

# COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Jailson Cardoso Dias\* e Waterloo Napoleão de Lima

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, UFPA  
CEP 66075-110, Belém-PA, tel: (0\*\*91) 211-1833, e-mail: jailson@ufpa.br

\*Bolsista PIBIC/CNPq

## RESUMO

O presente trabalho descreve uma comparação de metodologias usadas na determinação de matéria orgânica em amostras ambientais (águas subterrâneas e superficiais, solo e sedimentos) coletadas na mesorregião Nordeste do estado do Pará, incluindo a região metropolitana de Belém. A amostragem para as águas superficiais foi realizada em períodos sazonais contrastantes (estiagem de 2002 e chuvoso de 2003), visando verificar a variação de parâmetros físicos, físico-químicos e químicos (temperatura, condutividade elétrica, cor, turbidez, pH, acidez, alcalinidade, material particulado em suspensão e sólidos totais dissolvidos). As amostras de águas subterrâneas, assim como as de solo e sedimentos foram coletadas em um único período (estiagem de 2002). Para a quantificação da matéria orgânica, visando estudo comparativo, selecionou-se quatro métodos analíticos consagrados na literatura, sendo dois para águas (ambos titrimétricos de oxi-redução, utilizando diferentes reagentes) e dois para solos e sedimentos (gravimétrico e titrimétrico de oxi-redução utilizando dicromato de potássio em meio ácido). Nas águas, a concentração de matéria orgânica, avaliada pelo método da oxidação por permanganato de potássio, apresenta valores que variam de 3,48 a 25,88 mg.L<sup>-1</sup>. Através do método da oxidação por dicromato de potássio os valores foram mais elevados, variando de 11,03 a 34,69 mg.L<sup>-1</sup>. Com base nesses resultados, verifica-se que o permanganato, em condições menos enérgicas, ataca somente a matéria orgânica mais facilmente reativa (mais lábil), enquanto que o dicromato, em condições mais enérgicas, além de atacar a matéria orgânica mais reativa, também ataca a mais resistente, produzindo, portanto, valores mais elevados. Os teores de matéria orgânica nas diferentes amostras de solo e sedimentos variam de 0,55 a 22,90%, de acordo com o procedimento gravimétrico e de 0,16 a 20,64%, de acordo com o método titrimétrico de oxi-redução. Os valores mais elevados, obtidos por gravimetria, devem-se ao fato de que o aquecimento em estufa e em mufla, a 105°C e a 360°C, respectivamente, provoca perda de componentes inorgânicos voláteis contidos na amostra, como água de constituição, por exemplo, além das substâncias orgânicas, logo, se observa um teor de matéria orgânica acima do esperado, de acordo com este procedimento. Os parâmetros ambientais físicos, físico-químicos e químicos mostraram-se adequados na caracterização das águas superficiais segundo a sazonalidade.

## INTRODUÇÃO

O conhecimento da natureza e características da matéria orgânica em águas, solos e sedimentos é de grande importância em estudos ambientais. Esses ambientes estão entre os maiores reservatórios de matéria orgânica da superfície terrestre, sendo essa um bom indicativo do ambiente de deposição (HUTZINGER, 1980/1986).

A determinação da matéria orgânica, efetuada por diferentes métodos químicos na agronomia (química de solos), sedimentologia, oceanografia, limnologia, geoquímica, leva a diferentes procedimentos. Por isso, é justificável uma comparação de métodos para amostras representativas e selecionadas para esse fim.

O presente trabalho envolve a aplicação de diversos métodos analíticos para a determinação de matéria orgânica com ênfase para o carbono orgânico. Foram utilizadas amostras de águas subterrâneas e superficiais, solo e sedimentos ricos em matéria orgânica.

As coletas das diversas amostras foram realizadas na mesorregião Nordeste do estado do Pará (incluindo a região metropolitana de Belém), segundo a sazonalidade (período de estiagem de 2002 e período chuvoso de 2003).

## OBJETIVOS

O objetivo essencial deste trabalho é estabelecer comparação entre métodos analíticos consagrados na literatura científica sobre a determinação de matéria orgânica em águas, solos e sedimentos, visando conhecer o método mais adequado para cada tipo de amostra.

De forma específica pretendeu-se alcançar os seguintes objetivos:

- ◆ quantificar a matéria orgânica presente em amostras representativas de águas para consumo humano, a fertilidade química de águas estuarinas e a matéria orgânica associada com diferentes origens de sedimentos do ambiente geológico;
- ◆ determinar a razão C/N visando conhecer a natureza e origem do material em estudo (sedimentos);
- ◆ avaliar parâmetros ambientais físicos, físico-químicos e químicos (temperatura, condutividade elétrica, cor, turbidez, pH, acidez, alcalinidade, material particulado em suspensão e sólidos totais dissolvidos) nas águas, segundo a sazonalidade, visando verificar a magnitude de suas variações e prováveis associações com a matéria orgânica.

## JUSTIFICATIVA

A determinação de matéria orgânica em amostras ambientais tem merecido atenção de pesquisadores em diversos campos de atividade científica (águas, solos, sedimentos). A importância dessa determinação reside no fato de que a interpretação da ocorrência de matéria orgânica nesses ambientes representa efetiva contribuição sobre origem, natureza e destino final dessa matéria no ambiente considerado. Assim, por exemplo, a matéria orgânica presente em águas subterrâneas pode ser nociva à qualidade dessas águas, enquanto que quando transportada pelos rios ou presente em águas estuarinas é de importância vital para a cadeia alimentar. Para os solos esse parâmetro tem importância pedológica no que diz respeito à fertilidade química desses ambientes, enquanto que em sedimentos é indicativa dos processos geoquímicos associados ao ambiente geológico considerado (CHESTER, 1990; HUTZINGER, 1980/1986).

