

2

Revisão da Bibliografia e Legislação

Neste capítulo será feita uma revisão da bibliografia e da legislação. Serão abordados em seus sub-capítulos a água de produção, as substâncias húmicas e o uso de vegetais no biomonitoramento.

2.1.

Água de Produção

2.1.1.

Conceituação e destinos

A formação do petróleo se dá em rochas sedimentares e é fruto da deposição de matéria orgânica junto da areia e argila depositadas por rios e lagos, posteriormente cobertas por outras camadas de rocha e submetidas à pressão e ao calor. O óleo que é originado dessa forma passa por um processo de migração, e quando um conjunto de fatores encontra-se presente, em tempos geológicos compatíveis, tem-se uma acumulação de petróleo.

O óleo quando em migração forma reservatórios ao encontrar rochas porosas sem capacidade de armazenamento apreciável e, portanto, sem a capacidade de acumular petróleo. As rochas reservatório, entretanto, para conterem o petróleo, precisam ser capeadas por uma outra camada que seja impermeável, caso contrário o óleo continua seu processo de migração, não originando assim os acúmulos.

Tanto o volume quanto as dimensões do reservatório variam de campo para campo, desde centenas de metros de espessura a milhares de quilômetros quadrados de área até poucos metros de espessura e algumas centenas de metros quadrados de área, podendo assim seu volume, dependendo da porosidade e das dimensões, variar de milhares até milhões de metros cúbicos.

Normalmente, encontram-se presentes em um reservatório de petróleo: óleo, gás e água. A água presente tanto pode ser originária daquela em contato com a

matéria orgânica quanto pode ter chegado ao reservatório vindo de outro local. Devido às diferenças de densidade, o gás, na maior parte dos casos, ocupa a parte superior do reservatório e a água a parte inferior.

O petróleo contido numa formação se encontra submetido a uma pressão que, na maioria dos casos, é equivalente à coluna d'água salgada, desde o reservatório até a superfície. Com esta pressão é que, geralmente, se dá início a produção do poço. No entanto, com o decorrer da produção, a pressão no reservatório vai reduzindo, tornando necessária a adoção de técnicas de recuperação do óleo.

Dentre as técnicas adotadas, pode-se citar como mais importante a de injeção de água. Nesta técnica, água, em geral do mar, é bombeada e injetada no aquífero para ocupar o volume deixado pelo óleo produzido, reduzindo assim a queda da pressão no reservatório.

Com a produção de petróleo, as interfaces óleo-gás e óleo-água variam e durante a vida do campo a interface de gás decresce e a de água aumenta. De qualquer maneira, produz-se sempre, além do óleo, em maiores ou menores quantidades, também gás e água. Assim, com o passar do tempo de produção do campo, não somente a proporção como também a composição da água de produção é modificada.

A água produzida, no caso da utilização de água de injeção, é inicialmente constituída apenas de água de formação, e, com o decorrer do tempo, se torna cada vez mais água de injeção, podendo também ser constituída de água condensada com alguns hidrocarbonetos leves, como acontece em alguns casos de produção de gás.

O volume de água produzida é significativo e, no mínimo, comparável ao volume de óleo retirado de cada reservatório. No começo da produção, a quantidade de água produzida junto com o óleo é, normalmente, baixa, mas à medida que o campo de petróleo envelhece, este volume pode aumentar consideravelmente (Somerville, 1987). Esse valor pode chegar a até 90% da produção antes que o poço possa ser considerado economicamente inviável.

Dois destinos podem ser dados à água produzida quando ela chega à superfície durante a produção: tratamento para então descartar no mar ou reinjeção no poço, atuando, nesse caso, como água de injeção, no lugar da água do mar.

No Brasil, atualmente, o principal destino dado à água produzida ainda consiste do descarte no mar.

2.1.2. Composição

A composição da água de produção traz além da água em si, seu principal constituinte, uma série de sais inorgânicos e substâncias orgânicas, encontradas em menores quantidades e característicos da formação geológica de onde a água foi produzida. Sua composição química é bastante complexa, incluindo óleo disperso, hidrocarbonetos dissolvidos, ácidos orgânicos, metais e radionuclídeos naturais e ainda traços dos produtos químicos utilizados nos processos de separação e na própria linha de produção.

Os componentes inorgânicos encontrados na água de produção são em primeiro lugar os sais inorgânicos. Esses componentes inorgânicos são, em geral, semelhantes aos da água do mar, sendo, entretanto, normalmente observados em concentrações mais elevadas. Vários metais como bário, níquel, chumbo, cromo, prata e zinco estão presentes em concentrações substancialmente mais altas (E&P Fórum, 1994). Metais como bário e estrôncio podem ser destacados dos demais por contribuir, na forma de sulfatos, para a formação de incrustações de difícil remoção.

Uma série de trabalhos publicados foca a composição da água de produção, contribuindo para seu maior entendimento, mas também para a constatação de sua grande variabilidade.

Com relação à avaliação das concentrações de espécies metálicas, Jacobs et al (1992) encontraram perfis bastante distintos nas águas de produção descartadas pela Shell Expro and NAM em plataformas de campos de óleo e gás do mar do norte, como é possível se observar na tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações médias de metais nas águas de produção descartadas no Mar do Norte pela Shell Expro e NAM em 1989, conforme adaptado de Jacobs et al (1992).

Elemento	Concentração média (mg/L)				
	Campos de petróleo			Campos de gás	
	Brent	Outros do Norte	Mar do Norte Central	Setor Britânico	Setor Holandês
Al	0,66	0,83	2,33	4,48	nd
As	nd	nd	nd	nd	0,01
B	20,89	26,49	81,55	1,70	82,61
Ba	1,27	1,92	3,44	0,66	6,60
Be	nd	nd	nd	nd	0,61
Ca	1167	467,9	6010	5560	7240
Cd	<0,10	0,01	<0,10	0,03	0,19
Co	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	<0,1
Cr	0,10	0,10	0,10	0,26	0,07
Cu	<0,06	0,6	0,8	0,6	0,01
Fe	1,81	3,78	5,93	66,09	nd
Hg	<0,003	<0,003	<0,003	<0,001	0,004
K	375,4	393,8	1048,2	199,6	266,1
Li	1,44	4,21	17,15	52,38	nd
Mg	770,8	711,7	816,2	445,7	994,4
Mn	0,27	0,65	1,72	1,18	11,33
Na	8611	1060	42909	8185	35484
Ni	0,10	0,23	0,90	1,22	0,08
Pb	<0,20	<0,05	<0,05	0,38	0,84
Sb	nd	nd	nd	nd	0,26
Se	nd	nd	nd	nd	0,002
Sn	nd	nd	nd	nd	0,07
Sr	13,98	29,75	393,0	65,56	154,27
V	<0,10	<0,10	0,10	0,07	<0,1
Zn	0,49	0,84	4,59	0,20	68,96

Nota: nd - não determinado

Quando comparados com os valores obtidos por Neff et al (1992) em águas de produção das plataformas de Eugene Island e Lake Pelko, localizadas no Golfo do México (Ver tabela 2), percebe-se que, enquanto algumas espécies metálicas apresentam diferenças quanto à suas concentrações bastante significativas, mas de ordem de grandeza similares, como é o caso do Bário, espécies como o Cádmio apresentam valores cerca de cem mil vezes menores que os determinados por Jacobs et al.

Tabela 2 - Concentrações médias de diversas classes de compostos orgânicos e metais em água de produção das plataformas de produção Eugene Island e Lake Pelto, (valores em µg/L, exceto para salinidade), conforme adaptado de Neff et al (1992).

