

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA A DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ESTUÁRIO TROPICAL

LEONARDO ALVES PINTO^{1*}; **THALIA DELMONDES DE SOUZA**²; **JOAQUIM BERNARDINO MOREIRA FILHO**³; **JORGE MARCELL COELHO MENEZES**⁴; **FRANCISCO JOSÉ DE PAULA FILHO**⁵

¹ Estudante de IC de Eng. de Materiais, UFCA, Juazeiro do Norte- CE, leonardo18.pinto@gmail.com;

² Estudante de IC de Eng. de Materiais, UFCA, Juazeiro do Norte- CE, thaliadelmondes29@gmail.com;

³ Graduando em Engenharia de Materiais, UFCA, Juazeiro do Norte- CE, joquexu@gmail.com;

⁴ Me. Ciên.e Tec. Ambiental UFPB, Téc. Quím., UFCA, Juazeiro do Norte-CE, jorge.menezes@ufca.edu.br

⁵ Dr. em Ciên. Mar. Tropicais, UFC, Prof. Adj. CCT, UFCA, Juazeiro do Norte- CE, francisco.filho@ufca.edu.br.

Apresentado no

Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2018
21 a 24 de agosto de 2018 – Maceió-AL, Brasil

RESUMO: Este trabalho buscou caracterizar a matéria orgânica do estuário do Delta do Parnaíba, bem como, avaliar os métodos utilizados para quantificar a mesma. Na metodologia foram utilizadas a análise via úmida, via seca (gravimétrica e termogravimétrica) e a espectroscopia no infravermelho. Os resultados apresentaram teores de MO variando de 6,88 a 9,58% pela via úmida, enquanto que a via seca variou de 3,04 a 11,33% pelo método clássico gravimétrico (MG), tendo em média 6,50%, já à técnica instrumental termogravimétrica teve média de 1,85%. A espectroscopia no infravermelho identificou a presença MO, constatada principalmente pelo tipo de ligação C=O. O conteúdo de matéria orgânica, via úmida obteve menor variabilidade em seus resultados; no entanto superestimou os teores na maioria dos pontos analisados em comparação ao MG e, este em comparativo ao instrumental apresentou uma correlação considerável.

PALAVRAS-CHAVE: Delta do Parnaíba, matéria orgânica, via úmida, via seca.

CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF METHODOLOGIES FOR THE DETERMINATION OF ORGANIC MATTERS OF TROPICAL ESTUARY

ABSTRACT: This work aimed to characterize the organic matter of the Parnaíba Delta estuary, as well as evaluate the methods used to quantify it. In the methodology, wet way, dry way (gravimetric and thermogravimetric) analysis and infrared spectroscopy were used. The results presented MO values ranging from 6.88 to 9.58% by the humid way, while the dry matter ranged from 3.04 to 11.33% by the classic gravimetric method (MG), with an average of 6.50%, while the thermogravimetric instrument technique had an average of 1.85%. Infrared spectroscopy identified the MO presence, mainly observed by the C = O binding type. The content of organic matter, wet way, obtained less variability in its results; however, it overestimated the contents in most of the points analyzed in comparison to the MG, and in comparison, with the instruments presented a considerable correlation.

KEYWORDS: Parnaíba Delta, organic matter, wet way, dry way.

INTRODUÇÃO

Os estuários são áreas de evidente importância ecológica e econômica que possuem uma grande diversidade de ambientes que apresentam potenciais disponíveis para habitação, refúgio e criadouro de várias espécies (Siqueira et al., 2006). Estas áreas são ecossistemas de transição entre o continente e o oceano, onde apresentam alta complexidade (Miranda et al., 2002) e são fundamentais para o processo de acúmulo da matéria orgânica (MO), apresentando características mistas, com fontes naturalmente continentais e marinhas (Nascimento et al., 2017). O Delta do Parnaíba abrange estuários e baías sendo cobertos por ecossistemas importantes, de alta produtividade e biodiversidade; sendo considerado o terceiro maior do mundo (Guzzi, 2012).

