Rashid e King, 1969) e à temperatura ambiente. O sobrenadante alcalino, de coloração escura, foi separado do resíduo (sedimento) e centrifugado a 3000 rpm durante 30 minutos, para eliminar argilas. O extrato foi então acidificado a pH 2,0 com solução de ácido clorídrico $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e deixado em repouso, à temperatura ambiente, durante 24 horas. O sobrenadante foi separado do material insolúvel por sifonação e centrifugação a 3000 rpm durante 10 minutos.

3.7.1. Purificação do Ácido Húmico

O precipitado de ácido húmico foi lavado com 1 L de solução de ácido clorídrico e fluorídrico a pH 2,0, durante 18 horas com leve agitação, para degradar argilas.

Esta solução, por sua vez, foi congelada, a seguir descongelada e filtrada sob sucção para remover a mistura ácida. Repetiu-se novamente o procedimento e após o descongelamento da solução, o resíduo foi lavado com água destilada até se verificar no filtrado a ausência de íons Cl^- e F^- .

A seguir, redissolveu-se o precipitado em solução de hidróxido de amônio diluído. Esta solução foi passada várias vezes por coluna de resina de troca iônica **Amberlite IRA 120** na forma ácida, previamente purificada, para remover cátions metálicos.

O volume do extrato foi reduzido em rotavaporador, à temperatura de 40°C , congelado, liofilizado e estocado em dessecador.

3.7.2. Purificação do Ácido Fúlvico

A purificação do ácido fúlvico requer a remoção de grandes quantidades de sais (principalmente de cloretos e fluoretos de sódio), formados durante o processo de extração, além de outros metais.

O sobrenadante, proveniente da centrifugação no item 3.7., foi passado por coluna de resina **Amberlite XAD-7**, para retenção do material orgânico. A coluna foi então lavada diversas vezes com água destilada para eliminação de sais. Em seguida, foi eluída com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

A solução contendo o ácido fúlvico foi, por sua vez, passada várias vezes por coluna com resina de troca iônica **Amberlite IRA 120** na forma ácida, para remover cátions metálicos.

O volume do extrato foi reduzido em rotavaporador à temperatura de 40°C, congelado, liofilizado e estocado em dessecador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise elementar

Os **CH** são compostos essencialmente de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre, sendo carbono e oxigênio os elementos mais abundantes, seguidos de hidrogênio e nitrogênio. O conteúdo de enxofre varia desde quantidades traço até algumas unidades por cento, dependendo da origem das amostras, e o conteúdo em fósforo é geralmente muito baixo (Rashid, 1985).

As **Tabelas 1 e 2** mostram a composição elementar dos **CH** obtidos neste trabalho. Os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram medidos diretamente com o analisador e a diferença até 100%, foi atribuída ao conjunto oxigênio (maior contribuição), enxofre e fósforo. Nas mesmas tabelas

aparecem dados relativos a amostras de **AF** e **AH** referenciais (Publicação da IHSS - International Humic Substances Society, 1994) e ainda dados relativos a **CH** provenientes de sedimentos marinhos, publicados por outros autores.

Tabela 1. Análise elementar dos **AF**.

Local	Sedimento	Fração	Cinzas(%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (S+P)	C/H	C/N
Itacorubi	ITA1	AFI#1	2,6	46,5	5,8	1,8	45,9	8,01	25,83
	ITA2	AFI#2	4,9	42,3	6,0	1,9	49,8	7,05	22,26
	ITA3	AFI#3	6,8	39,6	5,5	1,8	53,1	7,20	22,00
	ITA4	AFI#4	5,9	46,6	5,2	2,5	45,7	8,96	18,64
	ITA5	AFI#5	3,4	42,0	4,7	2,7	50,6	8,94	15,56
Ratones	RAT1	AFR#1	6,1	44,0	4,8	1,9	49,3	9,17	23,16
	RAT2	AFR#2	5,9	44,2	5,1	1,6	49,1	8,67	27,62
	RAT3	AFR#3	4,6	39,7	4,6	2,0	53,7	8,63	19,85
Rio	-	SSRFA	0,8	53,6	4,3	0,7	41,4	12,46	76,57
Mar	-	AFSM	10,6	46,2	6,6	4,5	42,7	7,00	10,27

ITA1, 2, 3, 4 e 5; RAT1, 2 e 3 = diferentes pontos de coleta; AFI = Ácido Fúlvico Itacorubi; AFR = Ácido Fúlvico Ratones; SSRFA = Suwannee Stream Reference Fulvic Acid; AFSM = Ácido Fúlvico de Sedimento Marinho (Rashid, 1985).

Tabela 2. Análise elementar dos **AH**.

Local	Sedimento	Fração	Cinzas(%)	C (%)	H (%)	N (%)	O (S+P)	C/H	C/N
Itacorubi	ITA1	AHI#1	3,3	46,5	5,8	4,0	43,7	8,02	11,62
	ITA2	AHI#2	2,2	52,6	6,9	4,4	36,1	7,62	11,95
	ITA3	AHI#3	2,8	51,4	6,2	4,3	38,1	8,29	11,95
	ITA4	AHI#4	2,6	52,8	6,8	4,6	35,8	7,76	11,48
	ITA5	AHI#5	2,8	53,3	6,1	4,6	36,0	8,74	11,59
Ratones	RAT1	AHR#1	2,9	47,5	5,8	4,5	42,2	8,19	10,56
	RAT2	AHR#2	3,2	51,8	6,3	4,0	37,9	8,22	12,95
	RAT3	AHR#3	3,0	51,6	6,1	5,0	37,3	8,46	10,32
Rio	-	SSRHA	3,2	54,3	4,1	1,2	40,4	13,24	45,25
Mar	-	AHSM	5,9	52,8	6,6	5,6	35,0	8,00	9,43

ITA1, 2, 3, 4 e 5; RAT1, 2 e 3 = diferentes pontos de coleta; AHI = Ácido Húmico Itacorubi; AHR = Ácido Húmico Ratones; SSRHA = Suwannee Stream Reference Humic Acid; AHSM = Ácido Húmico de Sedimento Marinho (Rashid, 1985).

Os conteúdos individuais dos diferentes elementos nos **CH**, assim como as relações entre eles, dependem da fonte da matéria orgânica, o grau de humificação e as condições ambientais. Para solos, ambientes marinhos e águas doces, a composição elementar dos **AF** e **AH** é relativamente bem definida, mas poucos dados têm sido publicados para os estuários. Os valores aqui medidos encontram-se, em geral, dentro da faixa daqueles encontrados para **AF** (**C**: 38 a 49%; **O**: 30 a 50%; **H**: 4 a 7%; **N**: 2,5 a 5%) e **AH** (**C**: 50 a 64%; **O**: 30 a 40%; **H**: 5,5 a 7%; **N**: 4 a 6%) de diferentes origens, segundo Rashid (1985).*

As quantidades relativas de carbono, hidrogênio e nitrogênio são maiores para os **AH** do que para os **AF**, enquanto que os percentuais maiores de oxigênio são encontrados nos últimos. Estes resultados são esperados porque os **AF** são **CH** de baixo peso molecular, menos polimerizados que os **AH** e relativamente mais ricos em grupos funcionais contendo oxigênio.*

As razões atômicas entre diferentes elementos (**C/H**, **C/N**) têm sido usadas para determinar a fonte da matéria orgânica, o grau de condensação, as transformações diagenéticas e as condições ambientais nas quais os **CH** se formaram. Sedimentos marinhos, por exemplo, sendo anaeróbios ou menos aerados que solos superficiais e tendo uma fonte de matéria orgânica mais alifática e relativamente rica em nitrogênio, produzem **CH** com razões **C/H** e **C/N** mais baixas. Solos bem desenvolvidos, por outro lado, contém **CH** com altas razões **C/H** e **C/N** (Rice e MacCarthy, 1991).