Compostos	Eugene Island	Lake Pelto
Carbono orgânico total	220.000	298.000
Saturados totais	28.400	17.100
Aromáticos totais	2.500	3.300
Hidrocarbonetos totais	30.900	20.400
Total de n-alcanos	2.677	606
Total de HPA	80	142
Total de hidrocarbonetos voláteis	11.308	5.515
Cetonas	2.230	1.320
Fenóis	2.720	675
Salinidades (partes por mil)	183	150
Metais		
Bário	37.400	11.500
Cádmio	0,32	0,12
Crômio	1,11	0,71
Cobre	6,36	0,40
Chumbo	17,9	1,50
Mercúrio	0,06	0,07
Níquel	0,40	1,27
Prata	<0,20	<0,20
Zinco	1.200	125

Em estudo realizado por Tibbetts et al (1992), essa enorme dispersão das concentrações de espécies metálicas em águas de produção fica explícita. Apesar de ter como foco de estudo os descartes das plataformas Murchinson e Hutton LTP operadas pela Conoco (UK) Limited e localizadas na região norte do Mar do Norte, Tibbetts et al apresentam um resumo de valores encontrados na literatura para cátions metálicos em águas de produção ao redor do mundo, como é possível observar na tabela 3.

Tabela 3 - Resumo de valores de literatura de cátion em águas de descarte (mg/L), conforme adaptado de Tibbetts et al (1992).

Metal	Mundo	Mar do Norte
Cálcio	13 - 25800	151 - 5700
Sódio	132 - 97000	5000 - 43600
Potássio	24 - 4300	160 - 744
Magnésio	8 - 6000	25 - 791
Ferro	<0,1 - 100	1 - 33
Alumínio	310 - 410	Não citado
Boro	5 - 95	15 - 95
Bário	1,3 - 650	1,3 - 218
Cádmio	<0,005 - 0,2	Não citado
Cobalto	Não citado	Não citado
Crômio	0,02 - 1,1	Não citado
Cobre	<0,002 - 1,5	0,01 - 1,0
Lítio	3 - 50	Não citado
Manganês	<0,004 - 175	Não citado
Níquel	Não citado	Não citado
Chumbo	0,002 - 8,8	3,3 - 8,8
Silica	Não citado	Não citado
Estrôncio	0,02 - 1000	15 - 550
Titânio	<0,01 - 0,7	Não citado
Vanádio	Não citado	Não citado
Ítrio	Não citado	Não citado
Zinco	0,01 - 35	0,01 - 35
Arsênico	<0,005 - 0,3	Não citado
Estanho	Não citado	Não citado
Antimônio	Não citado	Não citado
Mercúrio	<0,001 - 0,002	Não citado
Prata	<0,001 - 0,15	Não citado
Fósforo	Não citado	0,01 - 111
Berílio	<0,001 - 0,004	Não citado
Molibdênio	Não citado	Não citado
Tório	Não citado	Não citado

Veguería (2002), em sua tese de doutorado, analisou teores de metais traço em água produzida das plataformas da PETROBRAS Pampo e Pargo na Bacia de Campos. Seus resultados podem ser encontrados na tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de três amostras de água produzida da ETE-Cabiúnas (parte solúvel, em µg/L), conforme adaptado de Veguería (2002).

Elemento	Amostras de efluentes		
	11/8/1998	12/8/1998	13/8/1998
Ba	25600	1240	24300
Cd	0,09	0,24	0,11
Cu	49,8	94,4	25,2
Fe	n.m.	n.m.	n.m.
Mo	< 0,01	40,8	0,46
Ni	1,39	1,33	1,47
Pb	1,44	0,35	2,63
V	0,2	0,14	0,46
Zn	n.m.	n.m.	n.m.

Os valores para as concentrações de Bário, 25,6, 1,24 e 24,3 mg/L, são compatíveis tanto com os reportados por Neff et al (maiores valores reportados) quanto Jacobs et al (menor valor reportado). Os resultados obtidos por Veguería se encontram ainda dentre os valores mais baixos quando levada em consideração a faixa de valores de concentrações de Bário mundiais apresentada por Tibbetts et al.

2.1.3.

Problemática ambiental - Regulamentação CONAMA 357/2005

Podem ser apontadas cinco fontes principais para o impacto ambiental causado pelas atividades da indústria de petróleo *offshore*: a água de produção, os fluidos e cascalhos de perfuração, os produtos químicos industriais utilizados nas atividades de produção, os acidentes envolvendo derrames de óleo e, finalmente, os distúrbios físicos das próprias instalações e obras de engenharia da plataforma. Em relação aos efluentes gerados pelas atividades de exploração e produção, é possível considerar a água produzida o principal deles. Fluidos de perfuração, emulsões oleosas, dentre outros efluentes envolvidos, contribuem, em volume, apenas com uma pequena parcela desses rejeitos, sendo a água produzida responsável pela maior parcela.

Em termos mundiais, um grande número de países limita o lançamento no mar de efluentes de água produzida em plataformas marítimas de produção apenas em relação ao parâmetro óleos e graxas.

A regulamentação brasileira, entretanto, não impõe limites específicos para o descarte das plataformas de produção. Os requerimentos legais a serem

cumpridos para a emissão de efluentes se encontram prescritos pela resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, que estabelece em seus artigos 18, 19 e 20, os limites para as águas salinas do Território Nacional e regulamentam o descarte de efluentes de qualquer fonte poluidora em seu artigo 34. Estes limites são os mesmos para qualquer corpo receptor, independente de seu uso ou tamanho, tendo os parâmetros de qualidade do corpo receptor sido estabelecidos nesta mesma resolução.

O artigo 34 estabelece como limite para o efluente com relação a óleos e graxas, 50 mg/L de óleos vegetais e gorduras animais e 20 mg/L de óleos minerais. No entanto, diferentemente de outros países, são estabelecidos no Brasil uma série de outros parâmetros a serem obedecidos, que se encontram dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Condições estabelecidas no artigo 34 da Resolução CONAMA 357/2005

Parâmetros Inorgânicos	
Substância	Valor Máximo Admissível
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário Total	5,0 mg/L Ba
Boro Total	5,0 mg/L B
Cádmio Total	0,2 mg/L Cd
Chumbo Total	0,5 mg/L Pb
Cianeto Total	0,2 mg/L CN
Cobre Dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo Total	0,5 mg/L Cr
Estanho Total	4,0 mg/L Sn
Ferro Dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto Total	10,0 mg/L F
Manganês solúvel	1,0 mg/L Mn
Mercúrio Total	0,01 mg/L Hg
Níquel Total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio Amoniacal Total	20,0 mg/L N
Prata Total	0,1 mg/L Ag
Selênio Total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco Total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	
Substância	Valor Máximo Admissível
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoadipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

Entretanto, diferentemente de outros países, a Resolução CONAMA 357/2005 deixa, em seu artigo 25, uma abertura para que esses limites sejam relaxados, desde que seja garantida a qualidade do corpo receptor, conforme sua classificação, em Estudo de Impacto Ambiental (EIA) realizado pela entidade emissora do efluente. Os volumes de água produzida passíveis de serem descartados no mar para plataformas na costa brasileira podem então ser determinados dessa forma.

2.1.4. Tratamentos atuais e novas propostas

Os métodos de tratamento e disposição das águas produzidas utilizados em campo dependem de muitos fatores, tais como: volumes envolvidos, constituição da água e localização do campo, assim como os limites da legislação ambiental vigente. Para serem consideradas viáveis, as tecnologias de tratamento devem apresentar elevada eficiência e baixo custo operacional. Além disso, em se tratando de instalações *offshore*, devem também ser compactas, devido ao caráter crítico das restrições de espaço e peso em tais casos.