A existência de várias alternativas metodológicas na literatura para determinação de matéria orgânica em águas, solos e sedimentos faz com que se deseje conhecer qual o melhor método, o mais adequado para cada tipo de amostra. Tal conhecimento se dá através do estudo dos resultados obtidos em cada um dos procedimentos selecionados, através da

magnitude de suas variações, verificando, assim, se há compatibilidade entre os mesmos e até que ponto a diferença de resultados é aceita.

## BREVE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

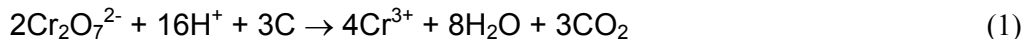
### MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A avaliação quantitativa da matéria orgânica em amostras ambientais remonta desde os primeiros trabalhos de química de solos com objetivos de estimar a fertilidade química. São os métodos analíticos titrimétricos de oxi-redução, envolvendo um agente oxidante enérgico (como o dicromato de potássio em meio sulfúrico) atuando sobre a matéria orgânica (agente redutor, sob análise), em presença de um indicador adequado (WALKLEY & BLACK, 1934).

A determinação da matéria orgânica tem sido realizada por diferentes procedimentos em química de solos, sedimentologia, oceanografia, limnologia, geoquímica (SPOSITO, 1989; STRICKLAND & PARSONS, 1972; FROELICH, 1980, entre outros).

A determinação da matéria orgânica por ataque químico com o dicromato de potássio em meio sulfúrico é o conhecido método titrimétrico de Walkley-Black, descrito comumente nos textos de química de solos (GUIMARÃES *et al.*, 1970).

A equação química representativa do método



permite definir o equivalente-grama para o carbono nessa reação de oxi-redução:

$$\frac{2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{12} \equiv \frac{3\text{C}}{12} \quad (2)$$

Ou seja, cada mL de solução de dicromato N equivale a 3 mg de C oxidado presente na amostra (GUIMARÃES *et al.*, 1970).

Trata-se, portanto, de uma avaliação quantitativa baseada na ocorrência de certa quantidade de matéria orgânica presente na amostra. Por essa razão, o que se determina é o parâmetro denominado por “carbono orgânico”, que é o constituinte maior (em geral, considerado 58%) da matéria orgânica.

Uma variante, adaptada a partir desse método, é o procedimento descrito por GAUDETTE *et al.* (1974), aplicável a sedimentos recentes.

Outra variante (descrita por STRICKLAND & PARSONS, 1972), também envolvendo a oxidação de matéria orgânica pelo dicromato em meio sulfúrico, é aplicável a amostras de águas e de sedimentos associados a ambientes marinho ou estuarino. Nesse procedimento, é necessário a eliminação da influência do ânion  $\text{Cl}^-$ , que domina nesses ambientes. Também se procede uma titulação em branco, usando glicose como matéria orgânica a ser oxidada pelo reagente analítico.

Os procedimentos, que realizam aquecimento de amostras de sedimentos em certo intervalo de temperaturas diferentes, baseiam-se na perda de matéria orgânica obtida por diferença de peso em balança analítica (GROSS, 1971; SUGUIO, 1973).

Certos procedimentos sob aquecimento levam em conta a ocorrência de carbonatos na amostra, o que demanda correção nas estimativas sobre as perdas de massa, considerando a decomposição dos mesmos com liberação de  $\text{CO}_2$  (LEONG & TANNER, 1999; SUGUIO, 1973).

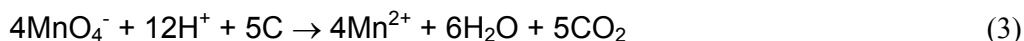
Os procedimentos, que utilizam aquecimento para determinar as perdas de peso, trabalham com diferentes temperaturas, da ordem de 375°C, 440°C, 450°C, 500°C, 550°C ou

600°C, por exemplo (LEONG & TANNER, 1999). O trabalho de Leong & Tanner (1999) cita que os espectros no infravermelho de amostras de sedimentos marinhos, sob aquecimento a diferentes temperaturas, mostram apreciável perda de íons hidroxila e água de constituição a 440°C. Deste modo, as perdas por aquecimento a 550°C e 600°C incluem perdas de água de constituição atribuídas a compostos de carbono, acrescentando erros ao método analítico.

Os procedimentos de determinação da matéria orgânica nitrogenada se baseiam na oxidação da mesma segundo o método de Kjeldahl, levando à formação de sulfato de amônio, que permanece em solução. Posteriormente, procede-se tratamento com álcali, que libera amônia, sendo esta conduzida, sob arraste, da solução aquosa em ebulição, para um frasco coletor adequado visando posterior titulação (VOGEL, 1960; STRICKLAND & PARSONS, 1972).

Em águas naturais e residuárias, as determinações para o oxigênio consumido (OC) e demanda química de oxigênio (DQO) são bastante empregadas na estimativa da matéria orgânica oxidada por determinado reagente analítico (APHA, 1995; CUSTODIO & LLAMAS, 1976).

O oxigênio consumido é, usualmente, determinado pelo emprego de permanganato de potássio em meio ácido. A equação química representativa pode ser exemplificada por



que permite definir os equivalentes-grama

$$\frac{4\text{MnO}_4^-}{20} \equiv \frac{10[\text{O}]}{20} \equiv \frac{5\text{C}}{20} \quad (4)$$

o que leva às seguintes correspondências: cada mL de solução de permanganato N corresponde a 8 mg de O<sub>2</sub> e a 3 mg de C (VOGEL, 1960).

Em consequência, os resultados analíticos, para avaliar a matéria orgânica, podem ser expressos em mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> ou mg.L<sup>-1</sup> de C, sendo mais usual em termos de oxigênio (APHA, 1995; CUSTODIO & LLAMAS, 1976).

A demanda química de oxigênio emprega solução de dicromato de potássio em meio sulfúrico, sob condições de ataque mais enérgicas (APHA, 1995; SAWYER & McCARTY, 1994).

