

ESPECIAÇÃO QUÍMICA DE COMPLEXOS ORGÂNICOS DE Al, Fe E Mn NA SOLUÇÃO DO SOLO

N. do A. Meneguelli^{(1)*}, R.C. de Campos⁽²⁾, D.V. Pérez⁽¹⁾, J.R. de Macedo⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Embrapa-Solos, R. Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro (RJ), Rio de Janeiro (RJ) , 22.460-000; ⁽²⁾ Departamento de Química, PUC-RJ; R.Marques de São Vicente, 225; Rio de Janeiro (RJ); 22453-900;

* e-mail:neli@cnps.embrapa.br

Considerando a atual preocupação com o meio ambiente, principalmente com a qualidade da água, muitos autores têm enfatizado a participação da solução do solo como meio de transporte de contaminantes orgânicos (geralmente, agroquímicos e derivados de petróleo) e inorgânicos (nitrato e metais pesados) do solo para grandes mananciais de água potável, com efeitos ecotoxicológicos desastrosos. No que diz respeito à formação de complexos, a água e certos compostos orgânicos, tais como ácidos húmicos e ácidos orgânicos de pequena massa molecular, são os ligantes mais abundantes. Conseqüentemente, as reações químicas mais comuns em solos serão a hidrólise e a complexação orgânica. Nesse contexto, a maioria dos trabalhos aponta para o uso da técnica cromatográfica, associada à detecção por técnicas espectrométricas atômicas, como sendo o procedimento com maiores perspectivas de promover seletividade nos estudos de especiação da solução do solo (Das et al., 2001; Bi et al., 2001). Como a diferença de massa molecular, que se reflete em tamanho, é bastante grande entre os dois principais componentes húmicos do solo (ácidos húmicos e fúlvicos), a sua separação por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), usando coluna de separação por exclusão de tamanho, pode ser um bom modo de determinação dessas espécies metálicas. É, portanto, o objetivo do presente trabalho, estudar o impacto causado pelo uso agrícola de um solo na evolução das formas organo-metálicas de Al, Fe e Mn na solução do solo.

As amostras foram coletadas no município de Seropédica, Estado do Rio de Janeiro, na área experimental conhecida como "Fazendinha". O solo escolhido foi classificado como um Argissolo Vermelho-Amarelo Tb Distrófico, em que foram amostrados dois tipos de manejo, a saber, pasto natural, próximo a um resquício de mata (floresta secundária derivada de floresta tropical subcaducifólia), e milho cultivado de forma orgânica. A amostragem ocorreu no dia 17 de dezembro de 2001 e a profundidade de coleta foi de 0-15cm, aproximadamente. Para a extração da solução do solo, utilizou-se a velocidade de centrifugação de 2.260 g por 60 minutos (Pérez et al., 2002) nas amostras frescas, ou seja, com a umidade de campo. Para a determinação dos complexos húmicos, na solução do solo, utilizou-se a combinação da técnica de separação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com coluna de exclusão de tamanho (Superdex 75 HR 10/30) e a detecção por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. Para isso, usou-se o cromatógrafo Perkin-Elmer, modelo 1022LC Plus, acoplado com bomba da Perkin Elmer, série 200LC, e detector com arranjo de diodo (DAD) da Perkin-Elmer, modelo 235C. Após a injeção da amostra (100µL), o eluente foi separado em frações de 300 µL obtidas por intermédio de um coletor automático (LKB-RediFrac) da Pharmacia. Todas as frações foram acidificadas e mantidas em geladeira para posterior análise. A determinação dos metais, em cada fração recolhida, foi realizada em espectrômetro de absorção atômica da Analytik Jena modelo AAS ZEE nit 60 dotado de forno de grafite aquecido transversalmente. A solução do solo foi eluída no fluxo de 1 mL min⁻¹ com uma solução de 0,01 mol L⁻¹ NaCl como eluente. O volume morto da coluna (6,8 mL) foi estabelecido com solução de Blue Dextran e o volume total de permeação (17,8 mL) com acetona. A linearidade da coluna foi determinada com soluções dos seguintes padrões de

calibração de massa molecular: ovalbumina, albumina, ribonuclease A, chymotrypsinogen A, Aprotinina e vitamina B12.