Os primeiros sistemas utilizados em plataformas no Brasil consistiam de um vaso separador água/óleo que recebia a água após a passagem por um desgaseificador, que removia a parcela de gás dissolvido.

Entretanto, por inúmeros motivos, esses sistemas nunca apresentaram bons desempenhos nas rotas de produção em que foram implementados, deixando clara a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias.

Uma das primeiras tecnologias que surgiram como fruto da necessidade de equipamentos mais compactos e que não sofressem a influência do balanço dos sistemas de produção semi-submersíveis foi o hidrociclone.

De forma paralela, as pesquisas por equipamentos que, associados ou não a hidrociclones, levassem a valores desejáveis de óleo e graxa presentes na água, continuou. Foram testados assim, com o objetivo de melhorar a separação água-óleo, filtros, membranas, centrífugas e flotores. E, em associação com estes novos equipamentos, produtos polieletrólitos começaram a ser utilizados para auxiliar no processo de separação.

Os tratamentos citados, entretanto, em sua grande maioria têm foco somente na redução do teor de óleo e graxas na água, não contribuindo, geralmente, para a redução dos valores de outros parâmetros também controlados pela legislação.

De qualquer forma, as tecnologias em operação hoje para o tratamento da água não podem ser consideradas como satisfatórias, tornando necessária a consideração de novas alternativas.

2.2. Substâncias húmicas

2.2.1. Definição, origem e formação

Substâncias húmicas são geralmente vistas como importantes componentes de solos e águas naturais. Estas são formadas durante a humificação de matéria orgânica, vegetal e animal, por microorganismos do solo. Esses microorganismos decompositores justamente utilizam-se da energia contida nesses resíduos para sobreviver, levando à geração do húmus nesse processo.

De acordo com a definição clássica, substâncias húmicas são “a categoria geral de substâncias orgânicas heterogêneas de ocorrência natural que podem ser geralmente caracterizadas como sendo de coloração amarela a preta, de alto peso molecular e de comportamento refratário” (Aiken, 1985).

Substâncias húmicas são usualmente separadas em três frações: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas.

Recebe a denominação de ácidos húmicos a fração insolúvel em água em condições acídicas ($\text{pH} < 2$) e solúvel em valores mais elevados de pH. De ácidos fúlvicos a fração solúvel em água sob quaisquer condições. E de huminas a fração insolúvel em água em quaisquer valores de pH. As propriedades das substâncias húmicas seriam então dependentes tanto da razão entre estas três frações quanto do conteúdo de sua parte inorgânica.

Existem pelo menos quatro vias principais propostas para a formação das substâncias húmicas durante a decomposição de resíduos no solo. O principal processo consiste da oxidação de substratos hidrolisados monoméricos, para levar a formação de polímeros macromoleculares de cor mais ou menos escura e massa molecular elevada.

Um dos mecanismos propostos se trata da formação do húmus a partir da polimerização não enzimática por condensação entre aminoácidos e açúcares, formados como subprodutos da atividade microbiana. Os outros dois mecanismos envolveriam a participação de quinonas, enquanto, em um último mecanismo, representando a teoria clássica, as substâncias húmicas seriam derivadas de ligninas modificadas.

A fração húmica no solo consiste de um complexo sistema de moléculas que possuem uma larga faixa de pesos moleculares. O peso molecular médio de um ácido húmico se encontra entre 50000 e 100000 daltons, com poucas moléculas ultrapassando os 250000 daltons. Um ácido fúlvico “típico” possui peso molecular entre 500 e 2000 daltons (Stevenson, 1994).

2.2.2. Caracterização e estrutura

A determinação da estrutura das substâncias húmicas, bem como a bioquímica de sua formação, constituem ainda hoje, apesar de vários estudos na área, um dos aspectos pouco compreendidos da química do húmus (Rocha e Rosa, 2003).

Assim sendo, ácidos húmicos e fúlvicos não podem ser descritos por estruturas moleculares únicas e quimicamente definidas. Ambos ácidos são operacionalmente definidos por modelos estruturais baseados em dados disponíveis em termos de composição, estrutura, função e comportamento e contendo as mesmas unidades estruturais básicas e mesmos tipos de grupos funcionais (Senesi, 1993).

Na literatura existe uma série de propostas estruturais para as substâncias húmicas como as sugeridas por Flaig (1960), Steelink (Steelink, 1985), Schulten e Schnitzer (1993) e Stevenson (1994) para ácidos húmicos e Schnitzer (1978) ou Buffle (1977) para ácidos fúlvicos.

Entretanto, segundo Stevenson (1985), nenhuma parece ser inteiramente satisfatória. Supõe-se que as dificuldades para essa definição se encontrem presentes não somente devido à complexidade e heterogeneidade estrutural das substâncias húmicas, mas, principalmente, pela falta de uma identidade estrutural genérica a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição.

A Figura 1 mostra modelos estruturais de substâncias húmicas propostos por Stevenson e Buffle, enquanto a Figura 2 apresenta o modelo estrutural proposto por Schulten e Schnitzer para um ácido húmico.

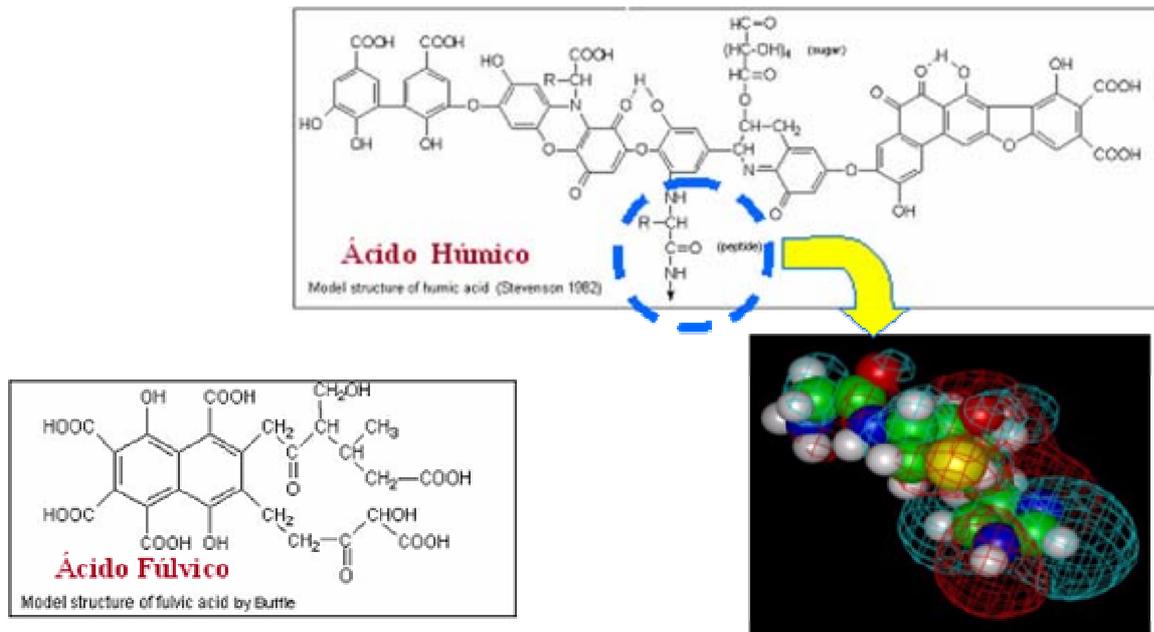


Figura 1 – Modelos estruturais de ácido húmico e fúlvico segundo Stevenson e Buffle