Os valores das razões entre elementos, aqui medidos, não se correlacionam bem, nem com **CH** extraídos de solos, nem com aqueles predominantemente marinhos, mas estão mais próximos destes últimos, como pode ser observado nas **Tabelas 1 e 2**. As razões **C/N** e **C/H** são menores do que àquelas normalmente encontradas em solos e águas doces e maiores do que as de sedimentos marinhos indicando que o "modelo" molecular dos **compostos húmicos estuarinos** é inerente a estes ambientes, apresentando relações típicas entre os diferentes elementos.

Estes resultados são no mínimo curiosos, tanto para a primeira, como para a segunda relação. Primeiro, porque num sedimento de manguezal

supõe-se uma alta taxa de atividade microbiológica com alto consumo de nitrogênio, o que, em princípio, aumentaria os valores da razão **C/N** aproximando-os mais daqueles de **CH** provenientes de solos. Segundo, porque baixos valores da razão **C/H**, indicam uma maior alifaticidade nas estruturas, o que associado a uma baixa razão **C/N**, sugere uma predominância de matéria orgânica pouco aromatizada, como por exemplo, aquela que se encontra tipicamente nos oceanos. Detritos de plantas terrestres (predominantes no manguezal) são mais aromáticos devido à presença de lignina nas estruturas (Flaig, 1975).

Por outro lado, compostos contendo nitrogênio são poluentes típicos de ecossistemas, sujeitos à influência antropogênica. Existem indicações de que os **CH** possam adsorver amônia, uréia e outros componentes de baixo peso molecular para formar complexos estáveis e resistentes a estágios posteriores de degradação (Stepanov, 1969). Em geral, **CH** de ambientes poluídos apresentam conteúdos maiores de **N** e **S** (Kerndorff e Schnitzer, 1979; Garcia *et al.*, 1994). Estas observações, entretanto, devem ser feitas com cautela. Primeiro, porque o conteúdo em **N** dos **CH** do Manguezal do Rio Itacorubi e do Manguezal do Rio Ratoles são bastante semelhantes e, somente o primeiro é um ambiente conhecidamente poluído. Segundo, porque a diminuição da razão **C/N** para os **CH** está, aparentemente, mais ligada a uma diminuição na quantidade relativa de carbono nas estruturas, do que num aumento na quantidade de nitrogênio propriamente dita. Por exemplo, Garcia *et al.* (1994) trabalhando com amostras de **CH** extraídos de sedimentos de rios tropicais contaminados, encontraram percentuais médios de **N** de **4,9 %** para os **AF** e de **5,5 %** para os **AH**. Os valores médios aqui encontrados são de **2,1 %** para os primeiros e de **4,4 %** para os últimos sendo, portanto, mais baixos.

Uma possível interpretação pode estar relacionada com a “evolução biogeoquímica” do material estudado. Para isto, deve-se levar em consideração que as amostras foram coletadas na camada mais superficial do sedimento. Num estuário, a constante circulação das águas juntamente com as elevadas taxas de sedimentação, fazem com que o material sedimentar seja constantemente

renovado, principalmente na sua camada superficial. Assim, a matéria orgânica na superfície do sedimento pode não estar completamente humificada, o que significa que podem restar em suas estruturas químicas, fragmentos importantes do material que lhes deu origem, tais como a presença de grupamentos funcionais de moléculas orgânicas contendo **N**.

4.2. Espectroscopia UV-Vis

Espectros típicos de absorção UV-Vis de **AF** e **AH** são mostrados nas **Figuras 6, 7, 8 e 9**. Em geral, os espectros de absorção dos **CH** não mostram nenhuma banda característica que permita diferenciá-las umas das outras a não ser pela intensidade de absorção, ela mesma. Para alguns dos compostos é possível distinguir um “ombro” em torno de **280 nm**, indicativo de estruturas aromáticas com substituições no anel, tipo fenólicas (Bloom e Leenheer, 1989).

Apesar dessa falta de peculiaridades nos espectros, ao longo dos anos, vários pesquisadores estabeleceram correlações entre as propriedades óticas dos **CH** e suas características individuais, como por exemplo, no caso do quociente entre as intensidades de absorção a **465 nm** e **665 nm** (razão E_4/E_6). Este parâmetro empírico tem sido freqüentemente usado para diferenciar **CH** segundo seu grau de humificação (Kononova, 1966; Stevenson, 1982). O fato é que com o aumento da humificação, condensação e peso molecular, o valor E_4/E_6 diminui, sendo natural que os valores sejam menores para os **AH** que têm altas massas molares, do que para os **AF** que têm massas molares menores (**Tabelas 3 e 4**).

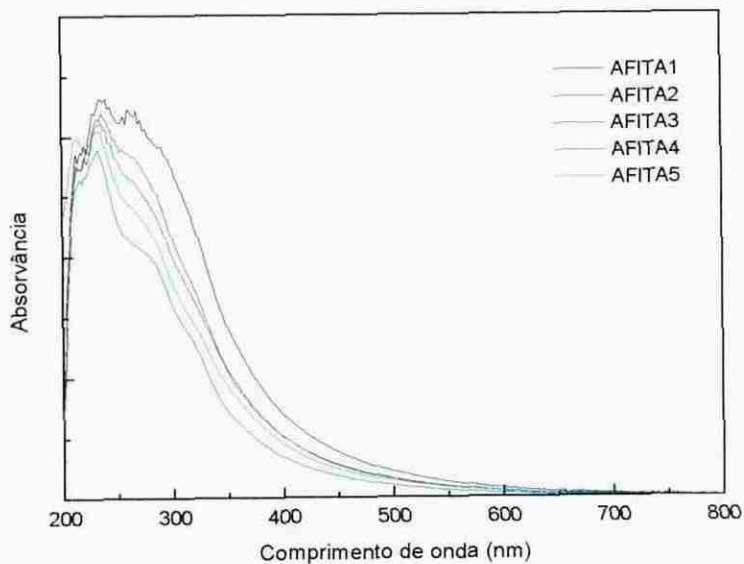


Figura 6. Espectros de absorção UV-Vis dos AF do Manguezal do Rio Itacorubi.