Os resultados analíticos para OC e DQO mostram, claramente, que os valores de DQO são mais elevados do que os de OC para a mesma amostra. Tais fatos se explicam pelas condições mais enérgicas em que se realiza o procedimento para a DQO (SAWYER & McCARTY, 1994).

## **MATÉRIA ORGÂNICA NO MEIO NATURAL**

A matéria orgânica ocorrente no meio natural pode ser extraída por diferentes procedimentos, revelando, assim, sua origem e natureza química. A matéria extraída por solventes orgânicos, tais como benzeno, éter comum, clorofórmio, constitui o betume, ficando o querogênio como resíduo; a matéria extraída por álcalis é representada por ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, precipitando os húmicos pela adição de ácido e permanecendo como resíduo da extração por álcalis a humina (WELTE, 1969 *apud* FÖRSTNER & WITTMANN, 1983).

Os solos são resultantes do intemperismo químico de minerais de silicato formadores de rochas. Por isso são os minerais resultantes do intemperismo químico os componentes predominantes do solo. Além desses componentes inorgânicos, são constituintes do solo a água e a matéria orgânica (SPOSITO, 1989; STEVENSON, 1982; O'NEILL, 1993).

A matéria orgânica presente em diferentes tipos de solo apresenta-se sob variadas concentrações. Em seu texto sobre “Environmental Chemistry”, descrevendo o intemperismo químico e formação de solo, O’Neill mostra representação diagramática de um perfil de solo, cujo horizonte “O” pode apresentar percentuais de matéria orgânica até acima de 35%.

A lixiviação de solos pelas chuvas e as conseqüentes águas de rolamento superficial fluem para os cursos d’água, transportando a matéria orgânica, que aparece sob as formas dissolvida e particulada (CUSTODIO & LLAMAS, 1976; STEVENSON, 1982).

A percolação de águas de chuva nas camadas de solo e subsolo produzem transferência de parte dessa matéria orgânica para as águas subterrâneas (CUSTODIO & LLAMAS, 1976; STEVENSON, 1982).

A matéria orgânica transportada pelos cursos d’água, seja particulada ou dissolvida, pode agregar-se a materiais geológicos, e, deste modo, produzem ambientes de sedimentação. Ao material geológico associado à matéria orgânica denomina-se sedimento (CUSTODIO & LLAMAS, 1976; STEVENSON, 1982).

O sedimento representa importante fonte de informações geoquímicas sobre o ambiente de deposição. Notável exemplo da importância da matéria orgânica transportada por um grande rio é o caso do Amazonas; sua extraordinária descarga de sedimentos lançada para o oceano Atlântico tem sido exaustivamente estudada (DEGENS *et al.*, 1991).

O sedimento é, em geral, caracterizado por seu conteúdo químico-mineralógico. A difração de raios-X informa sobre sua composição mineralógica. A análise química, em geral, oferece os componentes químicos inorgânicos expressos sob a forma de percentuais de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, bem como perda ao fogo e matéria orgânica. Os métodos analíticos clássicos que permitem quantificar a matéria orgânica estão relacionados com a determinação do carbono orgânico (titulação), do nitrogênio orgânico (titulação) e do fósforo orgânico (colorimetria) para as situações mais comuns e de baixo custo (MAXWELL, 1968). Os métodos analíticos instrumentais, efetuados por analisadores CHN, são os mais apropriados para a análise elementar (MAXWELL, 1968).

A descrição sumária de amostras coletadas durante os trabalhos de perfuração de poços, visando captação de águas subterrâneas para consumo humano, está relacionada com as diferentes profundidades do perfil litológico considerado. Em tais perfis evidencia-se a ocorrência de matéria orgânica associada a diferentes materiais geológicos, tais como argilas, areias e, principalmente, folhelhos (CUSTODIO & LLAMAS, 1976; O’NEILL, 1993).

A ocorrência dessa matéria orgânica em solos e nesses perfis litológicos pode levar à ocorrência de concentrações de componentes orgânicos dissolvidos nas águas subterrâneas, que aparecem nos resultados analíticos expressos em termos de oxigênio consumido (CUSTODIO & LLAMAS, 1976). Resultados analíticos, que expressem concentrações de oxigênio consumido algo mais elevadas, já caracterizam perda de qualidade. Em geral, são aceitas concentrações da ordem de 1 mg.L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub> para o oxigênio consumido de águas para consumo humano (BRANCO, 1978; APHA, 1995).

A contaminação de águas subterrâneas por matéria orgânica tem merecido especial atenção de organismos internacionais como é o caso, por exemplo, da Organização Mundial da Saúde (OMS), que estabelece padrões de potabilidade para águas para consumo humano, que levam em consideração características físicas e químicas, bacteriológicas, biológicas e radioativas (APHA, 1995; CUSTODIO & LLAMAS, 1976; BRANCO, 1978).

A presença de matéria orgânica no solo e no perfil geológico está diretamente relacionada com os processos de humificação e intemperismo químico de minerais formadores de rochas (SPOSITO, 1989; CUSTODIO & LLAMAS, 1976; STEVENSON, 1982; O’NEILL, 1993). Essa matéria orgânica pode levar à formação de biopolímeros e geopolímeros. Os biopolímeros são, em geral, os polissacarídeos, os polipeptídeos, as ligninas; os geopolímeros são, basicamente, as substâncias húmicas (STEVENSON, 1982).

As interações da matéria orgânica no solo e nos perfis geológicos levam à formação de ácidos orgânicos livres, que aumentam a acidez do meio aquoso (CUSTODIO & LLAMAS, 1976; STEVENSON, 1982; O'NEILL, 1993).

## MATERIAL E MÉTODOS

### TRABALHOS PRELIMINARES

Os trabalhos preliminares consistiram na coleta de informações sobre trabalhos publicados nos temas voltados a determinações analíticas da matéria orgânica e estudos biogeoquímicos em águas, solos e sedimentos.