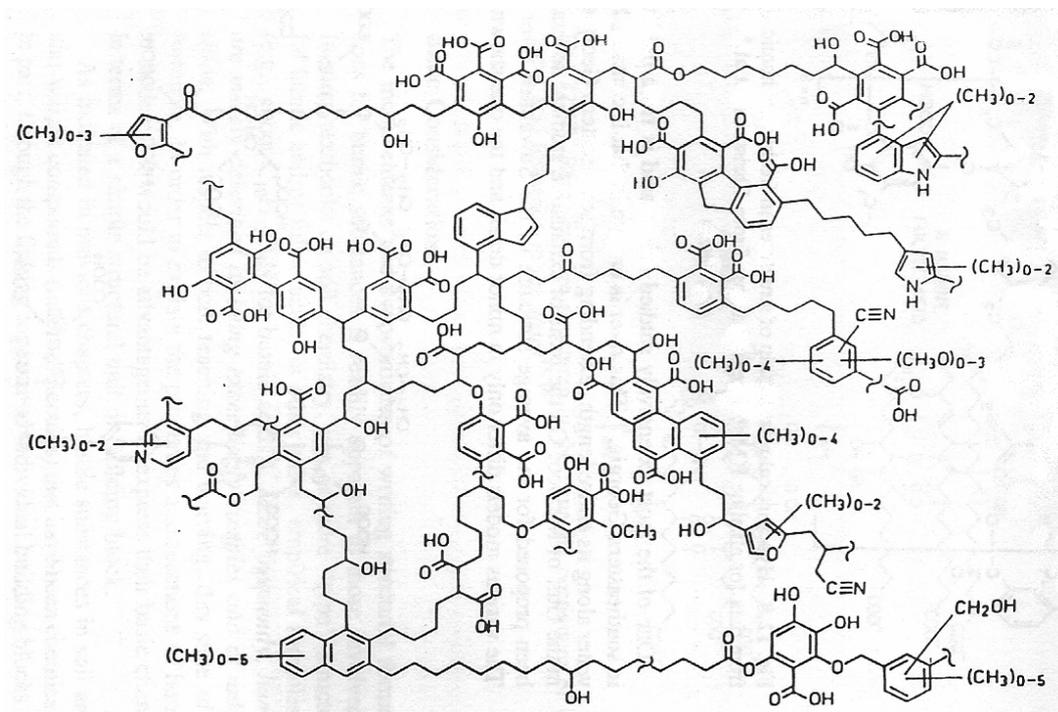


Figura 2 – Modelo de ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (Stevenson, 1994)

No trabalho de Kochany (2002) este afirma que, do ponto de vista físico-químico, ácidos húmicos são agregados complexos de substâncias amorfas de elevado peso molecular e coloração marrom a preta. Como funções químicas contêm núcleos aromáticos carboxílicos, fenólicos, amino e quinona, com baixos

graus de condensação, os quais são incorporados por partes de caráter não aromático.

Esse conceito, de que as substâncias húmicas seriam macromoléculas, é dividido por um grande número de pesquisadores. Entretanto, Piccolo (2000), baseado em cromatografia e utilizando eletroforese capilar, sugere um novo conceito a respeito da estrutura das substâncias húmicas. Segundo seus estudos, as substâncias húmicas não possuiriam estrutura de alta complexidade, mas seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas.

De qualquer forma, o paradigma da estrutura das substâncias húmicas permanece, enquanto novos procedimentos analíticos e desenvolvimentos, especialmente na área de espectroscopia, têm sido desenvolvidos visando a obtenção de resultados mais contundentes para suportar as hipóteses propostas (Rocha e Rosa, 2003).

Mesmo com as contradições existentes quanto a seus modelos estruturais, algumas características das substâncias húmicas se encontram bem definidas. As substâncias húmicas extraídas de solos possuem composição elementar média como apresentada na Tabela 6 e sabe-se que ácidos húmicos e fúlvicos apresentam alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos (Stevenson, 1985).

Tabela 6 – Composição elementar média de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de solos, conforme adaptado de Calderoni e Schnitzer (1984)

Substâncias Húmicas	Composição Elementar Média				
	C	H	O	N	S
Ácido Húmico	53,8-58,7	3,2-6,2	32,8-38,3	0,8-4,3	0,1-1,5
Ácido Fúlvico	40,7-50,6	3,8-7,0	39,7-49,8	0,9-3,3	0,1-3,6

De acordo com os dados apresentados na tabela 6 é possível verificar-se que os ácidos húmicos têm maior teor de carbono e menor teor de oxigênio. A razão C/H é maior para o ácido húmico indicando maior aromaticidade e uma estrutura mais condensada (Rocha e Rosa, 2003).

A tabela 7 mostra a variação do conteúdo de grupos oxigenados presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de diferentes tipos de solo. É possível explicar as variações observadas pelas diferentes condições ambientais as quais

possuem influência no processo de decomposição da matéria orgânica e na formação de matéria húmica.

Tabela 7 – Conteúdo de grupos oxigenados (meq/Kg) de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de diferentes tipos de solo, conforme adaptado de Stevenson (1994).

Grupo Funcional	Solo			
	Ácido	Neutro	Subtropical	Tropical
Ácidos Húmicos				
Acidez Total	57-59	62-66	63-77	62-75
COOH	15-57	39-45	42-52	38-45
OH ácido	32-57	21-25	21-25	22-30
OH alcoólico	27-35	24-32	29	2-16
Cetona C=O	1-18	45-56	8-15	3-14
OCH ₃	4	3	3-5	6-8
Ácidos Fúlvicos				
Acidez Total	89-142	----	64-123	82-103
COOH	61-85	----	52-96	72-112
OH ácido	28-57	----	12-27	3-57
OH alcoólico	34-46	----	69-95	26-95
Cetona C=O	17-31	----	12-26	12-42
OCH ₃	3-4	----	8-9	3-12

Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi empregada para caracterizar as formas de nitrogênio e fósforo presentes nas substâncias húmicas. Foi identificada a presença de nitrogênio na forma de amida, o que indica a presença de materiais proteínicos. Outras formas de estruturas orgânicas contendo nitrogênio, como grupamentos indóis, pirróis, imidazóis e amino, também foram detectados, mas em menor abundância (Essington, 2004). A RMN identificou a presença tanto de formas orgânicas quanto inorgânicas de fósforo em substâncias húmicas (Essington, 2004).

2.2.3.

Rotas para a obtenção

A maioria das rotas para a obtenção de substâncias húmicas se baseia na extração de compostos naturalmente presente em solo e águas.

Stevenson (1994) compilou um resumo de métodos utilizados para a recuperação de substâncias húmicas do solo. Todos os métodos citados consistem de extrações que podem envolver o uso de bases fortes, como NaOH e Na₂CO₃, sais neutros, como Na₄P₂O₇, NaF e sais de ácidos orgânicos, quelantes orgânicos,

como a 8-hidroxi quinolina, ácido fórmico anidro, assim como um solvente acetona-água-HCl.

Com relação às substâncias húmicas aquáticas, Rocha e Rosa (2003) apresentam uma larga gama de possibilidades para a extração e concentração destas substâncias. As extrações podem ser realizadas via destilação a vácuo, liofilização ou co-precipitação. Além da utilização de métodos de sorção, em alumina, nylon e poliamida, carbono ou resina macroporosa não-iônica, ou métodos de troca-iônica, pelo uso de resinas fortemente ou fracamente básicas.

Alguns trabalhos voltados para a obtenção de substâncias húmicas sintéticas também podem ser encontrados. Schnitzer et al (1984) realizaram a síntese de ácidos húmicos através da polimerização de fenóis monoméricos, como o catecol, a hidroquinona e o pirogalol, na presença de H₂O₂ como doador e peroxidase como catalisador.