Os métodos propostos para a determinação da matéria orgânica do solo, estimada através do carbono orgânico do solo, podem ser por oxidação da matéria orgânica via seca, por via úmida, onde se destacam os métodos preconizados de Schollenberger e de Walkley & Black e, por cromatografia, gravimetria por incineração em mufla e termogravimetria segundo reporta Conceição (1999). Soma-se a estas a técnica instrumental por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para determinação e caracterização da matéria orgânica em amostras ambientais. Dias & Lima (2004) aduzem que, a determinação e caracterização da MO é importante nessas amostras porque a interpretação da ocorrência das mesmas representa efetiva contribuição sobre origem, natureza e destino final dessa matéria. Assim o presente estudo objetivou caracterizar e quantificar os teores de matéria orgânica no sedimento do estuário do Delta do Parnaíba, situado entre os estados do Maranhão e Piauí, Brasil. Além disso, comparar as técnicas de quantificação do teor de MO.

MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo compreende o estuário do Delta do Parnaíba (Figura 1) situado entre os estados do Ceará, Maranhão e Piauí, apresentando uma área de 2.700 km², sendo formado por mais de 70 ilhas (Silva Farias, 2015). A amostragem dos sedimentos superficiais ocorreu em março de 2017, período chuvoso na região. Foram coletadas ao todo 36 amostras, onde as mesmas passaram por um processo de secagem prévia a 80°C em seguida desagregadas, homogeneizadas, separadas na fração silte e argila (< 63 µm) e acondicionadas em recipientes adequados.

Figura 1. Mapa do Delta do Parnaíba, nos estados do Piauí e Maranhão, com destaque para suas ilhas principais.



Em laboratório a determinação do teor de matéria orgânica foi realizada via seca (análise térmica clássica e instrumental) e via úmida. Na primeira os teores de MO foram determinados seguindo o método gravimétrico (MG) por perda de massa em mufla, em equipamento de marca SP Labor, modelo SP-1200DM/G. As amostras já processadas na fração fina, inicialmente passaram por uma secagem prévia em estufa a aproximadamente 80°C, por um período de 1 hora, no intuito de eliminar a água absorvida quando exposta ao ambiente. Após a secagem, foram pesados 1,0000g do material em cadinhos de porcelana e levadas ao forno mufla a temperatura de 450°C por 4 horas. A diferença entre a massa seca inicial e o resíduo da combustão fornece a perda de MO. Na análise instrumental a técnica utilizada foi a Termogravimetria (TG) em aparelho da marca Shimadzu, modelo TGA-50. Um número representativo de 07 (sete) amostras selecionadas foram submetidas a um aquecimento controlado, da temperatura ambiente até 1000°C há uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com vazão de ar 50 ml min⁻¹. Ao longo da análise um registrador automático acoplado ao TG, permitiu gerar um termograma onde foi possível determinar o percentual de MO.

Em paralelo, os teores de MO nos sedimentos foram determinados seguindo a metodologia via úmida, proposta por Loring & Rantala (1992) para amostras de sedimentos estuarinos. A oxidação de matéria orgânica ocorreu a partir da mistura da amostra com K₂Cr₂O₇ 1,0 N em meio ácido, reação fortemente exotérmica. Posteriormente ao aquecimento na chapa aquecedora da mistura oxidante,

adicionou-se 100,0mL de água, três gotas do indicador difenilamina e 5,0 mL de H₃PO₄ 1,0 N. Onde a partir da titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal, o volume titulado para a amostra e para o branco é usado no cálculo do teor de carbono (Equação 1) levando em conta o volume do dicromato adicionado e a massa da amostra.