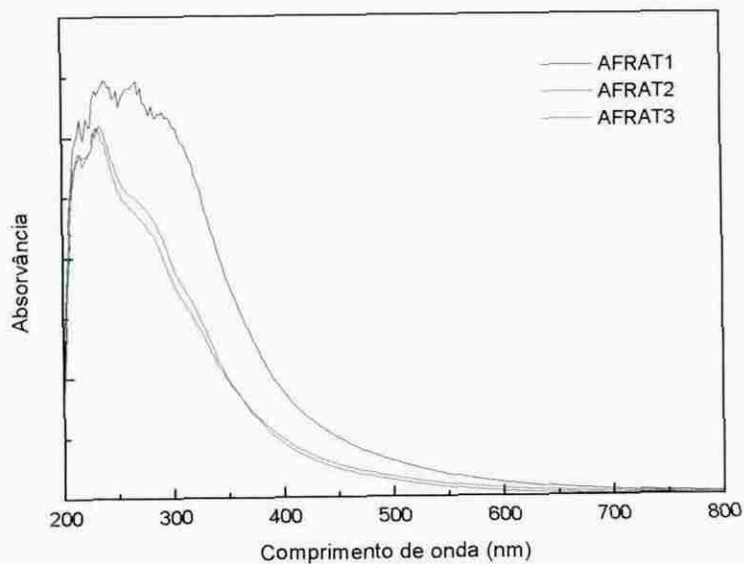


Figura 7. Espectros de absorção UV-Vis dos AF do Manguezal do Rio Ratones.

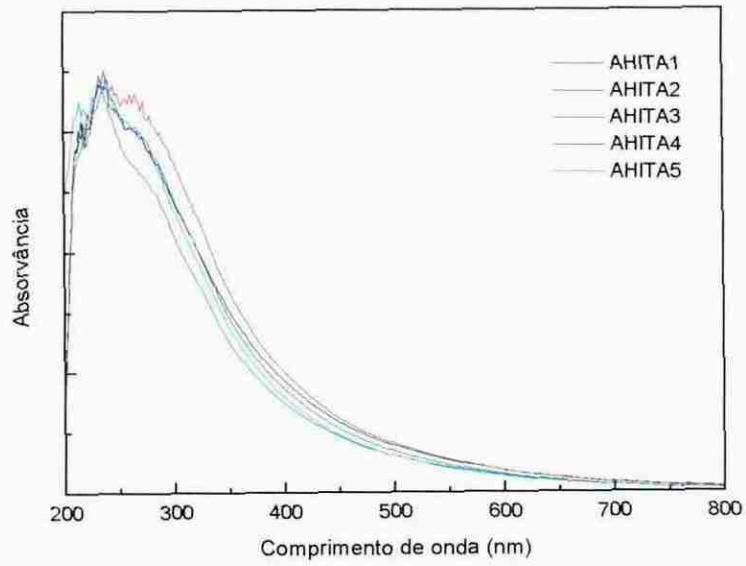


Figura 8. Espectros de absorção UV-Vis dos AH do Manguezal do Rio Itacorubi.

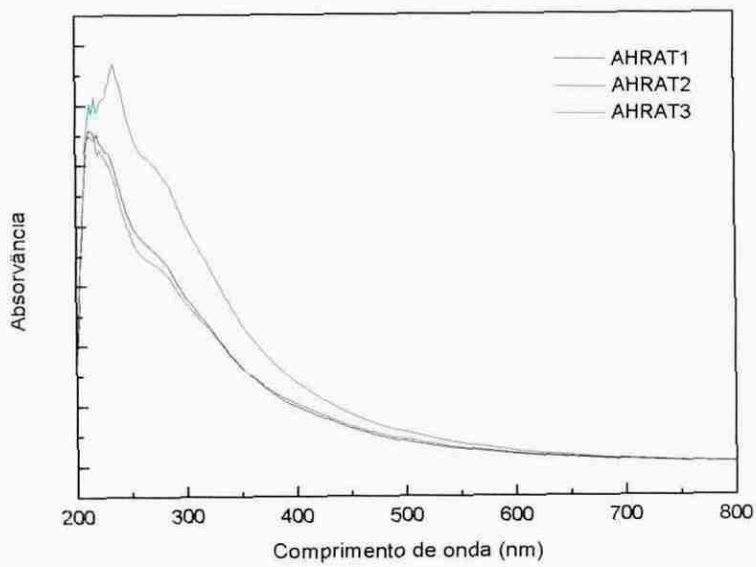


Figura 9. Espectros de absorção UV-Vis dos AH do Manguezal do Rio Ratores.

Tabela 3. Dados relativos aos espectros de fluorescência e UV-Vis dos **AF**.

<i>Local</i>	<i>Sedimento</i>	<i>Fração</i>	E_4/E_6	<i>Int. (U.FI.)</i> ($\lambda_{ex} = 365nm$)	$\lambda_{max}(nm)$ ($\lambda_{ex} = 313nm$)
Itacorubi	ITA1	AFI#1	8,9	12,08	447,0
	ITA2	AFI#2	8,7	20,57	439,0
	ITA3	AFI#3	9,4	24,59	436,0
	ITA4	AFI#4	9,8	19,18	429,0
	ITA5	AFI#5	8,0	15,96	436,0
	Água I.	Várias	6 - 10	7,2 - 28,0	415 - 427
	Água S.	Várias	nd	8,8 - 8,4	409 - 428
Ratones	RAT1	AFR#1	6,6	32,03	442,0
	RAT2	AFR#2	5,8	48,10	439,0
	RAT3	AFR#3	6,7	54,67	440,5
	Água S.	Várias	nd	26,4 - 89,6	422 - 427
Rio	-	SRFA	nd	nd	432,0

ITA1, 2, 3, 4 e 5; RAT1, 2 e 3 = diferentes pontos de coleta; AFI = Ácido Fúlvico Itacorubi; AFR = Ácido Fúlvico Ratones; Água I. = águas intersticiais; Água S. = águas sobrenadantes; nd = não determinado.

Tabela 4. Dados relativos aos espectros de fluorescência e UV-Vis dos **AH**.

<i>Local</i>	<i>Amostra</i>	<i>Fração</i>	E_4/E_6	<i>Int. (U.FI.)</i> ($\lambda_{ex} = 365nm$)	$\lambda_{max}(nm)$ ($\lambda_{ex} = 313nm$)
Itacorubi	ITA1	AHI#1	4,6	38,21	458,0
	ITA2	AHI#2	4,9	24,88	459,0
	ITA3	AHI#3	4,7	37,39	468,0
	ITA4	AHI#4	5,3	41,57	460,5
	ITA5	AHI#5	4,6	23,68	450,0
Ratones	RAT1	AHR#1	4,6	18,37	450,5
	RAT2	AHR#2	4,5	48,08	451,5
	RAT3	AHR#3	4,0	10,56	452,0

ITA1, 2, 3, 4 e 5; RAT1, 2 e 3 = diferentes pontos de coleta; AHI = Ácido Húmico Itacorubi; AHR = Ácido Húmico Ratones.

4.3. Espectroscopia de Fluorescência

A fluorescência tem-se mostrado uma ferramenta bastante promissora na caracterização da natureza e da fonte da matéria orgânica dissolvida (**MOD**) em águas naturais (Belin *et al.*, 1993; de Souza Sierra *et al.*,

1994; Coble, 1993); por isso, neste trabalho, usamos mais esta técnica para auxiliar na definição da composição e origem dos **CH** estuarinos.

Obtém-se um espectro de emissão de fluorescência por irradiação da solução problema num comprimento de onda fixo (λ_{ex}) e registro da intensidade de luz reemitida, em comprimentos de onda maiores. Em geral, os espectros de emissão de fluorescência de **CH** e de águas naturais, apresentam uma única banda cujo comprimento de onda de máxima emissão (λ_{max}) se desloca em função do λ_{ex} utilizado. Esta característica tem sido atribuída à presença de uma mistura de fluoróforos, com diferentes comprimentos de onda de emissão, os quais se superpõem num mesmo espectro.