Já Kappler et al (2000), apesar de também seguirem a rota da polimerização via radicais livres, iniciada pela peroxidase, utilizaram não somente compostos fenólicos, mas sim uma mistura destes com aminoácidos e carboidratos, obtendo um produto que se assemelhava às substâncias húmicas obtidas de solos tropicais.

Mais recentemente, Jung et al (2005) sintetizaram moléculas semelhantes às húmicas via reação oxidativa entre o catecol e um aminoácido (glicina) ou um dipeptídeo (triglicina). A rota utilizada foi considerada promissora e as moléculas sintéticas apresentavam as principais características químicas dos ácidos húmicos de origem natural.

Já a companhia russa *Electrophysical and Acoustical Technologies (EPHAT Ltd.)* se utiliza de uma rota alternativa de síntese para a obtenção de compostos húmicos. A rota em questão é formada por duas etapas. Na primeira, uma extração da matéria carbonácea do carvão é realizada através de um processo vibroacústico, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. A vibração induzida por este processo intensifica a transferência de massa, reduzindo consideravelmente sua duração e aumentando a produtividade específica, tornando o processo de extração bastante eficiente. A separação do extrato da matéria-prima inicial é efetivada no próprio equipamento vibroacústico. Já na segunda etapa, uma oxidação eletroquímica é realizada, levando à formação dos grupamentos carboxílicos, característicos das substâncias húmicas. Segundo a companhia, uma das possíveis vantagens da rota utilizada em relação às

convencionais é o fato de que os compostos húmicos produzidos por essa via tendem a preservar uma grande capacidade de troca iônica, por possuírem poucos íons metálicos em sua estrutura.

2.2.4. Propriedades coloidais

O estado coloidal representa a condição intermediária entre soluções verdadeiras, onde as partículas possuem dimensões iônicas ou moleculares, e suspensões de partículas, onde as partículas são suficientemente grandes para decantarem sob a influência da gravidade.

Estudos de microscopia eletrônica mostram que os ácidos húmicos se encontram dentro da faixa de tamanho de colóides. Alguns ácidos fúlvicos, peso molecular mais baixo, no entanto, são pequenos demais para serem classificados como tal (Stevenson, 1994).

Reações químicas e físicas de diversos tipos são largamente favorecidas em ambientes coloidais devido às superfícies específicas relativamente altas associadas às pequenas partículas. Na tabela 8 é possível observar os diâmetros médios para partículas variadas.

Tabela 8 – Tamanho relativo de partículas, conforme adaptado de Stevenson (1994).

Partícula	Diâmetro Aproximado
Átomos	0,1 - 0,6 m μ
Moléculas	0,2 - 5,0 m μ
Grupamentos moleculares	0,5 - 10 m μ
Partículas Coloidais	0,001 - 10 m μ
Partículas Microscópicas Visíveis	> 250 μ m
Argila Coloidal	< 0,2 μ m
Argila	2 μ m
Areia Fina	0,10 - 0,25 mm

Nota: 1 Å (Ångstrom) = 10^{-7} mm = 10^{-8} cm; 1 m μ (milimicron) = 10^{-6} mm = 10^{-7} cm;
1 μ m (micrometro) = 10^{-3} mm = 10^{-4} cm

Três dos principais tipos de grupamentos hidroxilados, considerados responsáveis por grande parte da carga associada com estes colóides, são os grupamentos carboxila, hidroxila fenólica e hidroxila alcoólica. Cargas positivas e negativas no colóide húmico se desenvolvem na medida em que íons H⁺ são ganhos ou perdidos por esses grupamentos. Assim, tanto cátions como ânions são atraídos e absorvidos pelo colóide húmico. No entanto, os sítios carregados

negativamente sempre se encontram em maior número, e uma grande carga líquida negativa é associada ao húmus. Devido a sua grande superfície específica e grande número de grupamentos hidrofílicos, o húmus é capaz de absorver grandes quantidades de água por unidade de massa. Entretanto, o húmus também contém muitos sítios hidrofóbicos, podendo assim também adsorver uma vasta gama de compostos hidrofóbicos, como os orgânicos não polares (Brady e Weil, 2002)

A visão moderna da natureza coloidal dos ácidos húmicos é a de que estes, diferentemente de serem moléculas de grandes cadeias, consistem de macromoléculas agregadas que podem adotar a configuração de um fio enrolado quando em solução. A forma da molécula em solução, entretanto, é extremamente influenciada pelo pH, a presença de sais neutros e possivelmente da concentração. Em condições neutras ou levemente alcalinas, as moléculas se encontram no estado expandido devido à repulsão mútua de grupamentos ácidos carregados (ex. COO^-); em pHs baixos e na presença de eletrólitos neutros, ocorre a contração da molécula devido à redução das cargas, levando a molécula a tomar uma forma mais esférica. Em pH extremamente baixo e em altas concentrações, os agregados de moléculas ocorrem (Stevenson, 1994).

Baalouska et al (2006) puderam observar essas mudanças conformacionais ao investigarem o tamanho e conformação do Ácido Húmico do Rio Suwannee (Suwannee River Humic Acid - SRHA) com soluções sintéticas. Eles concluíram que os principais fatores que afetam a estrutura e o tamanho do sistema do ácido húmico são o pH, o tipo e concentração do cátion e o tempo de residência. No caso do sódio, após 10 minutos da preparação da amostra, numa concentração fixa de NaCl percebeu-se que tamanho da SRHA aumentou com o pH, enquanto, a um pH determinado o tamanho da SRHA crescia até a concentração de 0,02M, decrescendo em concentração mais elevadas. Já para o Cálcio dois comportamentos foram observados, dependendo do tempo de residência. Após 10 minutos da preparação da amostra, numa concentração fixa de CaCl_2 percebeu-se que tamanho da SRHA aumentou com o pH e, num pH determinado, aumentou com a concentração do sal. Entretanto, quando transcorridas 20h da preparação da amostra, numa concentração determinada de CaCl_2 , o tamanho médio da SRHA aumentava quando o pH ia de 4,5 a 7,5, e diminuía quando em pH 9,3. Num dado pH, o tamanho da SRHA crescia até concentração de 0,05M de CaCl_2 , também

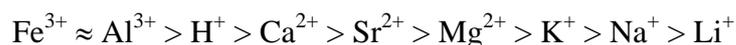
decrecendo em concentrações mais elevadas de até 0,5M. Foi observado que cátions divalentes, como o cálcio, tiveram um maior efeito no tamanho do ácido húmico que os monovalentes, como o sódio.

2.2.5. Coagulação

Ácidos húmicos e fúlvicos, como outros colóides orgânicos, podem precipitar de soluções pelo efeito de eletrólitos. O grau em que a floculação ocorre depende de fatores como o pH e a natureza do eletrólito. A concentração do eletrólito também é importante, particularmente para cátions monovalentes. Em condições de pH próprias, cátions trivalentes, e até certos cátions divalentes, são eficazes na precipitação de soluções bastante diluídas; cátions divalentes em geral são eficazes somente em concentrações relativamente elevadas de partículas. Devido a seu elevado peso molecular, os ácidos húmicos sofrem coagulação mais facilmente que os ácidos fúlvicos. E, no caso dos ácidos húmicos, os chamados cinzas, floculam em concentrações mais baixas de eletrólitos que os marrons.

De acordo com a regra de Schultz-Hardy, cátions trivalentes são mais eficazes na coagulação de matéria húmica que cátions divalentes, que por sua vez são mais efetivos que os monovalentes.