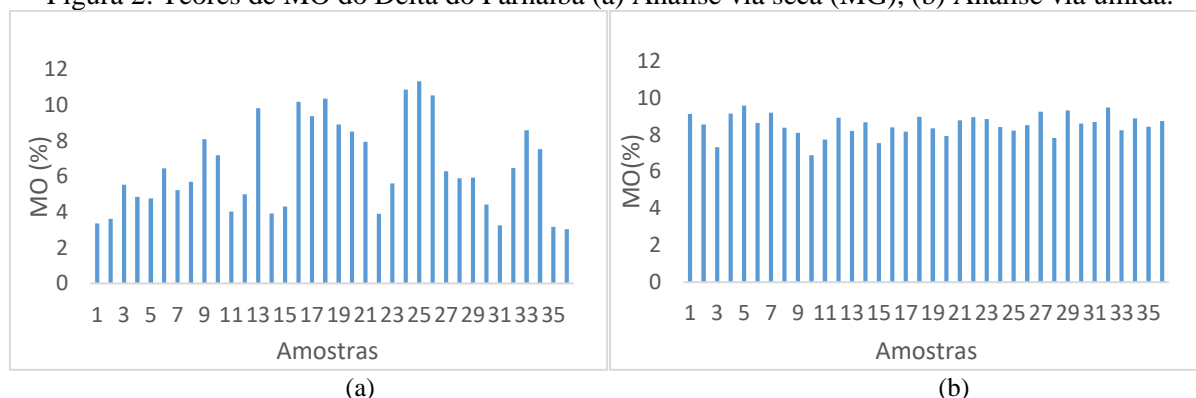
$$\% \text{ de matéria orgânica (facilmente oxidável)} = 10 (1 - T / S) \times F \quad (1)$$

No sedimento do Delta do Parnaíba as análises de infravermelho foram utilizadas com intuito de detectar a presença de matéria orgânica e também identificar quais os tipos de grupos funcionais presentes. A técnica utilizou-se de uma pastilha obtida após maceração e homogeneização da amostra juntamente com o KBr em uma proporção de aproximadamente 1:100 mg KBr, a mistura foi posta em um molde e comprimida à alta pressão de modo a formá-la. O espectro obtido pelo espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier compreende a região de 4000 - 400 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da matéria orgânica no estuário do Delta do Parnaíba obtidos das 36 amostras através da análise via seca pelo MG, apresentam teores que variam de 3,04 a 11,33%, em média 6,50% com desvio padrão de 2,50, Figura 2a. A análise via úmida pelo método de oxidação, é apresentado na Figura 2b, Seus valores de MO variam de 6,88 a 9,58%, em média 8,52% com desvio padrão de 0,598. É possível observar, que o conteúdo de matéria orgânica determinado pelo método via úmida apresentou menor variabilidade em seus resultados, comparativamente ao método gravimétrico.

Figura 2: Teores de MO do Delta do Parnaíba (a) Análise via seca (MG), (b) Análise via úmida.

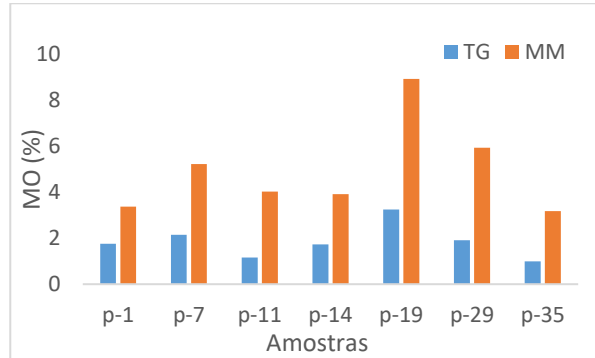


Pesquisas apontam que os valores obtidos pelo MG podem superestimar a quantidade de MO nos sedimentos, em função de temperaturas mais elevadas que 450°C, o que pode levar a pirólise de carbonatos (CaCO₃) e de outros minerais carbonáticos, conseqüentemente levando a liberação de CO₂ de origem inorgânica. Heiri et al. (1999) aduzem que vários fatores tais como tempo de exposição, posições do cadinho no forno, tamanho das amostras e forma do cadinho influem na quantificação da MO, representando fontes de incertezas nas medidas.