Esta etapa também consistiu na pesquisa bibliográfica básica sobre procedimentos e métodos em laboratório, na organização do laboratório (equipamentos, vidrarias, preparo de reagentes, etc.) e treinamento em manipulações e técnicas.

### TRABALHOS DE CAMPO

Os trabalhos de campo envolveram a coleta de amostras de solo e sedimentos, de águas subterrâneas e superficiais e a avaliação de parâmetros ambientais físicos e físico-químicos para as águas (temperatura, condutividade elétrica, pH e sólidos totais dissolvidos). O primeiro período sazonal avaliado foi realizado na primeira quinzena de dezembro de 2002, quando se manifesta maior estiagem nas áreas fisiográficas em estudo (o assim denominado “período seco” se estende desde a segunda quinzena de julho até a primeira quinzena de dezembro). O período sazonal imediatamente após corresponde à “enchente” dos rios da bacia Amazônica (é o período chuvoso, da segunda quinzena de dezembro até a primeira quinzena de julho do ano seguinte); caracteriza-se por chuvas abundantes (o índice pluviométrico pode chegar até às proximidades de 2900mm/ano), tendo os trabalhos aqui descritos sido efetuados na primeira quinzena de abril de 2003. Para as amostras de solo e sedimentos, procederam-se coletas durante os meses de outubro e novembro de 2002.

Os parâmetros temperatura, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos foram determinados pelo método eletrométrico, em condutivímetro ORION, modelo 115 Aplus. Para a medida do pH utilizou-se o pH-metro WTW, modelo pH91.

Para os parâmetros cor, turbidez, acidez, alcalinidade, material particulado em suspensão, carbono orgânico e nitrogênio orgânico procedeu-se coleta e preservação das amostras de acordo com as orientações e recomendações de APHA (1995) e CETESB (1987).

As amostras de solo e sedimentos, bem como as de águas foram coletadas na mesorregião Nordeste do estado do Pará (incluindo a região metropolitana de Belém para algumas amostras de sedimentos). A seguir, se tem uma descrição sumária dos pontos de coleta.

### AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS

**Amostra A1:** água subterrânea; poço tubular raso situado em terreno arenoso (praticamente, nas areias da praia); 12m de profundidade; pertencente à “barraca do Negão”, situada na praia do Paraíso, ilha de Mosqueiro, PA.

**Amostra A2:** água subterrânea; poço tubular pouco profundo situado em terreno arenoso, baixo, localizado a 30m da praia; 20m de profundidade; praia do Marau (ao lado da barraca

“Recanto das Pedras”), ilha de Mosqueiro, PA (proprietário informa que a água é salobra e contém muito ferro).

**Amostra A3:** água subterrânea; poço tubular situado em terreno arenoso com as mesmas características de A2; 12m de profundidade; proprietário Sr. Raimundo; praia do Maraú, ilha de Mosqueiro, PA (moradora informa que a água é salobra e só serve para regar as plantas).

**Amostra A4:** rio Peixe-Boi (em Velha Timboteua, PA); profundidade de coleta 20cm.

**Amostra A5:** rio Maracanã (município de Santarém Novo, PA), trapiche da cidade; água estuarina; profundidade de coleta 20cm.

**Amostra A6:** igarapé Apeteua (município de Maracanã, PA); profundidade de coleta 20cm.

**Amostra A7:** baía de Maracanã (município de Maracanã, PA); água estuarina; profundidade de coleta 20cm.

**Amostra A8:** igarapé (área de nascentes), “balneário” Fortaleza (vila Fortaleza, município de Santarém Novo, PA); profundidade de coleta 20cm.

#### AMOSTRAS DE SOLO E SEDIMENTOS

**Amostra S1:** sedimento procedente de manguezal (ilha de Itarana, município de São João de Pirabas, PA): fácies areia marinha, material recentemente depositado, lamoso, de coloração cinza, coletado de 0 a 70cm de profundidade.

**Amostra S2:** sedimento procedente de manguezal (ilha de Itarana, município de São João de Pirabas, PA): fácies areia de cordões praias, material mais antigo, mais consolidado, de coloração marrom-escuro, coletado a 10cm de profundidade.

**Amostra S3:** sedimento do lago da estação de rádio da Marinha (município de Belém, PA): material predominantemente areno-argiloso, de coloração castanha, de granulação fina, pouco plástico, de odor algo semelhante ao de folhas secas sob infusão (lembra odor de chá preto).

**Amostra S4:** sedimento do canal de despejos, na área da estação de rádio da Marinha (município de Belém, PA): material predominantemente areno-argiloso, semelhante à amostra S3, apenas com odor menos pronunciado.

**Amostra S5:** sedimento coletado no canal da avenida Visconde de Souza Franco (Belém, PA): material predominantemente areno-argiloso, de coloração castanho-amarelada, de granulação fina, pouco plástico, de odor nauseabundo.

**Amostra S6:** sedimento coletado no canal da avenida Almirante Tamandaré (Belém, PA): material predominantemente areno-argiloso, de coloração castanho-acinzentada, de granulação fina, de odor fortemente nauseabundo.

**Amostra S7:** sedimento proveniente da perfuração de poço tubular para captação de água subterrânea (bairro do Destacado, Segunda rua, município de Salinópolis, PA): material lamoso, escuro, argiloso, aparecendo fragmentos de conchas recentes; profundidade de 12 a

14m; imediatamente após aparece calcário branco, poroso; terreno alto, situado a 500m de área de mangue (rio Destacado, mais abaixo).

**Amostra S8:** sedimento proveniente da perfuração de poço tubular para captação de água subterrânea (bairro do Destacado, Segunda rua, município de Salinópolis, PA): material escuro, pedregoso, heterogêneo, aparecendo fragmentos de conchas; profundidade de 14 a 16m; imediatamente após aparece calcário branco, poroso; *idem, ibidem*.