Para uma variedade de cátions tri, di e monovalentes, a floculação de substâncias húmicas segue a seguinte ordem:



O íon H^+ se comporta mais como um cátion divalente enquanto Mg^{2+} age como um divalente. Com relação ao íon H^+ , um aumento da concentração deste é acompanhado pela redução do pH e uma mudança no equilíbrio $\text{R-COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-COOH}$.

Quando um íon trivalente, tal como Fe^{3+} ou Al^{3+} é adicionado a um ácido húmico, a precipitação ocorre a concentrações razoavelmente baixas, entretanto, o precipitado dissolve-se à medida que o pH ultrapassa 7,0 em uma titulação. Isso tem sido atribuído à formação de complexos hidroxilados solúveis. Para cátions mono e divalentes, a capacidade de coagulação aumenta com a diminuição dos raios dos íons hidratados, sendo a ordem de eficácia $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ e $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (Stevenson, 1994).

A influência de cátions divalentes na coagulação de ácidos húmicos foi tema de estudo de Wall e Choppin (2003). Esses pesquisadores observaram que a coagulação dos ácidos húmicos aumentava com a concentração dos sais, com a carga catiônica e, para cátion de mesma carga, com a densidade de carga catiônica. A coagulação do ácido húmico diminuía para valores de pH entre 4 e 7-8, não importando a ausência ou presença dos íons cálcio e magnésio. Na ausência de cátion divalentes, a coagulação se mostrava constante para pH acima de 8. Entretanto, na presença dos íons cálcio e magnésio, ela aumentava para pH acima de 9.

Kazpard et al (2006), baseados em estudos da agregação de substâncias húmicas por policátions incluindo alumínio, sugerem que os grupos funcionais envolvidos na agregação de substâncias húmicas mudam com o pH e com a concentração de coagulante. Assim, em baixas concentrações de alumínio, as espécies hidrolizadas ligariam-se seletivamente aos grupos carboxílicos em pH igual a 6 e aos grupos fenólicos em pH 8.

Segundo Kam e Gregory (2001), que estudaram a interação de substâncias húmicas com polieletrólitos catiônicos, a remoção de matéria orgânica de meios aquosos por processos de coagulação/floculação é altamente dependente da neutralização de cargas, seja por coagulantes metálicos ou por polímeros catiônicos.

Hankins et al (2006), além de reportarem em seus estudos que as ligações entre metais, como zinco e chumbo, e ácidos húmicos aumentam com a elevação do pH, afirmaram também que tais ligações seriam aumentadas no decorrer do processo de floculação, possivelmente devido a rearranjos estruturais da molécula húmica.

2.2.6. Interação com metais

A capacidade de ácidos húmicos e fúlvicos de formar complexos com metais traço se deve, principalmente, a suas concentrações incomumente altas de grupos funcionais que contém oxigênio. Tais grupos funcionais incluem COOH, OH alcoólico, fenólico e enólico, e C=O. Grupamentos amino e imino podem também estar envolvidos (Stevenson, 1994). No caso dos fúlvicos, grupos

funcionais contendo enxofre em teoria participariam potencialmente nos processos de complexação; entretanto, nenhuma evidência de interação entre metais e enxofre em substâncias fúlvicas foi encontrada (Essington, 2004).

Devido à natureza heterogênea das substâncias húmicas, a complexação de elementos traço pode ser considerada como ocorrendo em um grande número de sítios reativos com afinidades de ligação que vão de fracas forças de atração, como a iônica, até a formação de ligações coordenadas extremamente estáveis.

A ligação de um elemento traço ocorreria primeiro nos sítios que originassem os complexos mais fortes, como a formação de ligações coordenadas e estruturas cíclicas. À medida que estes sítios mais fortes se saturam, as ligações formadas nos sítios mais fracos se tornam mais importantes. Muitos pesquisadores têm enfatizado a formação de anéis com a estrutura do quelante, mas estes não podem ser considerados como a única, ou até a mais importante, unidade estrutural de complexação (Stevenson, 1994).

A interação entre metais e sítios de ligação fortes, de alta energia, resultaria nos chamados complexos *inner-sphere*. Os chamados *outer-sphere* envolveriam ligações fracas por água ou ligantes contendo oxigênio, como cetonas, fenóis e, predominantemente, grupamentos carboxílicos (Essington, 2004).

A captura de metais por substâncias húmicas é (semi-)quantitativamente descrita por uma constante de ligação, muitas vezes denominada de constante de estabilidade ou de associação condicional. Tais constantes não são constantes termodinâmicas verdadeiras, ao contrário, é reconhecido que a associação de um íon metálico e um ligante fúlvico é função da química da solução. Assim, uma constante de ligação obtida em condições específicas de pH, força iônica e concentração de metais e fúlvicos é única, não podendo ser traduzidas para casos em que estas propriedades químicas diferem. A principal razão para esta impossibilidade de transferência se deve ao fato da estrutura e funcionalidade do ligante não serem estáticas (Essington, 2004).

Trabalhos recentes de diversos pesquisadores abordam a interação metais-substâncias húmicas. Gondar et al (2006) ao realizar titulações de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de turfa de pântano em pH 5,5 e 6,0 e força iônica 1 mol/L de KNO₃, concluiu que as taxas de troca dos metais por ele estudados seguiam a

seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Gondar et al também encontraram constantes de ligação mais elevadas para os ácidos húmicos que os ácidos fúlvicos estudados.

Na pesquisa realizada por Chang Chien et al (2006) com ácidos húmicos e fúlvicos em pH 4,5 e 6,5, a sequência observada de reatividade dos metais com as substâncias húmicas foi $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, apresentando certa coerência com a ordem obtida por Gondar et al com exceção de uma inversão em relação aos íons de chumbo e cobre.

Kyziol et al (2005), em seu estudo do papel das substâncias húmicas na sorção de cromo na matéria orgânica natural de turfa, confirmaram a responsabilidade dos grupamentos carboxílicos pela capacidade de troca catiônica das substâncias húmicas, apesar de não terem encontrado relação entre a sorção do zinco com a quantidade total de grupamentos carboxílicos.

Kim et al (2005) investigaram o efeito da concentração de um ácido húmico comercial (Aldrich Chemical Co.) e do pH sobre a remoção do cobalto em solução. À medida que o pH da solução foi aumentado, mais grupos funcionais do ácido húmico eram deprotonados. Como resultado a remoção do cobalto também se elevou em pH mais alto. Com a adição de polieletrólitos como o cloreto de sódio, a força iônica mais elevada reduziu a complexação do íon cobalto com os grupos funcionais dos ácidos húmicos e a redução do cobalto diminuiu.

Um estudo recente, de Bolea et al (2006), traz resultados quanto à influência da fração das substâncias húmicas na seletividade quanto à complexação de metais. Os resultados obtidos mostram que cátions divalentes (como Co, Ni, Cu ou Zn) apresentam evidente tendência de associação com as frações menores, menores que 1 kDa, enquanto os cátions tri e tetravalentes (como Al, Fe, Ce e Sn) e elementos terras raras tendem a se associar às frações mais pesadas. Algumas exceções com relação a esta regra puderam ser observadas. Alguns cátions divalentes como o bário e monovalentes como a prata se comportam como tri ou tetravalentes, apresentando a tendência de associação às frações na faixa de 100 a 300 kDa.

2.2.7. Características e possibilidades de aplicação

A presença natural das substâncias húmicas no meio ambiente tem influência sobre uma série de processos naturais e ambientalmente importantes, como o transporte, acúmulo, concentração, biodisponibilidade e oxi-redução de espécies metálicas no ambiente e o controle, em larga extensão, das propriedades físico-químicas de solos e sedimentos.