No entanto, os resultados apresentados na Figura 2b apontam valores superiores de MO pela via úmida, exceto nos pontos: P10, P13, P(16-20), P24, P25, P26 e P33. Os resultados obtidos pelo método Walkley & Balck (1934) modificado (Jackson, 1982), apresentam algumas fontes de incerteza, que podem causar desvios positivos ou negativos. Na quantificação da matéria orgânica, normalmente é feita a consideração do fator relativo ao conteúdo de carbono orgânico do solo ou sedimento, sendo: MO. g.kg⁻¹ = 1,724 x C, face ao conceito de que o teor de C da matéria orgânica do solo é igual a 58%. Entretanto, apesar de sua ampla aplicação, este fator varia conforme determinadas características do solo ou sedimento. Resultados encontrados na literatura indicam valores variando de 1,55 a 2,13 (Jackson, 1982). Avaliações feitas por Broadbent (1953) indicam valores de 1,9 para amostras superficiais de solos e 2,5 para subsolos. Outro fator que pode afetar as medidas realizadas relaciona-se a reações paralelas que podem superestimar a medida do teor de carbono orgânico, a partir de reações paralelas com íons cloreto. Para evitar esta situação deve-se acrescentar à solução sulfocrômica uma pequena porção de Sulfato de Prata (AgSO₄), o qual tem a função de efetivar a precipitação prévia do cloreto na forma de cloreto de prata (AgCl).

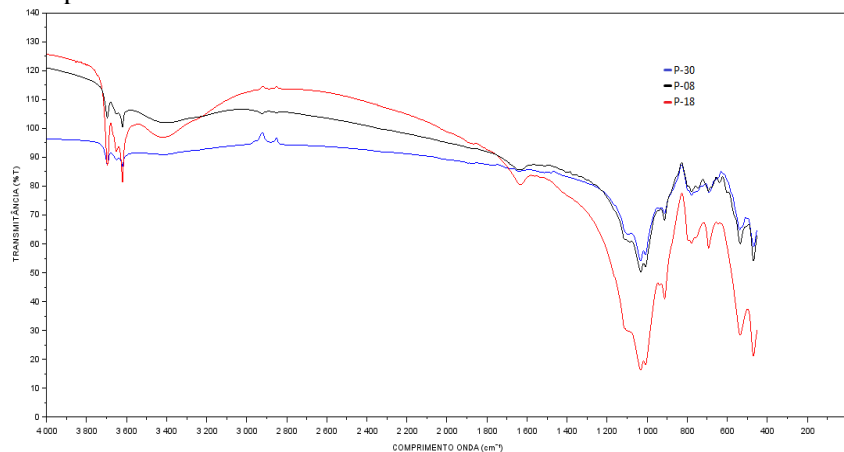
Por outro lado, ao comparar o MG clássico com o método instrumental Figura 3, observa-se valores superiores do primeiro em todos os pontos. Pelo fato de o TG ser uma análise instrumentada os fatores citados acima são reduzidos ao mínimo, chegando a valores mais precisos da matéria orgânica. Mesmo o MG apresentando teores elevados em relação ao TG, eles possuem um coeficiente de correlação considerável de $r^2= 0,909$.

Figura 3. Teores de MO via seca método clássico e instrumental.



Três sedimentos do estuário em estudo, foram analisados pela espectroscopia no infravermelho e todos apresentaram espectros semelhantes como mostra na Figura 4. As regiões com maiores intensidades compreendem 469, 537, 694, 779, 913, 1033, 1103, 1636, 2860, 2925, 3620 e 3697 cm^{-1} . Santos et al. (2015) reporta que em regiões com bandas em 3620 e 3697 cm^{-1} são características de vibrações Si-O-H, que representa os silicatos presentes nos sedimentos. Há 469, 537, 694, 779 e 913 cm^{-1} são indicativas de materiais inorgânicos, como argila e quartzo e, a vibração a 1636 cm^{-1} , pode ser atribuída a vibrações de C=O de carboxilatos e aromáticos segundo Haberhauer et al. (2000). As bandas de estiramento Si-O, se estendem de 1000 a 1200 cm^{-1} , onde seu dobramento mais significativo está em 1033 e 1103 cm^{-1} , e, a presença de fraca absorção no intervalo de 2930 a 2850 cm^{-1} refere-se aos grupos metileno -CH₂- de hidrocarbonetos reportado por Pereira et al. (2006).

Figura 4. Espectros no infravermelho dos sedimentos do estuário do Delta do Parnaíba.



