Caracterização de Interações de Grupos Ligantes de Ácidos Húmicos com os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} em Solos de Cultivo de Arroz Irrigado.

Andréia Christina Ignácio[1](IC), Rodrigo Nogueira Olendzki[1,2](PG), *Antonio Salvio Mangrich[1] (PQ)

[1]*Departamento de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, Jardim das Américas, 81531-990, Curitiba-Pr.*
[2]*Coordenadoria de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas, Praça 20 de setembro n°455, 96015-360, Pelotas – RS.*
* *mangrich@quimica.ufpr.br*

Palavras Chave: *ácido húmico, EPR, razão E_{270}/E_{407}.*

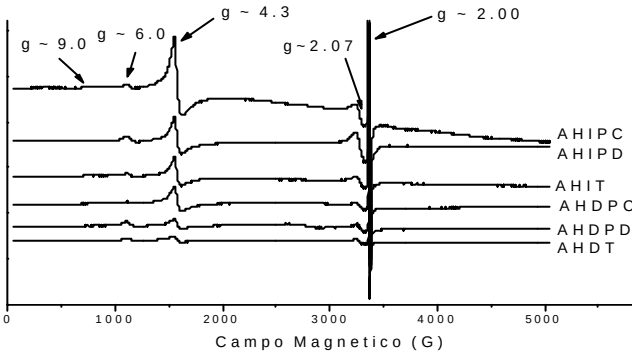
Introdução

Na definição clássica, as SH incluem os ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HU). Os AH contem grupos ligantes como carboxilatos e fenolatos, importantes para a estruturação dos solos e proteção/nutrição de plantas (coordenação com os íons Al^{3+}, Fe^{3+} e de Cu^{2+}). Contem também outros grupos ligantes com átomos de N, como porfirinas (coordenação com Fe^{3+} e Cu^{2+}). Neste trabalho estudou-se AH do campo experimental de plantio de arroz da EMBRAPA/CPACT, Pelotas-RS, sob condições inundadas (I) e drenadas (D) e, sob diferentes manejos: com revolvimento da terra (AHDPC e AHIPC, PC = plantio convencional), sem revolvimento da terra (AHDPD e AHIPD, PD = plantio direto) e campo nativo (AHDT e AHIT, T = testemunho). Os AH foram extraídos por método clássico[1], e analisados por difração de raios-X e refletância difusa de IV e UV-VIS e por espectroscopia de EPR.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X apresentaram picos largos entre 10 – 30° de 2θ, característicos de matéria orgânica amorfa, indicando padrões predominantes de estruturas alifáticas para as amostras do solo no período de inundação, e estruturas alifáticas e aromáticas para as amostras do período de solo drenado. Todas as amostras apresentaram linhas devidas a impurezas de quartzo, com destaque para a amostra AHIPC, que também apresentou o maior teor de cinzas (3,3 %). Os espectros de DRIFT mostraram bandas associadas a diversas funções orgânicas, com destaque para grupos carboxílicos, 5190 cm^{-1} (3ν de C=O), 2500 cm^{-1} (2ν de C-O), 1720 cm^{-1} (ν de C=O) e 1250 cm^{-1} (ν de C-O). Os espectros de UV-VIS foram similares para todos os AH estudados, mas com pequenas diferenças importantes. A amostra AHIDT apresenta banda de absorção em 500 nm atribuída à transição de transferência de carga fenolato – Fé$^{3+}$. A razão entre as "absorbâncias" em 270 nm e 407 nm foi utilizada para se prever a origem da matéria orgânica (MO), se terrestre, ou aquática. Os valores em torno de 0,9 para todas os AH estudados, indica a origem aquática e a existência de estruturas de porfirinas na MO original. Os espectros de EPR (Figura) a 77 K mostraram linhas referentes aos íons Fe^{3+} em alto spin (S=5/2), em sítios de estruturas octaédrica e/ou tetraédrica distorcida, ligados a átomos de O (g = 9, g = 4,3), e em estruturas plano quadradas semelhantes a porfirinas ($g_{\perp}$ = 6,0). A coordenação dos íons Cu^{2+} ligados as estruturas orgânicas com quatro átomos de N, em estruturas semelhantes a Cu^{2+}-porfirinas (A_{N-} = 17 G).

Figura. Espectro de EPR para os AH em nitrogênio líquido (77 K).



Conclusões

Verificou-se por DRX, RD de IV e UV-VIS e espectroscopia de EPR que ácidos húmicos de solo de cultivo de arroz são originários de vegetação aquática e que os íons Cu^{2+} e Fe^{3+} estão complexados com grupos oxigenados e com estruturas tipo porfirinas. Os AH apresentam mais estruturas alifáticas nas amostras do solo inundado.

Agradecimentos

Departamento de Química, UFPR; CEFET-RS; CNPq; EMBRAPA – CPACT.

[1] Cozzolino, A.; Conte, P. e Piccolo, A., *Conformational changes of humic substances inducedby some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids.Soil Bio*logy & Biochemistry 33 **2001**, *563, 571*.