**Amostra S9:** calcário branco, poroso, ora mais esbranquiçado, ora mais bége-claro, contendo material fossilífero (conchas, caracóis, de poucos centímetros) e formações escuras (material separado, em quantidades mínimas, para determinação da matéria orgânica); aparecem, ainda, drusas (1cm de abertura, 0,5cm de largura) contendo cristais milimétricos; profundidade de 16 a 22m (proveniente da perfuração de poço tubular para captação de água subterrânea no bairro do Destacado, Segunda rua, município de Salinópolis, PA).

**Amostra S10:** calcário branco-acinzentado a cinzento-claro, muito duro, contendo fósseis (carapaças de conchas e caracóis), formações escuras (material separado, em quantidades mínimas, para determinação da matéria orgânica), carapaças minúsculas e centimétricas (cerca de 3cm de comprimento, 2cm de largura, em separado também), conchas maiores (diâmetro de 4cm); profundidade de 16 a 22m (proveniente da perfuração de poço tubular para captação de água subterrânea no bairro do Destacado, Segunda rua, município de Salinópolis, PA).

**Amostra S11:** calcário fossilífero, contendo calcário cinza-escuro em matriz branco-amarelada onde estão inseridos restos de carapaças (separado fóssil de verme para análise da matéria orgânica); profundidade de 12 a 22m (proveniente da perfuração de poço tubular para captação de água subterrânea no bairro do Barreiro, município de Salinópolis, PA).

**Amostra S12:** solo coletado em terreno à margem da rodovia PA 481, Km 12 (área pertencente à empresa ALUNORTE S.A., município de Barcarena, PA): material predominantemente areno-siltoso, de coloração cinza, de granulação fina, contendo fragmentos de galhos secos.

### **TRABALHOS DE LABORATÓRIO**

Os trabalhos de laboratório dizem respeito às determinações de cor, turbidez, acidez, alcalinidade, material particulado em suspensão, carbono orgânico e nitrogênio orgânico.

Para a medida da cor procedeu-se leituras em espectrofotômetro HACH, modelo DR/2010, a 455nm, segundo o método padrão Pt-Co (APHA, 1995). Para a determinação da turbidez utilizou-se o turbidímetro HACH, modelo 2100P (APHA, 1995).

A acidez foi determinada em termos de  $\text{CaCO}_3$  através da titulação da amostra com solução padrão de  $\text{NaOH}$   $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando-se fenolftaleína como indicador. A análise da alcalinidade total, em termos de  $\text{CaCO}_3$ , foi realizada pela titulação da amostra com solução padrão de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , na presença dos indicadores fenolftaleína e metil-orange (APHA, 1995).

O material particulado em suspensão foi detectado por gravimetria; uma porção homogênea de amostra de 250 mL foi filtrada sob pressão reduzida em filtro de acetato de celulose  $0,45\mu\text{m}$  de porosidade e 47mm de diâmetro; o material retido foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$ ; o aumento de peso do filtro em relação ao peso do mesmo antes da filtração representa o resíduo não-filtrável (STRICKLAND & PARSONS, 1972).



As determinações de carbono orgânico (considera-se que, em geral, o carbono orgânico corresponde a 58% da matéria orgânica oxidável) por diferentes métodos e nitrogênio orgânico foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

### CARBONO ORGÂNICO EM SOLO E SEDIMENTOS

**Método A:** procedimento gravimétrico, o qual consiste na pesagem de uma certa quantidade de material (solo ou sedimento) com baixa granulometria ( $<40\mu\text{m}$ ), com posterior aquecimento em seqüências crescentes de temperatura ( $105^{\circ}\text{C}$ , 16 horas e  $360^{\circ}\text{C}$ , 2 horas). A perda expressa em percentagem da diferença de peso entre  $105^{\circ}\text{C}$  e  $360^{\circ}\text{C}$  corresponde às substâncias orgânicas (GROSS, 1971), sendo seu valor dividido por 1,724 para obtenção do carbono orgânico.

**Método B:** procedimento titrimétrico de oxi-redução, o qual consiste resumidamente na oxidação do carbono orgânico contido em uma determinada massa da amostra, com solução 1 N de dicromato de potássio em meio ácido, seguida de titulação do excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N, utilizando-se solução 1% de difenilamina como indicador (GAUDETTE *et al.*, 1974).

### NITROGÊNIO ORGÂNICO EM SOLO E SEDIMENTOS

**Método C:** procedimento de Kjeldahl, o qual emprega como solução digestora uma mistura de ácido sulfúrico, sulfato de cobre e sulfato de sódio, a fim de decompor a matéria orgânica transformando o nitrogênio da amostra em nitrogênio amoniacal, sendo este destilado em presença de hidróxido de sódio concentrado com o subsequente desprendimento de amônia que entra em contato com uma solução de ácido bórico, formando o tetraborato de amônio, que por hidrólise libera o hidróxido de amônio que é titulado por uma solução padrão de ácido sulfúrico (GUIMARÃES *et al.*, 1970).

### CARBONO ORGÂNICO EM ÁGUAS

**Método D:** determinação do oxigênio consumido (OC), a qual consiste na digestão da matéria orgânica contida na amostra com excesso de permanganato de potássio, em meio ácido, a  $80^{\circ}\text{C}$ , durante 30 minutos. O excesso de permanganato reage com um volume de oxalato de sódio equivalente ao volume de permanganato, e o excesso de oxalato é titulado com permanganato. Este método é aplicado para concentração a partir de  $1\text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  (CETESB, 1978). Através de relação estequiométrica se expressa em termos de  $\text{mg.L}^{-1}$  de C.

**Método E:** procedimento titrimétrico de oxi-redução, o qual consiste resumidamente na oxidação do carbono orgânico contido em um determinado volume de amostra, com solução 0,1 N de dicromato de potássio em meio ácido, seguida de titulação do excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05 N, utilizando-se solução de ferroína como indicador (STRICKLAND & PARSONS, 1972 *apud* BAUMGARTEN *et al.*, 1996).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS NATURAIS

Os parâmetros físicos, físico-químicos e químicos das águas aqui consideradas encontram-se discriminados na tabela 1. A tabela 2 mostra as concentrações de carbono orgânico e matéria orgânica nas amostras de águas, determinadas por diferentes métodos.