Em princípio, observa-se que os picos de absorvância das duas amostras apresentam um padrão similar (Figura 1). Há três picos comuns nos tempos de retenção de 7,0, 16,1 e 16,5 minutos, aproximadamente, e existem picos intermediários que correspondem, realmente, a uma banda de absorção com “ombros” mais definidos para o pasto. Assim mesmo, a soma das áreas desses picos e a intensidade de absorção em UV sempre foram significativamente maiores para o cultivo do milho (Tabela 1), o que, de certo modo, encontra respaldo nos resultados de COD, cujo maior valor também foi encontrado para esse tipo de manejo. Com respeito aos metais, nota-se que há um maior percentual de Mn, Fe e Al não associados a picos de UV na amostra de solo cultivado com o milho (Tabela 2), o que já era de se esperar. Com o revolvimento do solo, há uma aceleração do crescimento da microbiota, a qual, pela decomposição da matéria orgânica e por seus próprios exsudatos, tenderá a levar o equilíbrio dos metais para frações orgânicas de menor massa molecular e, possivelmente, de menor absorção de UV ou, até mesmo, para frações inorgânicas. O aparecimento de uma fração de Mn associada ao pico próximo ao volume morto e o aumento das frações de Al associadas aos picos intermediários de UV, em detrimento da diminuição do Al associado ao tempo de retenção maior (16,1-16,5 min) observado no pasto, parecem corroborar a hipótese de que, pela decomposição da matéria orgânica, há a possibilidade de agregação das frações de menor massa molecular em função de pontes com cátions metálicos de valência maior que 1.

Os resultados, assim obtidos pela especiação em coluna de exclusão e eluição em NaCl 0,01 mol L⁻¹, foram coerentes com as formas de manejo de solo estudadas.

CITAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

BI, S.-P.; YANG, X.-D.; ZHANG, F.-P.; WANG, X.-L.; ZOW, G.-W. Analytical methodologies for aluminum speciation in the environmental and biological samples – a review. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370: 984-996. 2001.

DAS, A.K.; GUARDIA, M. de la; CERVERA, M.L. Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions. *Talanta*, 55: 1-28. 2001.

PÉREZ, D.V.; CAMPOS, R.C. de; NOVAES, H.B. Soil Solution Charge Balance for Defining the Speed and Time of Centrifugation of Two Brazilian Soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 33(13/14): 2021-2036. 2002.

Tabela 1. Relação da área total dos picos de absorção detectados em UV e do pico de maior intensidade com o teor de carbono orgânico dissolvido (COD) das amostras de solução de solo eluídas com NaCl.

Amostra	Área	COD (mg L ⁻¹)
Pasto	5,01.10 ⁶ (maior pico) 1,98.10 ⁷ (total)	38
Milho	2,15.10 ⁷ (maior pico) 3,56.10 ⁷ (total)	48

Tabela 2. Percentual de Mn, Fe e Al associados a picos de absorvância (UV), eluídos em NaCl, em função do manejo do solo.

Amostra	Mn	Fe	Al
Milho	10% (7,0)	4%	8%
	44% (intermediários)	37%	43%
	25% (16,1 + 16,5)	19%	15%
Pasto	ND (7,0)	7%	7%
	64% (intermediários)	75%	28%
	35% (16,1 + 16,5)	16%	56%

ND significa não detectado. Em parênteses encontram se os tempos de retenção (min).

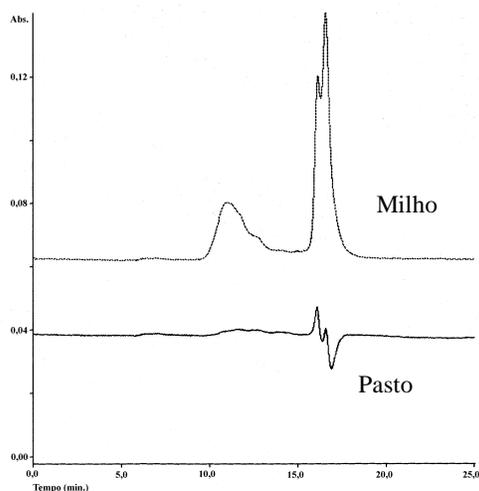


Figura 1. Cromatogramas de exclusão por tamanho da solução do solo, referentes as amostras coletadas em Argissolo Vermelho-Amarelo sob pasto e sob cultivo orgânico de milho, eluídas em NaCl 0,01 mol L⁻¹.