Duas características têm sido avaliadas com relação aos espectros de fluorescência da matéria orgânica natural: a intensidade máxima de fluorescência e o λ_{max} , para um comprimento de onda de excitação determinado. Dados como estes, avaliados em conjunto, têm permitido diferenciar amostras de águas naturais, segundo a fonte do material fluorescente. Tem sido mostrado, por exemplo, que para um λ_{ex} de **313 nm** as águas marinhas emitem em comprimentos de onda mais curtos ($\lambda_{max} < 410 \text{ nm}$) de que águas doces e estuarinas (de Souza Sierra *et al.*, 1994). No que concerne os **CH**, Belin *et al.* (1993) mostraram que para um λ_{ex} de **313 nm** os ácidos fúlvicos extraídos de águas doces fluorescem com maior intensidade e em comprimentos de onda mais curtos ($\lambda_{max} \sim 437 \text{ nm}$) do que os ácidos húmicos de mesma origem ($\lambda_{max} \sim 456 \text{ nm}$).

Nas **Figuras 10, 11, 12 e 13** podem ser vistos os espectros de emissão de fluorescência das amostras de **CH** aqui estudados, enquanto que a **Tabela 3 e 4** resume os dados obtidos a partir dos espectros. Na mesma tabela são mostrados dados relativos aos espectros de água dos rios que cortam os manguezais e das águas intersticiais extraídas das amostras de sedimentos estudadas. Os espectros obtidos com um λ_{ex} de **365 nm** têm sido tradicionalmente utilizados para avaliação de aspectos quantitativos por serem praticamente idênticos para todas as amostras, independentemente da origem do material (Laane, 1981).

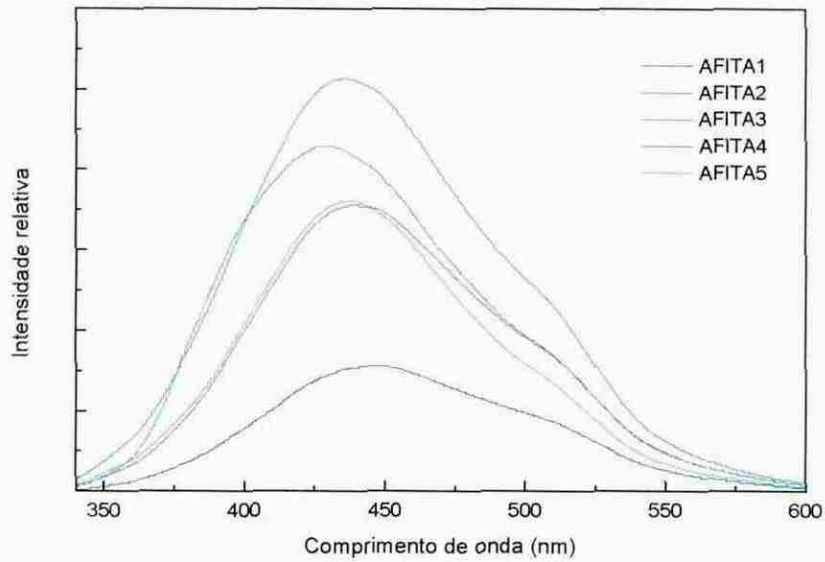


Figura 10. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313 \text{ nm}$) típicos dos AF do Manguezal do Rio Itacorubi.

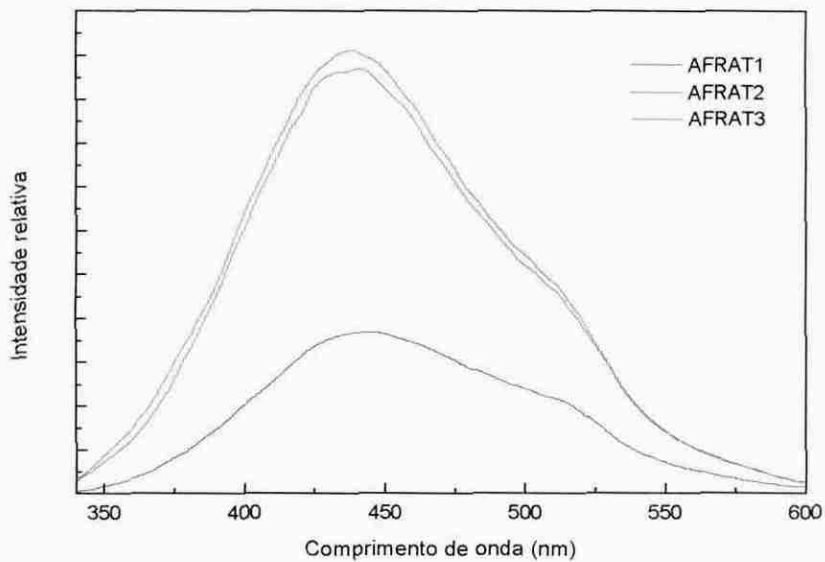


Figura 11. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313 \text{ nm}$) típicos dos AF do Manguezal do Rio Ratoes.

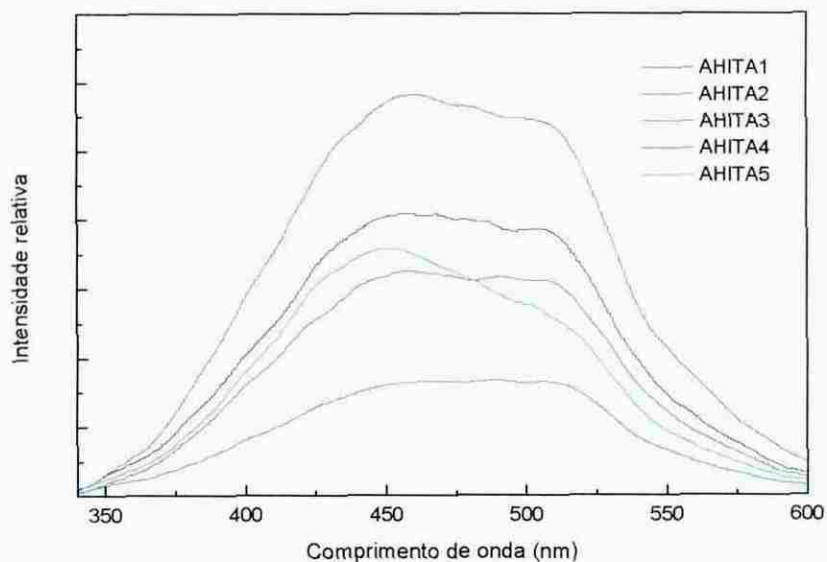


Figura 12. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313$ nm) típicos dos AH do Manguezal do Rio Itacorubi.