As águas subterrâneas têm uma amplitude térmica pequena, isto é, sua temperatura não é (aparentemente) influenciada pelas mudanças da temperatura atmosférica, já as águas superficiais sofrem variações mais acentuadas. Os valores obtidos neste trabalho (de 28,9 a 30,1°C durante a estiagem e de 26,9 a 27,4°C no período chuvoso) revelam a influência da linha do Equador, caracterizada por índices elevados, típicos de clima quente.

Os valores encontrados para a condutividade elétrica nas águas subterrâneas (47,6 a 212  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) evidenciam a presença de sais dissolvidos, os quais transformam-na num eletrólito capaz de conduzir a corrente elétrica. Para as águas superficiais, os valores (32,1 a 2920  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  durante a estiagem e 16,1 a 4650  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  no período chuvoso) são compatíveis com os resultados obtidos para a concentração de sólidos totais dissolvidos (16 a 1640  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  na estiagem e 7 a 2400  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no período chuvoso). O baixo valor de 34,40  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  registrado no período chuvoso (amostra A5, água estuarina), quase na maré mínima, durante a vazante, revela nítida influência de águas fluviais, com fluxo no sentido da foz.

A cor de uma água é consequência da presença de substâncias dissolvidas. Quando pura, e em grandes volumes, a água é azulada. Quando rica em ferro, é arroxeadada. Quando rica em manganês, é negra e, quando rica em ácidos húmicos, é amarelada. A medida da cor de uma água é feita pela comparação com soluções conhecidas de platina-cobalto ou com discos de vidro corados calibrados com solução de platina-cobalto (APHA, 1995). Uma unidade de cor corresponde àquela produzida por 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de platina, na forma de íon cloroplatinato (APHA, 1995). Os valores encontrados para cor nas amostras de águas analisadas (11 a 46 UC para as águas subterrâneas, 14 a 32 UC para as águas superficiais durante a estiagem e 58 UC a um valor maior que 500 UC durante o período chuvoso) indicam a presença de material húmico.

A turbidez é a medida da dificuldade de um feixe de luz atravessar uma certa quantidade de água. Ela é causada por matérias sólidas em suspensão (silte, argila, colóides, matéria orgânica, etc.). A cor da água interfere negativamente na medida da turbidez devido à sua propriedade de absorver luz (CUSTODIO & LLAMAS, 1976). Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), o limite máximo de turbidez em água potável deve ser 5 UNT. Os valores obtidos para as águas subterrâneas (de 9,99 a 48,50 UNT) estão muito acima do limite máximo aceitável, o que significa que as mesmas não estão próprias para consumo. Os valores encontrados para as águas superficiais (2,56 UNT a um valor maior que 1000 UNT durante a estiagem e 1,61 a 183 UNT durante o período chuvoso) são compatíveis com os valores obtidos para a concentração de material particulado em suspensão (2,8 a 2544  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  durante o período de estiagem e 3,8 a 334  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  durante o período chuvoso).

No período de estiagem, os valores de pH encontrados para as águas subterrâneas e para as amostras A6 e A8 (5,16 a 6,15) revelam a acidez das mesmas. Já os valores alcalinos de pH para as águas superficiais A5 e A7 (7,35 e 7,78), são compatíveis com os valores de acidez (0,00  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em  $\text{CaCO}_3$ ), o que revela a influência de águas oceânicas nesses ambientes no período observado, considerando que, em geral, as águas fluviais são mais ácidas. No período chuvoso, os índices de pH são mais baixos (entre 4,27 e 5,94 para as águas superficiais). Tais resultados mostram-se compatíveis com a predominância de ácidos orgânicos oriundos da decomposição da matéria orgânica da vegetação, tornando as águas superficiais mais ácidas. Águas superficiais amazônicas se caracterizam por baixos valores de pH resultantes de lixiviações de solos ácidos (SIOLI, 1967; LIMA & KOBAYASHI, 1988).

É interessante notar o valor de alcalinidade total para a amostra de água subterrânea A2 (126,70 mg.L<sup>-1</sup> em CaCO<sub>3</sub>). Tal valor produz uma concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 154,57 mg.L<sup>-1</sup>. Isto parece indicar que essas águas percolam rochas calcárias.

A maior parte de carbono orgânico na água é composta de substâncias húmicas; de certo modo, são de plantas degradadas, de materiais provenientes de animais e são resistentes à degradação microbiológica. As atividades fotossintéticas e as lixiviações dos solos contribuem com o carbono orgânico dissolvido no sistema aquático (McNEELY *et al.*, 1979; HUTZINGER, 1980/1986).

As concentrações de carbono orgânico nas amostras A4, A5 e A7, observadas durante a estiagem, indicam que a matéria orgânica nessas águas pode estar muito mais associada à influência dos manguezais e/ou do próprio plâncton das águas marinhas.

No presente trabalho, a concentração de matéria orgânica avaliada pelo método da oxidação por permanganato de potássio (método D) apresenta valores que variam de 3,48 a 25,88 mg.L<sup>-1</sup>. Através do método da oxidação por dicromato de potássio (método E), os valores foram mais elevados, variando de 11,03 a 34,69 mg.L<sup>-1</sup>. Com base nesses resultados, se verifica que o permanganato, em condições de ataque menos enérgicas, ataca somente a matéria orgânica mais facilmente reativa (mais lábil), enquanto que o dicromato, em condições mais enérgicas, além de atacar a matéria orgânica mais reativa, também ataca a mais resistente.

**Tabela 1.** Parâmetros físicos, físico-químicos e químicos das amostras de águas subterrâneas e superficiais analisadas. Períodos sazonais diferenciados (estiagem/2002 e chuvoso/2003).

