

Espectroscopia de correlação 2D heteroespectral (NMR de ^{13}C x EPR) no estudo da matéria orgânica do solo

Jeniffer V. dos Santos (PG)¹, Antonio S. Mangrich (PQ)^{1*}, Jaqueline Nicolini (PG)¹, Etelvino H. Novotny (PQ)², Betânia F. Pereira (PQ)³, Clenio N. Pillon (PQ)³; mangrich@quimica.ufpr.br

¹Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Jardim das Américas, C. P. 19081, 81531-990, Curitiba, PR.

²Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, 22460-000, Rio de Janeiro, RJ.

³FAPEG/Embrapa Clima Temperado, BR 392, km 78, 96001-970, Pelotas, RS.

Palavras Chave: Matéria orgânica do solo, EPR, NMR de ^{13}C

Introdução

No estudo da matéria orgânica do solo (MOS), é de uso corrente o tratamento dessas amostras com soluções de HF para extrair silicatos e concentrar o material orgânico, melhorando assim a qualidade dos espectros obtidos.¹ Durante a reação, o íon F^- é liberado para quebrar ligações tais como Al-O, Fe-O e Si-O, formando complexos solúveis. Os metais paramagnéticos residuais podem interferir ainda nas análises espectroscópicas, mas também servir como sondas paramagnéticas.² Neste trabalho foi utilizado um método de correlação entre dados espectrais de EPR e NMR de ^{13}C no estudo da MOS e da interação com os íons metálicos paramagnéticos remanescentes, após tratamento com HF 10%, em amostras de solos de área de mineração de xisto e de solos controle (vegetação nativa), totalizando 11 amostras.

Resultados e Discussão

Nos espectros de EPR foram observados sinais de Fe^{3+} rômico ($g \sim 4,3$ e $8,9$), linha larga atribuída a íons Fe^{3+} associados, ditos de domínios concentrados ($g \sim 2,0$), e linha estreita de radicais livres orgânicos (RLO; $g \sim 2,0$).³ Nos espectros de NMR de ^{13}C foram observadas os sinais de grupos químicos típicos da MOS, a saber: alquila, N-alquila (aminoácidos) e metoxila (lignina), O-alquila e di-O-alquila (celulose), arilas, O-arilas, carboxilas e amida.² Nas amostras das áreas recuperadas, especialmente as coletadas a maior profundidade, observou-se predominância de grupos hidrofóbicos (alquila e arila). Ao se correlacionar as duas técnicas (Figura 1), obteve-se correlação positiva entre grupos hidrofílicos (principalmente ácidos urônicos) e os íons Fe^{3+} associados e em estruturas rômicas, e correlação negativa dos mesmos grupos hidrofílicos com o sinal de RLO, indicando o envolvimento desses grupos hidrofílicos na formação de complexos de íons Fe^{3+} e estes provavelmente levam à supressão dos sinais de RLO.² Alternativamente esse menor conteúdo de RLO e maior de hidrofílicos pode estar associado à MOS mais lábil (menos humificada). Correlacionando os dados na região do RLO

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

($\Delta B = 5$ mT) observa-se que há, no mínimo, duas espécies paramagnéticas diferentes. Numa a densidade de spin encontra-se provavelmente sobre átomos de O (orbitais p semi-cheios, $g = 2,0042$) e na outra a densidade provavelmente está sobre átomos de C ($g = 2,0029$).² A espécie com g maior apresentou correlação negativa com grupos hidrofílicos (maior conteúdo de Fe^{3+}), reforçando a hipótese de supressão paramagnética.

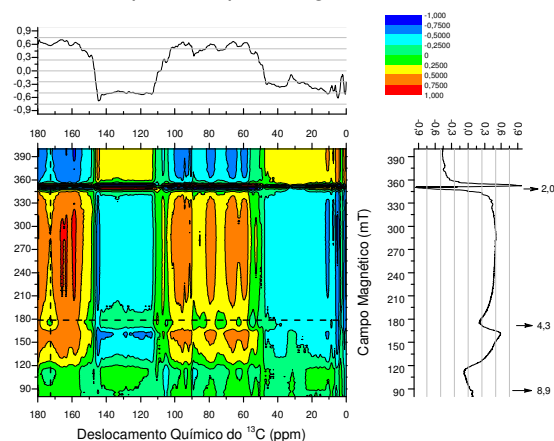


Figura 1. Correlação entre os dados de EPR e NMR de ^{13}C .

Conclusões

O sinal dos RLO associados a O correlaciona-se inversamente com os teores de íons Fe^{3+} e de estruturas orgânicas hidrofílicas. Enquanto que, as estruturas aromáticas hidrofóbicas se correlacionam positivamente com RLO associados a átomos de C.

Agradecimentos

FINEP, CNPq, UFPR, Termo de Cooperação Tecnológica Petrobras/Embrapa Clima Temperado, FAPEG.

¹ Dick, D.P.; Gonçalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kögel-Knaber, I.; Simões, M.L.; Martin-Neto, L. *Geoderma*. **2005**, 124, 319.

² Novotny, E.H.; Knicker, H.; Martin-Neto, L.; Azeredo, R.B.V.; Hayes, M.H.B. *European Journal of Soil Science*. **2008**, 59, 439; Novotny, E.H.; Knicker, H.; Colnago, L.A.; Martin-Neto, L. *Organic Geochemistry*. **2006**, 37, 1562.

³ Mangrich, A.S., Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1983.