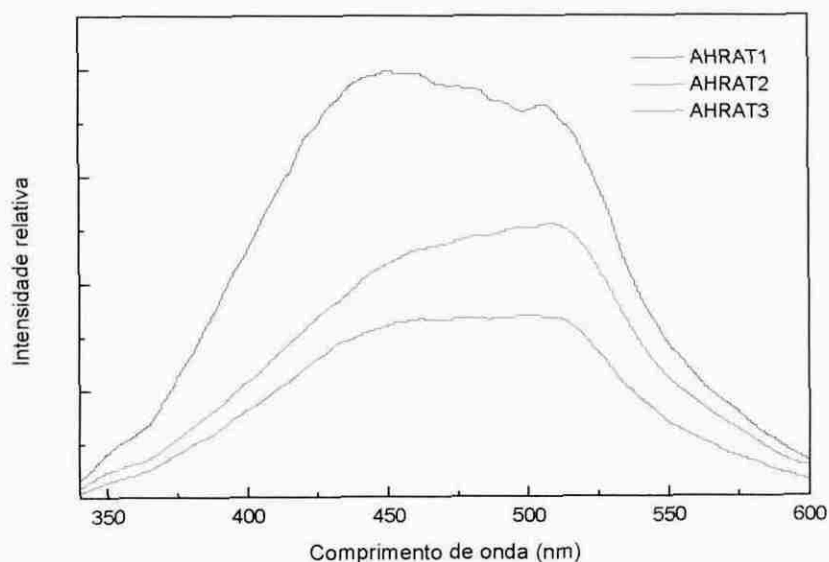


Figura 13. Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 313$ nm) típicos dos AH do Manguezal do Rio Ratoles.

Analisando as Figuras 10, 11, 12 e 13, assim como as Tabela 3 e 4, pode-se observar que os AF emitem em comprimentos de onda mais curtos

que os **AH**. Estas diferenças estão provavelmente ligadas a um maior grau de condensação e peso molecular dos **AH**, com relação aos **AF**, resultado este, aliás, confirmado pelos valores das razões E_4/E_6 do espectro **UV-Vis**.

Um aspecto interessante a ser abordado com relação aos dados de fluorescência, é o fato de os **CH**, em geral, emitirem fluorescência em comprimentos de onda maiores do que os das águas intersticiais correspondentes. Considerando-se que os ácidos fúlvicos constituem a maior parte da matéria fluorescente dissolvida (em águas doces naturais, por exemplo, eles contribuem com cerca de **60%** da fluorescência, segundo Belin *et al.*, 1993), era de se esperar que os λ_{max} fossem semelhantes entre os **AF** e os espectros das águas intersticiais adjacentes. As razões para que isto não ocorra não são claras. Uma possibilidade é que nas amostras de água, os **AF**, apesar de terem maior poder fluorescente, tenham sua fluorescência mascarada por outros compostos relativamente mais solúveis e que emitam em comprimentos de onda mais curtos, produzindo assim, um espectro final cujo comprimento de onda fica deslocado para o azul.

Num estudo recente, Belin *et al.* (1993) mostraram que além dos **AF** e **AH**, outros compostos tais como os ácidos hidrofílicos (açúcares, aminoácidos, ácidos graxos e carboxílicos) e outras substâncias de pesos moleculares ainda menores, podem interferir no sinal de fluorescência das águas naturais. Os ácidos hidrofílicos, por exemplo, emitem fluorescência com máximos em torno de **426 nm** para um λ_{ex} de **313 nm** e podem contribuir com cerca de **35%**, da fluorescência das águas. Compostos menores, com λ_{max} ainda mais curtos (**~ 407 nm**) também estão presentes nas águas e são, efetivamente, mais solúveis que os **AF**. Estes compostos, devido as suas características hidrofílicas, não são ou são pouco retidos pela resina **Amberlite XAD-7**, não estando assim presentes nas soluções de **AF**, após a extração.

No caso das águas sobrenadantes, por outro lado, os λ_{max} variam porque estas águas foram coletadas em diferentes salinidades sendo que, aquelas que emitem em comprimentos de onda mais curtos, têm influência maior da matéria orgânica marinha do que as outras (de Souza Sierra *et al.*, 1996).

4.4. Espectroscopia Infravermelho

As Figuras 14, 15, 16 e 17 mostram os espectros de absorção no infravermelho das amostras de **AF** e **AH**, respectivamente. Estes espectros são típicos daqueles encontrados para **CH** de diferentes origens, sendo que as principais bandas e suas características são descritas na Tabela 5.

Um aspecto interessante nas Figuras 14, 15, 16 e 17 diz respeito às bandas que ocorrem na região **1722 - 1640 cm⁻¹**. A primeira banda (**1722 - 1718 cm⁻¹**) atribui-se às vibrações dos grupos carbonila (**C=O**), enquanto que para a segunda (**1640 - 1655 cm⁻¹**) podem contribuir grupos como amidas (**banda amida I**), quinonas, carboxilas conjugadas ou aromáticas (Bufo *et al.*, 1994). Em geral, estas duas bandas se superpõem, nos espectros de compostos da mesma família, mas é evidente que ocorre uma inversão quando se muda de **AF** para **AH**. No primeiro caso, para os ácidos fúlvicos, a banda predominante é a de maior frequência ($\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$), e pode ser atribuída ao estiramento da carbonila de ácidos (principalmente), aldeídos ou cetonas. No segundo caso, para os ácidos húmicos, é a banda em torno de **1645 cm⁻¹** que se sobressai. Este efeito é observado tanto para os **CH** do Manguezal do Rio Itacorubi como para aqueles do Manguezal do Rio Ratonés.

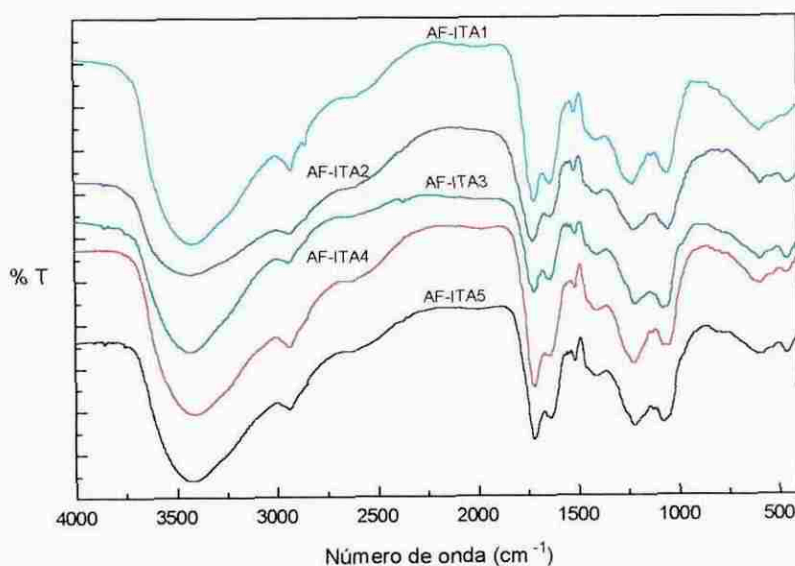


Figura 14. Espectros de infravermelho dos AF do Manguezal do Rio Itacorubi.