Período	Amostra	T (°C)	ε (μS.cm <sup>-1</sup> )	Cor (UC)	Turbidez (UNT)	pH	Acidez (mg.L <sup>-1</sup> em CaCO <sub>3</sub> )	Alcalinidade total (mg.L <sup>-1</sup> em CaCO <sub>3</sub> )	MPS (mg.L <sup>-1</sup> )	STD (mg.L <sup>-1</sup> )
Estiagem (2002)	A1	28,9	47,6	11	48,50	5,90	4,95	6,44	n-d	n-d
	A2	29,0	212	46	34,50	6,15	8,91	126,70	n-d	n-d
	A3	29,3	149,6	16	9,99	5,99	14,85	0,00	n-d	n-d
	A4	29,4	136	29	>1000	6,62	0,00	3,16	2544	64
	A5	30,0	1527	14	617	7,35	0,00	63,89	736,1	863
	A6	30,1	32,1	32	3,68	5,16	14,95	0,00	3,2	16
	A7	30,0	2920	14	401	7,78	0,00	99,32	477	1640
	A8	29,4	43,0	19	2,56	5,90	14,95	12,35	2,8	20
Chuvoso (2003)	A4	27,3	52,4	250	28,00	5,37	5,14	17,18	30,4	25
	A5	27,4	34,4	>500	183	5,31	4,67	13,42	334	16
	A6	27,0	16,1	58	1,61	4,27	8,41	0,00	3,8	7
	A7	26,9	4650	>500	115	5,94	3,74	26,84	101,7	2400
	A8	27,0	21,5	68	1,77	5,02	3,74	2,68	4,4	10

T (temperatura); ε (condutividade elétrica); MPS (material particulado em suspensão); STD (sólidos totais dissolvidos); n-d (não-determinado).

**Tabela 2.** Concentrações de carbono orgânico e matéria orgânica nas amostras de águas determinadas por diferentes métodos. Período de estiagem de 2002.

Amostra	Carbono orgânico (mg C.L <sup>-1</sup> )		Matéria orgânica* (mg.L <sup>-1</sup> )	
	Método D	Método E	Método D	Método E
A1	0,24	n-d	0,41	n-d
A2	1,12	8,69	1,93	14,98
A3	0,56	n-d	0,96	n-d
A4	15,01	20,12	25,88	34,69
A5	8,62	11,63	14,86	20,05
A6	2,31	n-d	3,98	n-d
A7	8,54	10,45	14,72	18,02
A8	2,02	6,40	3,48	11,03

\*Matéria orgânica = 1,724 x Carbono orgânico; n-d (não-determinado).

### **AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLO E SEDIMENTOS**

Os teores de carbono orgânico e matéria orgânica nas diferentes amostras de solo e sedimentos, determinados por diferentes métodos, e os teores de nitrogênio orgânico encontram-se discriminados na tabela 3.

Os resultados obtidos para os sedimentos S1 e S2 produzem valores de razão C/N de, aproximadamente, 127 (para a amostra S2) e 31 (para a amostra S1). Com efeito, um valor elevado para C/N mostra domínio de compostos orgânicos não-nitrogenados sobre os nitrogenados, sugerindo para o sedimento S2 uma origem de resíduos vegetais da celulose.

O estudo da razão C/N constitui uma ferramenta para obter-se informações sobre a origem e a decomposição da matéria orgânica (ALONGI, 1996). A razão C/N nas florestas de manguezais pode chegar a valores superiores a 20 (ALONGI *et al.*, 1989; CIFUENTES *et al.*, 1996).

Os teores de matéria orgânica variam de 0,55 a 22,90%, de acordo com o método A (método gravimétrico) e de 0,16 a 20,64%, de acordo com o método B (método titrimétrico de oxi-redução). Os valores mais elevados, obtidos por gravimetria, devem-se ao fato de que o aquecimento em estufa e em mufla, a 105°C e a 360°C, respectivamente, provoca perda de componentes inorgânicos voláteis contidos na amostra, como água de constituição, por exemplo, além das substâncias orgânicas, logo, se observa um teor de carbono orgânico acima do esperado, de acordo com este procedimento.

**Tabela 3.** Teores de carbono orgânico e matéria orgânica nas amostras de solo e sedimentos determinados por diferentes métodos e teores de nitrogênio orgânico.

Amostra	C orgânico (%)		MO* (%)		N orgânico (%)
	Método A	Método B	Método A	Método B	Método C
S1	n-d	1,87	n-d	3,22	0,06
S2	n-d	8,87	n-d	15,29	0,07
S3	2,79	3,92	4,80	6,76	n-d
S4	9,26	7,66	15,96	13,21	n-d
S5	13,28	11,97	22,90	20,64	n-d
S6	7,05	4,92	12,15	8,48	0,03
S7	2,40	0,69	4,14	1,19	0,03
S8	1,93	0,25	3,33	0,43	0,02
S9	2,21	n-d	3,81	n-d	n-d
S10	0,67	0,37	1,16	0,64	n-d
S11	0,32	0,09	0,55	0,16	n-d
S12	0,85	0,22	1,47	0,38	n-d

\*Matéria orgânica = 1,724 x Carbono orgânico; n-d (não-determinado).

## COMENTÁRIOS FINAIS

A determinação de carbono orgânico pela perda ao fogo (método gravimétrico), trabalhando com amostra (solo, sedimentos) finamente dividida (baixa granulometria) e temperatura da ordem de 360°C (GROSS, 1971) talvez seja mais apropriada do que utilizar temperaturas mais elevadas, induzindo a erros, de acordo com as observações de Leong & Tanner (1999). Tais erros estão diretamente associados com a inclusão de outros materiais voláteis (água, gás carbônico, por exemplo) computados como matéria orgânica.