Há cerca de duzentos anos pesquisadores vêm estudando as características e propriedades das substâncias húmicas presentes no solo (Stevenson, 1982b). De tal forma, a influência das substâncias húmicas em sua fertilidade constituiu de um dos primeiros assuntos a serem largamente estudados com relação à sua utilização para uma finalidade específica. Estudos recentes do uso das substâncias húmicas nas mais diversas culturas, como a do feijão (Castilhos, 2003), tomate (Spigarelli et al, 2004), aveia (Rosa et al, 2004), milho (Eyheraguibel et al, 2004) e uva (Pinto et al, 2004), contribuem de forma a reforçar o grande potencial de sua utilização na agricultura.

Sabe-se hoje que as substâncias húmicas exercem sobre o solo influências sobre parâmetros não somente físicos e químicos, mas também biológicos.

Com relação aos parâmetros físicos, as frações húmicas ajudam na redução da plasticidade, coesão de solos argilosos, tornando-os mais facilmente manipuláveis. Ainda se tem a melhora da retenção de água, já que a matéria orgânica melhora tanto a taxa de infiltração quanto a capacidade de retenção do solo. Dentre os parâmetros químicos, é possível citar a capacidade do colóide húmico de reter nutrientes, como potássio, cálcio e magnésio e a capacidade de atuação como melhorador do tamponamento do solo. Com relação aos biológicos, a matéria orgânica disponibiliza a maior parte do alimento para a comunidade de organismos heterotróficos do solo (Brady e Weil, 2002)

Esse primeiro potencial identificado para o uso de substâncias húmicas faz com que, ainda hoje, a maior parte dos produtos comerciais tenha como foco o uso na agricultura, como fertilizantes e/ou melhoradores de solos.

2.2.8. Utilização em tratamentos ambientais

Mais recentemente, um novo universo de possibilidades para a utilização das substâncias húmicas foi aberto, o dos tratamentos ambientais. Baseados no fato de que a presença de núcleos aromáticos com elétrons tipo p móveis e variados grupos funcionais proporcionarem aos ácidos húmicos a habilidade de troca iônica, de atuação como aceptores de elétrons, catalisando a degradação biótica e abiótica de compostos orgânicos, como fenóis, hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), uma série de trabalhos foram realizados.

Bradley et al (1998), em seu estudo do uso de ácidos húmicos na oxidação microbiológica de cloreto de vinila e dicloroeteno, foram dos primeiros pesquisadores a reportar a capacidade de ácidos húmicos de atuação como aceptores de elétrons para a oxidação anaeróbica de contaminantes orgânicos.

Na biodegradação de HPA, Holman et al (2002) observaram a redução de 168h para 2h do tempo para a biodisponibilidade do pireno para biodegradação quando na presença do ácido húmico padrão da IHSS, *Elliot Soil Humic Acid*.

Em seu estudo da detoxificação do pentaclorofenol (PCP) por ligação covalente com substâncias húmicas, Fukushima et al (2004), demonstraram que a redução da toxicidade de compostos clorados intermediários provenientes do PCP pela associação às substâncias húmicas.

Fukushima e Tatsumi (2006), avaliaram a influência da adição de substâncias húmicas na oxidação do pentaclorofenol (PCP) em sistemas Fe(III)-PcTS/KHSO₅. Foi percebido o aumento da oxidação do PCP quando da presença de algumas substâncias húmicas, aquelas com a menor concentração de grupamentos contendo oxigênio. Além da constatação de que tais tipos também agiram na supressão da desativação do Fe(III)-PcTS via auto-oxidação.

Em estudo da foto-oxidação de fenóis, Kepczynski et al (2006), demonstraram que a adição de um sal húmico comercial (Aldrich Chemicals Co., Milwaukee) à solução de fenóis afeta a sua foto-oxidação. Dependendo do comprimento de onda da radiação e a concentração da substância húmica pôde-se ter o aumento ou a inibição da oxidação dos fenóis.

Garbin et al (2006), observaram a influência de substâncias húmicas padrão da IHSS, na fotólise de resíduos de pesticidas em meios aquosos. Com exceção do

herbicida imazaquina, a presença das substâncias húmicas mostrou um efeito positivo em aumentar a degradação, mas somente dentro de faixas específicas de concentrações (abaixo de 10 mg/L para Iprodiona e cerca de 30 mg/L para atrazina), fora das quais a taxa de fotólise decresce.

São encontrados ainda na literatura trabalhos que propõe o uso de substâncias húmicas na remediação de solos e aquíferos contaminados onde atuam não somente auxiliando os processos de degradação, como também como surfactantes de compostos orgânicos hidrofóbicos e imobilizadores de espécies metálicas.

No estudo do efeito de ácidos húmicos na bioremediação de aquíferos contaminados com petróleo, Lesage et al (1995), observaram aparente melhora da degradação de hidrocarbonetos em um solo contaminado por óleo quando na presença de ácidos húmicos comerciais (Aldrich Chemicals Co., Milwaukee), mas também atentaram para o fato de que em concentrações elevadas esta presença pode inibir a mineralização.

Nieman et al (1998) estudaram a humificação do pireno em um solo contaminado durante um processo de *Land Farming*, já que o pireno e seus produtos de transformação associados à matéria orgânica do solo possivelmente apresentam baixos riscos para receptores no meio ambiente devido a sua dificuldade de extração.

No trabalho de Maurício et al (2003), um concentrado húmico mineral foi aplicado a um solo argilo-arenoso contaminado com compostos orgânicos do óleo bruto (petróleo). A detoxificação do solo se mostrou eficiente, com a degradação de tri, tetra e pentacloro bifenil sendo acelerada, havendo inclusive a observação de aumento das qualidades agrícolas quando da presença do concentrado húmico.

Shulgin et al (2004), aplicaram um concentrado húmico mineral comercial (EphAT Ltd.) a um resíduo sólido da companhia produtora de zinco INGÁ. A cevada foi usada como bioindicador nos ensaios de detoxificação. Foi observado não somente a redução da toxicidade do resíduo no solo por uma imobilização do principal metal presente, o zinco, como também o aumento das qualidades agrícolas quando da presença do concentrado húmico.

Há também registro de uma série de estudos envolvendo os comportamentos das substâncias húmicas em meios aquosos, onde se tem a inclusão de tratamento de águas residuárias.

Em um breve estudo, Gonçalves et al (2003), verificaram a retenção de cromo hexavalente presente em águas residuais da indústria de curtumes em uma coluna de troca iônica empacotada com sílica e ácido húmico proveniente de turfa.

No trabalho de Pekař et al (2004), a cobertura da superfície de uma zeólita por ácido húmico extraído do linhito do sul da Moravia aumentou sua capacidade de adsorção e retenção de íons de cobre.

No trabalho de Nunes et al (2004), ao resíduo aquoso da companhia INGÁ foram adicionados três compostos húmicos minerais comerciais (EphAT Ltd.) em ensaios de tratabilidade. No caso de dois deles, HMC-1 e 3, foram observadas reduções nos elevados teores iniciais de zinco. Sendo no caso do HMC-3 obtidos os valores mais expressivos, com a redução da concentração de zinco de 5500 mg/L para 4,8 mg/L.

Koukal et al (2003) observaram a redução marcante da biodisponibilidade e toxicidade do cádmio e zinco para a alga *P. Subcaptata* quando em presença do ácido húmico padrão da IHSS, *Suwannee River*. O mesmo não sendo detectado por esses pesquisadores quando da adição do ácido fúlvico correspondente.

Já Doig e Liber, 2005, reportaram a redução da biodisponibilidade do níquel para a *Hyaella azteca*, um invertebrado de água doce, quando na presença de matéria orgânica dissolvida proveniente de fontes como a turfa e ácidos húmicos e fúlvicos do rio Suwannee.