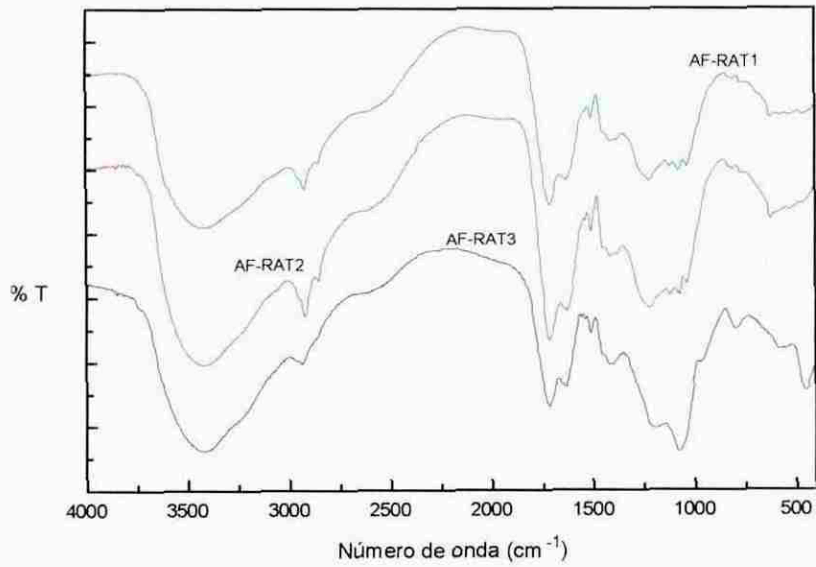


Figura 15. Espectros de infravermelho dos AF do Manguezal do Rio Ratonés.

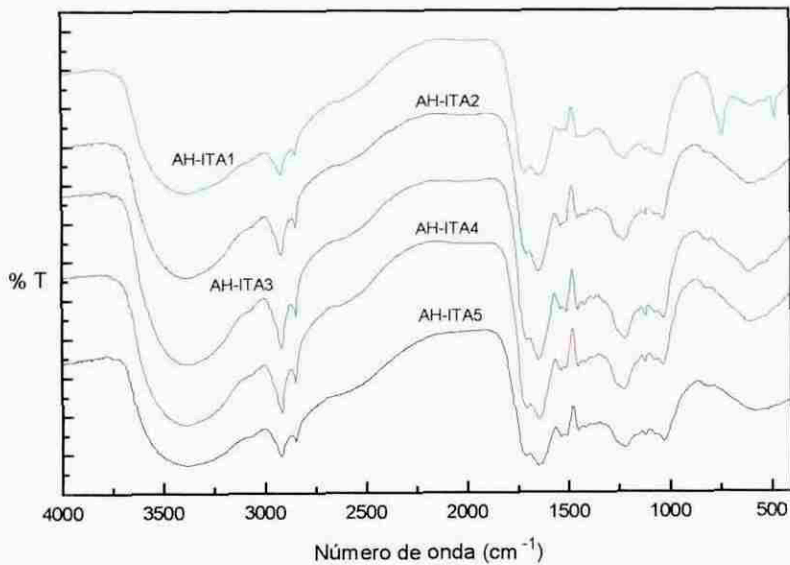


Figura 16. Espectros de infravermelho dos AH do Manguezal do Rio Itacorubi.

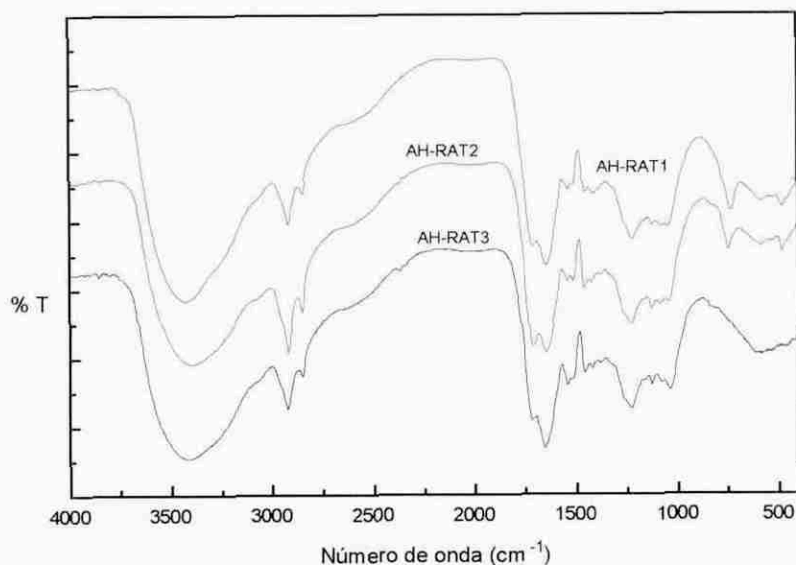


Figura 17. Espectros de infravermelho dos AH do Manguezal do Rio Ratonés.

Estas diferenças podem estar associadas a duas peculiaridades nas estruturas químicas do material. Primeiro, é praticamente de consenso entre os estudiosos das características ácido-base dos **CH** que, independentemente da origem ou fonte do material, os **AF** contém um número maior de grupos funcionais carboxílicos (**COOH**), por estrutura, o que, aliás, os torna a fração mais solúvel em água. Segundo, através da avaliação da relação **C/N** para os **CH** (Tabelas 1 e 2), observa-se que os valores são menores para os **AH** do que para os **AF**, indicando uma incidência relativamente maior de grupamentos contendo nitrogênio, tais como amidas, aminas ou mesmo aminoácidos, nas estruturas dos primeiros.

Estas são as diferenças mais marcantes entre as duas famílias de compostos, no que concerne as emissões no infravermelho. Mesmo que, numa análise mais detalhada, as características espectrais mostrem uma maior incidência de estruturas aromáticas nos **AH** do que nos **AF**, como no caso das bandas nº 4 e nº 6 (Tabela 5), as diferenças são muito sutis para serem levadas em consideração. De fato, uma maior aromaticidade dos **AH**, justificaria os deslocamentos espectrais provocados por efeitos de conjugação de duplas

ligações, nos espectros de fluorescência, ou os valores menores das razões E_4/E_6 (Tabelas 3 e 4). Por outro lado, os valores da relação C/H (Tabelas 1 e 2), indicadores de relativa saturação nas estruturas, são muito semelhantes entre as duas famílias de compostos, inclusive, no caso dos CH padrão Suwannee River.

Tabela 5. Principais bandas de absorção no infravermelho dos CH.

Banda	ν (cm ⁻¹)	Atribuição	AF (Tipo de banda)	AH (Tipo de banda)
1	3420 - 3380	Estiramento O-H de fenol ou álcool ou N-H	Larga e intensa	Idem, mais evidente
2	3000 - 2920	Estiramento de C-H alifático (CH ₂ e CH ₃)	Estreita com fraca intensidade	Dupla, estreita e bem evidente
3	1730 - 1720	Estiramento C=O de COOH, cetonas ou aldeídos alif.	Intensa e estreita	Idem, menos evidente
4	1650 - 1630	Estir. assim. COO ⁻ ou N-H em amidas (amida I), C=C arom., C=O em CHO ou quinonas ou em conjugação com duplas ligações	Pequena e estreita	Intensa e estreita, bastante evidente
5	1560 - 1540	Deform. angular NH (amida II)	Inexistente	Fraca Intensidade
6	1225 - 1175	Vibração de C=O em arom. ou deformação de CH ₂ em carboxilas alquílicas	Larga com intensidade média	Idem, mais evidente
7	1100 - 1060	Estiramento de C-O de polissacarídeos ou vibr. Si-O (impurezas)	Larga, de intensidade pequena ou média	Idem
8	600 - 400	Vibração de C-C alifático	Larga, pouco intensa	Idem, mais evidente

De qualquer forma, somente com estes dados não seria possível identificar os cromóforos responsáveis pelas características espectrais dos CH. Isto, aliás, poderá nunca ser esclarecido. Os CH são moléculas complexas que resultam de uma sucessão de estruturas químicas ligadas entre si de maneira aleatória. O centro aromático pode ser formado de fenóis, polifenóis e outros compostos aromáticos e poliaromáticos. As cadeias laterais podem conter grupos de carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos e/ou produtos de sua transformação bioquímica (Schnitzer e Khan, 1972; Rashid, 1985). Em função da origem do

material, a presença ou ausência e a proporção relativa entre estas estruturas são diferentes de uma molécula para a outra. Assim, no que concerne aos dados que dispomos, somente uma estrutura rica em anéis aromáticos intercalados por cadeias alifáticas saturadas poderia explicar estes resultados, para os **AH**.