No entanto, mesmo trabalhando a 360°C, no estudo aqui realizado, quase todos (exceto um) resultados obtidos pela perda ao fogo mostraram-se mais elevados do que os resultantes da titulação com dicromato (quocientes de cerca de 7,7 vezes mais e mínimo de 1,1).

A complexidade orgânico-mineral das diferentes amostras (solo, sedimentos), selecionadas para este trabalho, talvez expliquem essa variação de resultados, quando se compara os dois métodos utilizados. Não é possível estabelecer uma razão (quociente) única entre os resultados disponíveis.

A determinação da matéria orgânica para águas naturais (superficiais, subterrâneas), empregando os oxidantes permanganato (oxigênio consumido) e dicromato, mostra, para os casos aqui estudados, que os resultados obtidos por este último reagente são, sistematicamente, mais elevados do que os oriundos do permanganato. As razões (quocientes) obtidas para ambos os resultados aqui apresentados mostram valores máximo de cerca de 7,8 e mínimo de 1,2.

Deste modo, espera-se que a complexidade química das amostras justifique tais variações. A provável ocorrência de matéria orgânica quimicamente mais resistente à

oxidação, que somente se manifesta sob ação do dicromato, elevará os valores dos resultados obtidos.

## CONCLUSÕES

Considerando a possibilidade de incluir outros componentes voláteis no cômputo da determinação da matéria orgânica pela perda ao fogo, torna-se mais apropriado o emprego da titulação de Walkley-Black na dosagem do carbono orgânico para amostras sólidas, tais como solos e sedimentos.

Para águas naturais, considerando a provável ocorrência de matéria orgânica mais refratária (quimicamente mais resistente), há necessidade de selecionar o método analítico mais apropriado: pelo permanganato, para a matéria orgânica mais lábil; pelo dicromato, em condições mais enérgicas, para a matéria orgânica quimicamente mais resistente.

## PALAVRAS-CHAVE

Métodos comparativos, matéria orgânica, amostras ambientais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro através da concessão de bolsa de iniciação científica.

## REFERÊNCIAS

ALONGI, D. M. The dynamics of benthic nutrient pools and fluxes in tropical mangrove forests. **Journal of Marine Research**, v. 54, p. 123-148, 1996.

ALONGI, D. M.; BOTO, K. G.; TIRENDI, F. Effect of exported mangrove litter on bacterial productivity and dissolved organic carbon fluxes in adjacent tropical nearshore sediments. **Marine Ecological Progress Series**, v. 56, p. 133-144, 1989.

APHA, American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 1995.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. **Manual de análises em oceanografia química**. Rio Grande: Editora da FURG, 1996. 132p.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. São Paulo: CETESB, 1978. 620p.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Guia de coleta e preservação de amostras de água**. São Paulo, 1987.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico. **Normalização Técnica NT-07: Análise físico-química das águas**. São Paulo, 1978.

- CHESTER, R. **Marine Geochemistry**. London: Unwin Hyman, 1990. 698p.
- CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R. B.; SOLORZANO, L.; CARDENAS, W.; ESPINOZA, J.; TWILLEY, R. R. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 43, p. 781-800, 1996.
- CUSTODIO, E. & LLAMAS, M. R. **Hidrología Subterránea**. 2 tomos. Barcelona: Omega, 1976. 2359p.
- DEGENS, E. T.; KEMPE, S.; RICHEY, J. E. **Biogeochemistry of major world rivers**. Scope 42. Brisbane: Wiley-Interscience, 1991. 356p.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 486p.
- FROELICH, P. N. Analysis of organic carbon in marine sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 25, p. 564-572, 1980.
- GAUDETTE, H. E.; FLIGHT, W. R.; TONER, L.; FOLGER, D. W. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 44, p. 249-253, 1974.
- GROSS, M. G. Carbon determination. In: CARVER, R. E. (ed.) **Procedure in sedimentary petrology**. New York: Wiley-Interscience, 1971. Cap. 25, p. 573-596.
- GUIMARÃES, G. A.; BASTOS, J. B.; LOPES, E. C. **Métodos de análise física, química e instrumental de solos**. Vol. 1, n. 1. Belém: IPEAN, 1970. 112p.
- HUTZINGER, O. **The handbook of environmental chemistry**. 3 vols, parts A, B, C, D. Heidelberg: Springer-Verlag, 1980/1986.
- LEONG, L. S. & TANNER, P. A. Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 875-879, 1999.
- LIMA, W. N. & KOBAYASHI, C. N. Sobre o quimismo predominante nas águas do sistema flúvio-estuarino de Barcarena (PA). **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, p. 53-71, 1988.
- MAXWELL, J. A. **Rock and mineral analysis**. London: Wiley-Interscience, 1968. 584p.
- McNEELY, R. N.; MEIMANIS, V. P.; DWYER, L. **Water Quality Sourcebook: A guide to water quality parameters**. Ottawa: Inland Water Directorate, Water Quality Branch, 1979. 77p.
- O'NEILL, P. **Environmental Chemistry**. London: Chapman & Hall, 1993. 268p.
- SAWYER, C. N. & McCARTY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. New York: McGraw-Hill, 1994. 532p.

SIOLI, H. Studies in Amazonian waters. In: **Atas do simpósio sobre a biota amazônica**. Vol. 3 (limnologia). Belém, p. 9-50, 1967.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**: genesis, composition, reactions. New York: Wiley-Interscience, 1982. 443p.

STRICKLAND, J. D. H. & PARSONS, T. R. **A practical handbook of seawater analysis**. Ottawa: Fisheries Research Board of Canada, Bull. 167, 1972.

SUGUIO, K. **Introdução à Sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 317p.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Cuantitativa**. Vol. 1. Buenos Aires: Editora Kapelusz, 1960. 812p.

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**, v. 37, p. 29-38, 1934.

WELTE, D. Organic geochemistry of carbon. In: WEDEPOHL, K. H. (ed.) **Handbook of Geochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1969.