O estudo de Twardowska e Kyziol (2004) da sorção de Cd, Cr, Fe, Mn e Zn em turfas, material que representa matéria orgânica rica em substâncias húmicas quase que pura, confirmando a eficiência do uso de materiais organogênicos na remoção de metais pesados de resíduos líquidos.

Kochany (2001), pesquisou a utilização de um humato comercial (New Mex U-mate®) na tratabilidade de efluentes. Foram identificadas reduções nos teores de compostos orgânicos como fenóis e formaldeídos, amônia e metais como cobre e ferro, quando do tratamento de um esgoto artificial especialmente preparado, composto de água contaminada e resíduos líquidos industriais.

Bialk e Pederson (2004) em estudo da ligação oxidativa de compostos farmacêuticos com precursores húmicos monoméricos, concluíram que os resultados obtidos para ligações com substâncias como a sulfametazina, sulfapiridina, e tetraciclina, sugerem a formação de ligações covalentes entre tais

compostos e a matéria orgânica natural, reduzindo suas mobilidades e toxicidades no meio ambiente.

Os resultados apresentados nesse conjunto de trabalhos são, de forma geral, bastante positivos no que diz respeito à atuação e versatilidade das substâncias húmicas. Esse fato, aliado à grande compatibilidade ambiental característica das substâncias húmicas, fazem esses materiais extremamente atrativos para o uso em tratamentos ambientais. Um resumo esquematizando as possibilidades a serem consideradas no uso das substâncias húmicas voltado para tratamentos ambientais é apresentado na Figura 3. Dentre as possibilidades identificadas, encontra-se a que será explorada no presente trabalho, onde serão utilizadas substâncias húmicas no tratamento da água produzida.

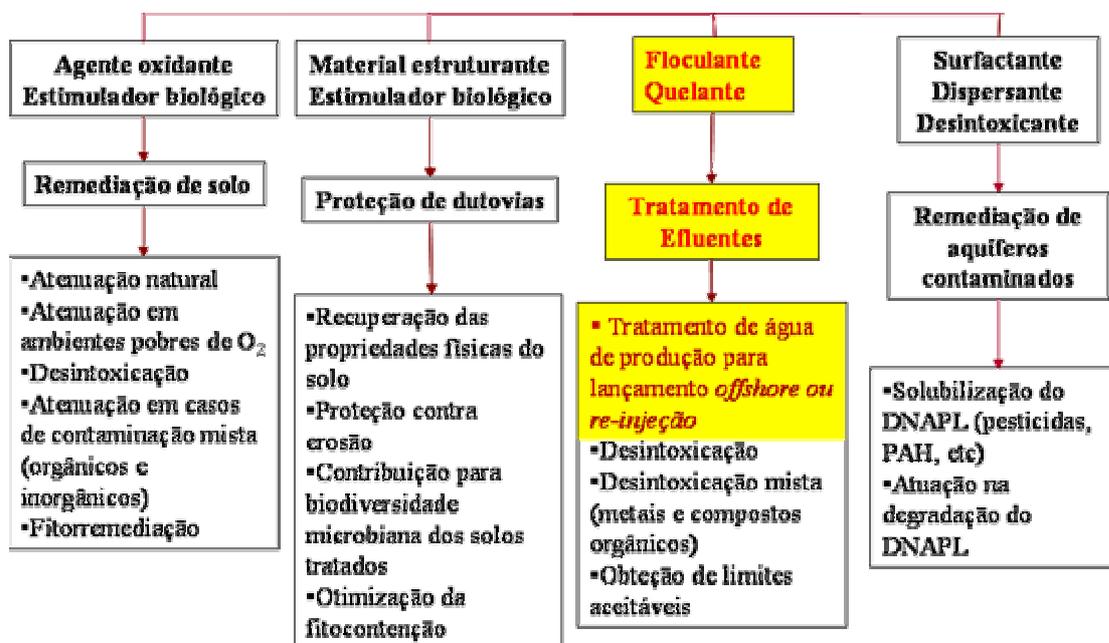


Figura 3 – Esquema resumido das possíveis aplicações das substâncias húmicas em tratamentos ambientais

2.3.

Uso de vegetais no biomonitoramento

A partir de meados do século passado, foi iniciado o processo de utilização de organismos vivos, como método auxiliar de detecção de alterações perigosas da qualidade do meio ambiente, que foi denominado de biomonitoramento.

O biomonitoramento pode ser definido como um método experimental indireto de se verificar a existência de poluentes numa certa área, utilizando-se de organismos vivos, que respondem ao estresse a que se encontram submetidos por modificações nos ciclos vitais ou pela acumulação de poluentes. Estes organismos recebem normalmente a denominação de bioindicadores.

Carneiro (2004), em sua dissertação de mestrado, identificou uma série de espécies vegetais, dentre plantas superiores, musgos e líquens, com grande potencial para uso no monitoramento de poluição atmosférica nas condições climáticas brasileiras.

No trabalho de Shulgin et al (2004), a cevada foi usada como bioindicador da detoxificação pela aplicação de substâncias húmicas do resíduo sólido resultante das atividades da companhia produtora de zinco INGA.

Dentre os parâmetros ambientais biológicos estudados no Programa de Pré-Monitoramento Ambiental da Bacia de Campos e Cabiúnas, pode ser destacado o uso das algas como bioindicadores. Este projeto, gerenciado pela PETROBRAS, incluiu a participação de diferentes universidades e instituições, dentre elas a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, e visou a definição de um amplo conjunto de parâmetros ambientais significativos para a avaliação dos efeitos resultantes das atividades da indústria de petróleo nos ecossistemas oceânico e costeiro da região. O monitoramento das regiões marinhas, onde se encontram situadas as plataformas Pampo e Pargo, foi feito através da medição de fluorescência induzida por laser da clorofila-a, presente nas algas. Sendo, na ocasião, constatado o sucesso do emprego da técnica para a detecção de anormalidades relacionadas com a clorofila-a.

2.3.1. Algas como bioindicadores

A utilidade de algas como organismos de teste tem como base seu ciclo de vida curto, facilitando os estudos de exposição com várias gerações, além das altas taxas de crescimento, da facilidade em manter culturas e da capacidade de crescer em meios sintéticos bem definidos. A origem dos bioensaios com algas é atribuída ao trabalho do Prof. Martinus Beijerinck (1890), primeiro a obter uma cultura pura de algas, o que é imprescindível para os métodos de bioensaios.

Os ensaios com algas são fontes de informações quantitativas importantes sobre a disponibilidade das substâncias químicas, nutrientes ou substâncias potencialmente tóxicas e seus efeitos nos ecossistemas. Estes ensaios abrem a possibilidade de uma combinação de medidas físicas, químicas e biológicas. As informações obtidas superam o significado da soma dos dados parciais sobre os componentes individuais presentes no sistema aquático. Foi sugerido que, a partir de testes de toxicidade com algas, as substâncias químicas fossem classificadas quanto à sua toxicidade ambiental, auxiliando na avaliação do risco ambiental para os sistemas naturais.

As algas são diretamente afetadas pelos efluentes químicos ou domésticos, contendo os nutrientes principais nitrogênio e fósforo; na presença de excesso desses nutrientes, ocorre um rápido crescimento e multiplicação e pode haver um deslocamento da população, dominação por uma(s) espécie(s) e/ou floração de algas, condições que indicam a deterioração da qualidade da água. Assim, os ensaios com algas são úteis na determinação da disponibilidade biológica de nitrogênio e fósforo, na avaliação da sensibilidade a mudanças na carga de nitrogênio e fósforo, e na avaliação do impacto ambiental das descargas de efluentes (Vidotti e Rollemberg, 2004).