5. CONCLUSÕES

A análise elementar dos **CH** dos Manguezais dos Rios Itacorubi e Ratonos mostrou que este material tem características próprias e diferentes daqueles de compostos provenientes de solos e sedimentos marinhos, sendo mais próximos destes últimos. O conjunto geral de dados leva igualmente a crer que os **CH** estudados constituem um material recente (geoquimicamente falando) e relativamente pouco humificado. Isto se deve provavelmente à circulação e elevada taxa de sedimentação no estuário.

Dentro do Manguezal do Rio Itacorubi, os **CH** comportam-se, no geral, como se proviessem de uma mesma fonte, ou seja, os sinais apresentados pelos métodos de análise utilizados, são muito semelhantes entre as amostras estudadas. Isto acontece mesmo em pontos de coleta reconhecidamente poluídos por dejetos orgânicos, como é o caso da **estação 3**. Assim, o fato deste Manguezal ser um estuário reconhecidamente poluído e alterado antropogenicamente, parece influir pouco nas características químicas detectáveis pelas metodologias aqui aplicadas. O que se pôde constatar, pelo contrário, é que os sinais químicos e espectroscópicos emitidos pelos compostos do Manguezal do Rio Itacorubi, são bastante semelhantes àqueles dos **CH** do Manguezal do Rio Ratonos, um ambiente natural. Isto leva a crer que as diferenças observadas entre **CH** de diferentes origens, estaria ligada não somente à fonte do material de origem, como também e de forma significativa, ao metabolismo das bactérias responsáveis pela formação do húmus, assim como às características físico-químicas e geológicas do meio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Belin, C., Quéllec, C., Lamotte, M., Ewald, M. and Simon, Ph., 1993. Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water. Application to fractions obtained by tangential ultrafiltration and XAD resin isolation. *Environm. Technol.*, **14**: 1131-1144.
- Bufo, S. A., Latrofa, A., Brunetti, G., 1994. Infrared and nuclear resonance spectra of soil organic matter fractions extracted through eletro-ultrafiltration. In "Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health", N. Senesi, T. M. Miano (Eds), Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1992, 1368pp.
- Bloom, P.R. e Leenheer, J.A., 1989. Vibrational, Electronic, and High-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In "Humic Substances: In search of Structure", M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm and R.S. Swift (Eds), J. Wiley & Sons, New York, 1989, 764pp.
- Bruland, K. W., Donat, J. R. e Hutchins, D. A., 1991. Interactive influence of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnol. Oceanogr.*, **36**: 1555-1577.
- Calderoni, G., Schnitzer, M., 1993. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 2045.

- Christman, R. F., 1970. Dans "Symposium on Organic Matter in Natural Waters", Institute of Marine Sciences, University of Alaska, Occidental Publishers, **1**: 181-198.
- Coble, P. G., Schultz, C.A., Mopper, 1993. Fluorescence contouring analysis of DOC Intercalibration Experiment samples: a comparison of techniques. *Mar. Chem.*, **41**: 173-178.
- Collins, C. H., Collins, K. E., Ackerhalt, R. E., 1971 *J. of Rad. Chem.*, **8**: 263.
- Dutra, S. J., 1994. Aspectos morfométricos e da utilização humana da bacia do Córrego Grande, Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil. *II Semana da Pesquisa da UFSC*, p. 244.
- Duursma, E. K., 1965. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea. *Neth. J. Sea. Res.*, **1**: 1-147.
- Flaig, W., Heutelspacher, H. e Rietz, E., 1975. Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substances. In: Gieseking, J. E. *Soil Components*. New York, Springer-Verlag, **1**: 1-211.
- Florence, T. M., Powel, H. K. J., Stauber, J. L. e Town, R. M., 1992. Toxicity of lipid-soluble copper (II) complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium*: amelioration by humic substances. *Wat. Res.*, **26**: 1187-1193.

Fox, L. E., 1984. The relationship between dissolved humic acids and soluble iron in estuarines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 879.

Gagosian, R. B., Stuermer, D. H., 1977. The cycling of biogenic compounds and their diagenetically transformed products in seawater. *Mar. Chem.*, **5**: 605-632.

Garcia, R., Mogollón, J.L., López, L., Rojas, A. and Bifano, C., 1994. Humic and fulvic acid characterization in sediments from a contaminated tropical river. *Chem. Geol.*, **118**: 271-287.

Harvey, G. R., Boran, D. A., Chesal, L. A. e Tokar, J. M., 1993. The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.*, **12**: 119-132.

Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health: Proceedings of the 6th International Meeting of the International Humic Substances Society, Monopoli (Bari), Italy, September 20-25, 1992, N. Senesi, T. M. Miano, 1368pp.

Kango, R. A. e Quinn, J. G., 1992. A combined Reverse-Phase and Purge and Trap Chromatographic Method to Study the Interaction of Volatile Organic Compounds with Dissolved Humic Acid in Aqueous Solutions. *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 163-165.

Kerndorff, H. & Schnitzer, M., 1979. Humic and Fulvic acid as indicators of soil and water pollution. *Water, Air and Soil Pollution*, **12**: 319-329.

Kononova, M. M., 1966. Soil Organic Matter, Oxford, Pergamon Press, p.75-156.

Laane, R.W.P.M., 1981. Conservative behaviour of dissolved organic carbon in the Ems-dollart estuary and the Western Wadden-Sea. *Neth. J. Sea Res.*, **14**: 192-199.

Lara, R. J.; Thomas, D. N., 1994. Isolation of marine dissolved organic matter: evaluation of sequential combinations of XAD resins 2,4 and 7. *Anal. Chem.*, **66**: 2417-2419.

Manahan, S. E., 1989. Interactions of Hazardous-Waste Chemicals with Humic Substances. In: I. H. Suffet and P. MacCarthy (Eds) *Aquatic Humic Substances. Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. ACS, Washington, pp. 83-92.

Morrison, G. M. P.; Batley, G. E. e Florence, T. M., 1989. Metal speciation and toxicity. *Chem. Br.*, **25**: 791-794.

Rashid, M. A., King, L. H., 1969. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**: 193.

Rashid, M.A., 1985. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, Springer Verlag, New York, 300p.

Ricca, G., Frederico, L., Astori, C., Gallo, R., 1993. *Geoderma*, **57**: 263.

