



VII
EBSH
Florianópolis.2007

**Encontro Brasileiro de
Substâncias Húmicas**

30/out a 01/nov 2007

**Livro de
Resumos
do VII
EBSH**

**As Substâncias Húmicas podem
ajudar a salvar o Planeta
Terra?**

**Hotel Maria do Mar
Florianópolis/SC - BRASIL**

FOTORREATIVIDADE SAZONAL DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO RIO NEGRO, INDUZIDA POR RADICAIS LIVRES ORGÂNICOS

Rodríguez-Zúñiga, Ursula F.*; Milori, Débora M.B.P.; Da Silva, Wilson T.L.; Simões, Marcelo L.; Martin-Neto, Ladislau; Rocha, Julio C.

*e-mail: ursula@cnpdia.embrapa.br

Palavras Chaves: fotodegradação, substâncias húmicas aquáticas, técnicas espectroscópicas.

As substâncias húmicas em águas naturais (SHA) representam a principal fração absorvedora da radiação solar, sendo protagonistas da fotoquímica da matéria orgânica dissolvida (MOD). A sua estrutura é temporal e espacialmente variável, mostrando na sua composição partes alifáticas e aromáticas, como unidades polifenólicas e quinonas e radicais do tipo semiquinona (RLS) especialmente conhecidas por seu alto potencial oxidoreductor e fotoreativo¹.

No presente estudo comparou-se sazonalmente a capacidade fotocatalítica das SHA do Rio Negro (AM) o maior afluente de MOD da Bacia Amazônica, através do monitoramento da sua fluorescência após irradiação UV-vis com uma lâmpada de Hg-Xe. A caracterização espectroscópica das SHA foi feita por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

O rio Negro (AM) é caracterizado por uma diferença no seu nível anual de 15 m, como consequência do fenômeno de cheias fluviais dando origem a duas temporadas diferenciadas: a época de cheia (inverno e primavera) e a época de seca (verão e outono).

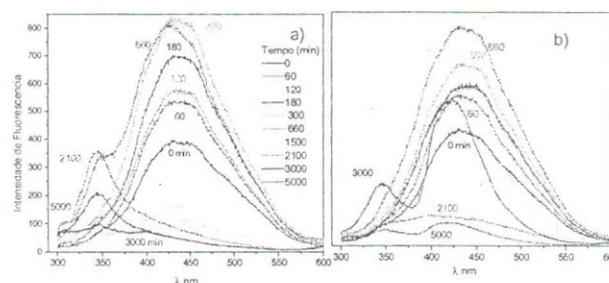
As SHA correspondentes as SHA procedentes de 2 épocas climáticas da região em estudo (inverno e verão) no ano 2003 estudo foram extraídas através da percolação na resina XAD8¹. Os espectros de ¹³C RMN (400 MHz) em estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Varian (Unity Inova 400), com técnica de polarização cruzada, amplitude variável e rotação no ângulo mágico (VACP/MAS), conforme metodologia descrita por Stevenson². Os espectros de RPE foram adquiridos em um espectrômetro Bruker EMX, operando em Banda X. A concentração de radicais livres semiquinona (RLS) (spingC⁻¹) foi obtida pela aproximação I (intensidade do sinal) x ΔH² (largura de linha pico a pico). Posteriormente, comparou-se com padrão "Strong Pitch" (3 x 10¹⁵ spins cm⁻¹), utilizando rubi sintético como padrão secundário³.

A Tabela 1 apresenta diferenças de 18 e 7% no conteúdo de estruturas fenólicas e RLS entre amostras. Esta variabilidade estrutural também foi refletida no seu potencial auto-fotocatalítico provocado pela irradiação UV-vis como pode se observar nos valores da tabela e na Figura 1. Tabela 1. Caracterização das SHA através da quantificação de estruturas fenólicas por RMN, RLS por EPR e fotoreatividade por fluorescência.

Amostra SHA	Estruturas Fenólicas	Spins *10 ¹⁷ spingC ⁻¹	Perda de intensidade fluorescência
Inverno	5,8	2,19±0,06	67%
Verão	7,1	2,34±0,02	81%

Por outro lado, os consecutivos deslocamentos espectrais para a região do violeta indicam mudanças na complexidade molecular das SHA, demonstrando uma redução na extensão do sistema eletrônico π, assim como um decréscimo da conjugação de anéis aromáticos.

Figura 1. Comparação dos espectros de emissão de fluorescência λ_{exc}=250 nm a diferentes tempos de



irradiação. a) SHA inverno b) SHA verão.

Os resultados neste estudo apresentaram uma correspondência direta entre a eficiência da fotodegradação e o teor de radicais livres orgânicos (RLO), caracterizados pelas estruturas fenólicas e RLS. Podem ser sugeridos mecanismos de fotólise indireta promovidos predominantemente pela formação de fototransientes como (OH[•], e_{aq}⁻, ¹O₂, 3HS*) a partir da fotosensibilização dos RLO nas SHA irradiadas.

REFERÊNCIAS:

À Embrapa-Instrumentação Agropecuária; FAPESP; IQSC; IQ da UNESP e ao INPA

REFERÊNCIAS:

1. Malcolm, R. L. In: *Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment*; Allard, B.; Boren, H.; Grimvall, H., Springer. New York, NY, 1989, p. 9-36.
2. Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 1994, 2nd Ed. New York, J. Wiley.
3. Martin-Neto, L.; Andriulo, A.E.; Ragheta, D.G. *Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol* *Soil Science*, 1994, 157, 365-372.
4. Senesi, N. *Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals: Part II*. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 232, 77-106.