CONCLUSÃO

O teor de MO nos sedimentos do Delta do Parnaíba apresentaram pela análise via úmida em média 8,52% com desvio padrão $\sigma = 0,598$, pela análise via seca pelo método gravimétrico clássico 6,50% e com $\sigma = 2,50$ e no TG 1,85% e $\sigma = 0,738$. Um comparativo entres estes dois últimos métodos mostraram um grau de relação considerável entre eles. A identificação da natureza química da MO pela espectroscopia no infravermelho levou a constatação de bandas de C=O (de carboxilato e de cetonas) presentes em matérias orgânicas.

O conteúdo da MO determinado pela via úmida apresentou menor variabilidade em comparação a via seca; entretanto, as superestimou o que não condiz com o que é visto na literatura, estes valores elevados se devem preferencialmente a fatores como as reações paralelas com íons de cloreto.

AGRADECIMENTOS

A UFCA pela concessão das bolsas de pesquisa. Projeto PRONEX No Processo: PR2-0101-00052.01.00/15.

REFERÊNCIAS

- Broadbent, F.E. The soil organic fraction. *Advances in Agronomy*, New York, v.5, p.153-183, 1953.
- Conceição, M.; Manzatto, C.V.; Araújo, W. S.; Martin-Neto, L.; Saab, S. C.; Cunha, T. J. F.; Freixo, A. A. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do estado do rio de janeiro. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. v.3, p.1-5, 1999.
- Dias, J. C.; Lima, W. N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. *Revista Científica da UFPA*, v.4, 2004. Disponível em: http://www.cultura.ufpa.br/rcientifica/ed_anteriores/pdf/ed_04_jcd.pdf. Acesso em: 30 de abril de 2018.
- GUZZI, Anderson. Biodiversidade do Delta do Parnaíba: litoral piauiense. In: GUZZI, Anderson. (Org.). Parnaíba: EDUFPI, 2012. 466p. il.
- Heiri, O.; Lotter, A. F.; Lemcke, G. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, v.25, n.1, p.101-110, 1999.
- Haberhauer, G.; Feigl, B.; Gerzabek, M. H.; Cerri, C. FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: changes induced through deforestation. *Applied Spectroscopy*. v.54, n.2, p.221-224, 2000.
- Jackson, M.L. Analisis químico de suelos. Barcelona: Omega, 1982. p.282-309.
- Loring, D. H.; Rantala, R. T. T. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Elsevier Science Publishers B.V. v.32, n.4, p.235-283, 1992.
- Miranda, L.B.; Castro, B.M.; Kjerfve, B. Princípios de Oceanografia Física de Estuários. 1.ed. EdUSP: São Paulo, 2002.
- Nascimento, R. A.; Escobar, N. C. F.; Ferreira, S. L. C.; Mortatti, J.; Queiroz, A. F. S. Distribuição e origem da matéria orgânica em sedimento superficial do estuário do rio São Paulo, baía de todos os santos, Brasil. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica (CBGeop), Búzios - RJ, 2017.
- Pereira, S. B.; de Lima, W. N.; El-Robrini, M. Caracterização química e aspectos geoquímicos relevantes da matéria orgânica de sedimentos em suspensão na foz do rio Amazonas. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Naturais*. v.1, n.1, p.167-179, 2006.
- Siqueira, G. W.; Braga, E. S.; Mahiques, M. M.; Aprile, F. M. Determinação da matéria orgânica em razões C/N e C/S em sedimentos de fundo do estuário de santos- SP/Brasil. *Revista arquivos de ciência do mar (LOBOMAR)*, v.39, n.1-2, p.18-27, 2006.
- Santos, J. M.; dos Santos, L. O.; Costa, J. A. S.; Menezes, L. C. S.; Holanda, F. S. R.; Bellin, I. C. Caracterização Geoquímica Orgânica e Inorgânica de Sedimentos de Manguezais do Estuário são Francisco, Sergipe. *Revista Virtual de Química*. v.7, n.6, p.2139-2153, 2015.
- Silva Farias, A.C.; Fonteles Filho, A.A.; Corrêa Ivo, C.T.; Freire Fernandes, C.A.; Andrade Cunha, F.E. Cadeia produtiva da pesca no interior do Delta do Parnaíba e área marinha adjacente. Fortaleza: RDS, 2015.
- Walkley, A.; Black, I.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, Baltimore, v.37, n.1, p.29-38, 1934.