- Rice, J.A. e MacCarthy, P., 1991. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, **17**: 635-648.
- Saar, R. A. e Weber, J. H., 1982. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **16**: 866-872.
- Samanidou, V.; Papadoyannis, I. e Vasilikiotis, G., 1991. Mobilization of heavy metals from river sediments of Northern Greece, by humic substances. *J. Environ. Sci. Health*, **A26**: 1055-1068.
- Schnitzer, M., 1972. Chemical, Spectroscopy and Thermal Methods for the Classification and Characterization of Humic Substances. In: Proc. Intern. Meetings on Humic Substances, Pudoc, Wageningen, p.293-310.
- Senesi, N.; Miano, T. M.; Provenzano, M. R. e Brunetti, G., 1989. Spectroscopy and Compositional Comparative Characterization of I.H.S.S. Reference and Standard Fulvic and Humic Acids of Various Origin. *Sci. Total Environ.*, **81/82**: 143-156.
- Shishmina, L. V.; Chukhavera, N. V.; Smol'yaninov, S. I., 1992. *Eurasian Soil Science*, **24**: 109.
- Sierra de Ledo, B. , Soriano-Sierra, E. J., 1988. Contribución para el manejo integrado de sistemas estuarinos y sus recursos en la Isla de Santa Catarina, SC, Brasil. *Inf.. UNESCO/ROSTLAC*, **47**: 96-100

- Soriano-Sierra, E.J., 1993. Caracterização ecológica dos biotopos e sua ocupação pelas comunidades vegetais no Manguezal de Itacorubi (Ilha de Santa Catarina, SC, Brasil). Trab. Conc. Publ. Prof. Adjunto UFSC. 124pp.
- de Souza Sierra, M. M.; Donard, O. F. X.; Belin, C.; Lamotte, M.; Ewald, M., 1994. Fluorescence Spectroscopy of Coastal and Marine Waters. *Mar. Chem.*, **47**: 127-144.
- de Souza Sierra, M.M., Donard, O.F.X., Belin, C. e Giovanela, M., 1996. A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. *Química Nova*, **19**: 294-301.
- Stepanov, V.V., 1969. Reaction of humic substances with some nitrogen-containing compounds. *Soviet Soil Science*, **1**: 167-173.
- Stevenson, F.J., *Humus Chemistry, Genesis, Composition and Reactions*, 1982. Wiley, New York.
- Sunda, G. W. e Lewis, J. A. M., 1978. Effect of complexation by natural organic ligantes on the toxicity of copper to a unicelular alga, *Monochrysis lutheri*. *Limnol. Oceanogr.*, **23**: 870-876.
- Thurman, E. M.; Malcolm, R. L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances, *Am. Chem. Soc.*, **4**: 463-466.

Waksman, S. A. "Humus", Baltimore, Williams and Wilkins, 1982. Apud Stevenson, F. J., *Humus Chemistry*, New York, John Wiley and Sons, p.198.

Wangersky, P. J., 1986. Biological control of trace metal residence time and speciation: a review and synthesis. *Mar. Chem.*, **18**: 269-297.

Zafiriou, O. C., 1984. Atmospheric, oceanic and interfacial photochemistry as factors influencing air-sea exchange fluxes and process. Présenté au NATO-ASI. "The role of air-sea exchange in Geochemical Cycling", Bambannes, France, 16-27 septembre.

7. ANEXOS

7.1. PARTICIPAÇÃO EM COLÓQUIOS, CONFERÊNCIAS, CONGRESSOS, ENCONTROS E SEMINÁRIOS

1995 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Estudo comparativo entre as características físico-químicas dos compostos húmicos extraídos de um ecossistema fortemente impactado (Manguezal de Itacorubi) e de um ecossistema ecologicamente preservado (Manguezal de Ratoles).**, V Seminário Catarinense de Iniciação Científica, Campus Universitário, Florianópolis, SC.

1995 de Souza Sierra, M. M.; Szpoganicz, B.; Arend, K.; Giovanela, M. **Influence of environmental parameters on spectral and potentiometric properties of estuarine fulvic acids.**, Regional Conference on Global Change, São Paulo, SP.

1995 Szpoganicz, B.; de Souza Sierra, M. M.; Arend, K.; Giovanela, M. **Determinação dos valores das constantes de protonação referentes a ácidos fúlvicos e húmicos sedimentares, por titulação potenciométrica.**, XXXV Congresso Brasileiro de Química, Salvador, BA.

1996 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Caracterização espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de sedimentos estuarinos.**, VI Seminário Catarinense de Iniciação Científica, Campus Universitário, Florianópolis, SC.

1996 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Características estruturais e espectroscópicas da matéria orgânica de sedimentos estuarinos da Ilha de Santa Catarina.**, IV Encontro de Química da Região Sul, Blumenau, SC.

1997 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Descrição química dos ácidos fúlvicos e húmicos extraídos de sedimentos estuarinos da Ilha de Santa Catarina.**, Colóquio Franco-Brasileiro, Florianópolis, SC.

1997 Giovanela, M.; Arend, K.; de Souza Sierra, M. M.; Szpoganicz, B. **Determinação potenciométrica das constantes de equilíbrio e acidez de ácidos fúlvicos extraídos do Manguezal de Itacorubi da Ilha de Santa Catarina.**, XXXVI Congresso Brasileiro de Química, Natal, RN.

1997 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Descrição química dos compostos húmicos extraídos de sedimentos estuarinos da Ilha de Santa Catarina.**, V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre, RS.

1997 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M.; Soriano-Sierra, E. **Fluorescência de compostos húmicos extraídos de águas intersticiais e sedimentos estuarinos.**, X Semana da Oceanografia, Itajaí, SC.

1997 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Análise elementar e espectroscópica dos compostos húmicos extraídos de sedimentos de manguezais.**, II Encontro Brasileiro Sobre Substâncias Húmicas, São Carlos, SP.

1997 Giovanela, M.; de Souza Sierra, M. M. **Propriedades de fluorescência de compostos húmicos estuarinos aquáticos e sedimentares.**, II Encontro Brasileiro Sobre Substâncias Húmicas, São Carlos, SP.

7.2 PUBLICAÇÕES

1996 de Souza Sierra, M. M.; Giovanela, M.; Donard, O.F. X.; Belin, C. **A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas.** Química Nova, **19**: 294-301.

1997 de Souza Sierra, M. M.; Giovanela, M.; Arend, K.; Szpoganicz, B.; Vieira, S. M. **Aspectos estruturais e físico-químicos dos compostos húmicos de um manguezal severamente perturbado.** Aquitaine Ocean, Bordeaux, France, **3**: 251-263.

1997 de Souza Sierra, M. M.; Giovanela, M.; Vieira, S. M. (no prelo). ***Composição elementar e propriedades espectroscópicas de compostos húmicos do Manguezal de Itacorubi, Ilha de Santa Catarina.*** In: Soriano-Sierra, E. J. e B. Sierra de Ledo (Eds.). *Ecologia e gerenciamento do Manguezal de Itacorubi.* NEMAR/CCB/UFSC. Florianópolis, Brasil.

1997 de Souza Sierra, M. M.; Giovanela, M.; Soriano-Sierra, E. J. (submitted). ***Fluorescence properties of well characterized sedimentary estuarine humic compounds and surrounding porewaters.***

7.3. FOTOS

7.3.1. VISTA PARCIAL DO MANGUEZAL DO RIO ITACORUBI



7.3.2. VISTA PARCIAL DO MANGUEZAL DO RIO RATONES

