

Frações da matéria orgânica e propriedades redox de substâncias húmicas em sedimentos de oceanos profundos

Marihus Altoé Baldotto¹ (PQ)*, Marcos Sarmet M. de B. Salomão² (PQ), Ary Carlos X. Velloso² (PQ), Plínio Barbosa de Camargo³ (PQ), Arizoli A. Rosa Gobo² (PQ), Carlos Eduardo Rezende² (PQ)

¹Universidade Federal de Viçosa. Rodovia LMG 818, km 6. Florestal-MG. CEP: 35690-000

²Universidade Estadual do Norte Fluminense. Av. Alberto Lamego, s/n. Campos dos Goytacazes-RJ. CEP 28013-602

³Universidade de São Paulo. Av. Centenário 303. Piracicaba-SP. CEP 13416-000

* E-mail: marihus@ufv.br

Palavras Chave: titulações redox, potencial do eletrodo, capacidade de oxidação, humificação, estoques de carbono.

Introdução

O fracionamento químico da matéria orgânica (MO) e as titulações redox das substâncias húmicas, vêm sendo usados na avaliação da sua estabilidade e reatividade em adubos orgânicos, solos e sedimentos. Fracionar o carbono orgânico fornece, entre outras, informações sobre o seu grau de aromaticidade e hidrofobicidade, indicadores de estabilidade e balanço dos estoques de carbono em um sistema natural. As titulações potenciométricas das substâncias húmicas isoladas após o fracionamento possibilitam a determinação do potencial formal padrão do eletrodo ($E_{H^0}^F$) e da capacidade de oxidação (COx), fatores intensidade e capacidade da atividade de elétrons, respectivamente, análogos ao pH e a capacidade de neutralização ácida para o caso de prótons.¹⁻⁵

Essas análises químicas permitem estimar, portanto, a tendência de oxidação e redução das formas de carbono na natureza e, assim, inferir sobre as trocas entre as geosferas. Aplicá-las em sedimentos de oceanos profundos podem revelar informações importantes para o conhecimento desta ambiência e para o monitoramento eventuais perturbações sob atividade de exploração de petróleo.

O presente estudo objetivou o fracionamento da matéria orgânica e o isolamento das substâncias húmicas de amostras de sedimentos coletadas em diferentes isóbatas (750; 1.050; 1.350; 1.650; 1950 m) de oceanos profundos da Bacia de Exploração de Petróleo de Campos dos Goytacazes-RJ, visando determinar suas propriedades redox usando titulações iodimétricas em atmosfera inerte e condições especificadas de pH e força iônica.

Resultados e Discussão

As concentrações de carbono orgânico e nitrogênio totais aumentaram com a profundidade amostrada (de 750 m até 1.950 m) nas duas regiões. A razão C/N e as relações isotópicas ($\delta^{13}C$ e $\delta^{15}N$) também sofreram variação: a relação C/N e a $\delta^{13}C$ foram similares em todas as isóbatas, enquanto a $\delta^{15}N$ mostrou um enriquecimento em direção as estações mais profundas.

As frações definidas operacionalmente como ácidos fúlvicos livres e ácidos húmicos não foram detectadas nas amostras, conforme os métodos usados,³⁻⁵ mas foram obtidas as frações ácidos

fúlvicos e huminas, sendo essa última a fração a preponderante. Os valores do $E_{H^0}^F$ para a semi-reação de redução do par redox MO_{Ox} , MO_{Red} das amostras coletadas nos oceanos profundos foram semelhantes, sendo em média de 0,768 V. A COx da MO variou com o pH do sistema e com a origem das amostras (de 0,65 a 7,97 molc kg⁻¹), diminuindo com o aumento das isóbatas (desde 750 m até 1.950 m), tanto ao norte quanto ao sul.

A diminuição da COx de acordo com o aumento de $\delta^{13}C$ e de $\delta^{15}N$ e, também, com diminuição da relação C/N, indica maior atividade redox da MO nas amostras de menor isóbata, embora a concentração de carbono orgânico total tenha sido maior nas amostras de águas mais profundas. A diminuição do material orgânico reativo nas amostras possibilita inferir sobre a concentração na fração residual nos sedimentos.

Conclusões

O fracionamento da MO e as titulações redox das substâncias húmicas isoladas de oceanos profundos variaram com a posição e a profundidade de amostragem na Bacia Petrolífera de Campos dos Goytacazes-RJ e forneceram informações para a avaliação e futuro monitoramento desses ambientes. No estudo dos sedimentos de oceanos profundos não foram detectadas as formas de carbono ácidos fúlvicos livres e ácidos húmicos pelo fracionamento químico da matéria orgânica, apenas ácidos fúlvicos e huminas, sendo esta última predominante. Os valores da composição elementar e isotópica de C e N e também do $E_{H^0}^F$ e da COx da semi-reação de redução do par redox MO_{Ox} , MO_{Red} foram semelhantes aos das substâncias húmicas isoladas de compostos orgânicos, solos e sedimentos de águas fluviais e estuarinas.

Agradecimentos

Aos fomentos: CAPES, CNPq, FAPERJ, FAPEMIG e PETROBRAS.

¹ Stumm, W.; Morgan, J. J.; *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3th ed., Wiley: New York, 1996.

² Piccolo, A.; *Soil Sci.* **2001**, 166, 810.

³ Struyk, Z.; Sposito, G.; *Geoderma* **2001**, 102, 329.

⁴ Baldotto, M. A.; Rosa, R. C. C.; Marciel, M. S.; Canela, M. C.; Canellas, L. P.; Rezende, C. E.; Velloso, A. C. X.; *Quim. Nova* **2009**, 32, 891.

⁵ Baldotto, M. A.; Canela, M. C.; Canellas, L. P.; Dobbss, L. B.; Velloso, A. C. X.; *R. Bras. Ci. Solo* **2010**, 34, 1543.