

XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

CONQUISTAS
& DESAFIOS
da Ciência do
Solo brasileira

De 05 a 10 de
agosto de 2007

Serrano Centro de
Convenções
Gramado/RS



XXXI
CONGRESSO
BRASILEIRO
DE CIÊNCIA
DO SOLO

CONQUISTAS
& DESAFIOS
da Ciência do
Solo brasileira



De 05 a 10 de agosto de 2007 Serrano Centro de Convenções - Gramado-RS

Realização:



Promoção:



Apoio:



Patrocínio:





Influência dos Solos Podzólicos no ciclo geoquímico das substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM.

URSULA FABIOLA RODRIGUEZ-ZÚÑIGA⁽¹⁾, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI⁽²⁾, WILSON TADEU LOPES DASILVA⁽³⁾, JULIO CÉSAR ROCHA⁽⁴⁾, LADISLAU MARTIN-NETO⁽⁵⁾.

RESUMO - A matéria orgânica em ambientes aquáticos está constituída principalmente pelas substâncias húmicas aquáticas (SHA), materiais biogênicos e refratários conhecidos por serem derivados da biomassa decomposta e lixiviados pelos cursos de água circundantes [1,3]. As SHA apresentam estrutura química complexa, indefinida e variável, diretamente dependente do ambiente circundante e dos mecanismos de formação e estabilização envolvidos. Contudo, as SHA influenciam a dinâmica e funcionalidade da matéria orgânica controlando os fluxos de carbono orgânico e a disponibilidade de diversos elementos na natureza.

Diante disto, com o intuito de aprimorar o entendimento na dinâmica sazonal da SHA do Rio Negro e a relevância do seu ambiente diagenético constituído principalmente por solos podzólicos, foram analisadas amostras de SHA correspondentes as quatro estações do ano 2003: verão, outono, primavera e inverno.

O sistema hidrográfico do rio Negro caracteriza-se por apresentar alterações nos níveis fluviométricos de até doze metros, registrando duas épocas diferenciadas no ano: época de cheia; temporada de chuvas intensas (inverno e primavera) e época de seca (verão e outono). A caracterização foi feita através das técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear (RMN) e absorção e fluorescência de luz UV-visível.

Os resultados da avaliação semi-quantitativa de estruturas aromáticas e alifáticas, assim como seus graus de complexidade estrutural mostraram que as SHA do inverno (época de cheia) apresentaram o maior caráter alifático diretamente relacionado com altos níveis fluviométricos propícios para o ingresso da matéria orgânica fresca de origem terrestre, hidrofílica e em vias de estabilização. Por outro lado, as SHA de outono (época de seca) com o maior caráter aromático, as maiores absorvâncias a comprimentos de onda longos e a maior complexidade estrutural, são associadas com o maior tempo de residência nas camadas superficiais dos solos podzólicos. Fatos que evidenciam a relevância das variações sazonais do sistema hidrográfico na estrutura, dinâmica e processo de estabilização das SHA e seu impacto no ciclo geoquímico do carbono orgânico em ambientes tropicais.

Introdução

A matéria orgânica dissolvida (MOD) em sistemas

aquáticos e terrestres apresenta um papel crucial em vários processos ambientais amplamente citados na literatura como: controle das propriedades físico-químicas do solo e da água através do equilíbrio do pH, a disponibilização de nutrientes e a influencia nas propriedades fertilizantes do solo ademais do controle do transporte, acúmulo e concentração de metais e poluentes orgânicos [1-3].

Mais do 60% da MOD em águas naturais consiste em uma mistura de moléculas com partes aromáticas e alifáticas, sem estrutura definida, conhecidas como substâncias húmicas (SH), originadas da decomposição microbiológica de resíduos de plantas e animais [1]. As substâncias húmicas aquáticas (SHA) conformam a parte mais dinâmica da MOD em águas naturais apresentando composição variável dependente da sua origem e dos mecanismos envolvidos na decomposição [4-5].

Entretanto, a principal fonte no planeta de MOD em ecossistemas aquáticos tropicais está constituída pelo Rio Negro, um dos maiores afluentes da Bacia Amazônica [6]. No seu percurso o Rio Negro atravessa uma ampla planície podzólica integrada por uma densa rede de pequenos rios (igarapés) que são tributários dos rios permanentes [7]. Os solos podzólicos são produto de etapas avançadas de erosão com ocorrência em regiões boreais, temperadas e tropicais. Caracterizam se por possuir um horizonte superficial arenoso, seguido de um horizonte Bh de material húmico e um horizonte Bs com ocorrência de altas concentrações de óxidos de ferro[8].

Segundo Rocha *et al.* [9] os principais mecanismos de ingresso SHA no Rio Negro estão constituídos pela drenagem dos igarapés de águas pretas, com alta presença de MOD derivada dos ecossistemas circundantes, assim como a percolação e lixiviação de MOD do solo através das fontes de águas subterrâneas.

Diante disto é de se esperar que as características estruturais das SHA sejam dependentes de fatores climáticos como temperatura e índices pluviométricos determinantes nos mecanismos de liberação e interação solo-água.

No presente estudo, as SHA extraídas das águas do Rio Negro-AM e representativas das diferentes temporadas sazonais do ano 2003 (inverno, outono, verão e primavera), foram caracterizadas por métodos espectroscópicos como ressonância magnética eletrônica (RMN) de ¹³C, absorção e fluorescência de luz UV-visível. A caracterização teve como intuito determinar a influência da sazonalidade na estrutura e dinâmica das SHA e sua significância no ciclo

geoquímico do carbono orgânico.

Palavras-Chave: substâncias húmicas, Rio Negro, ciclo geoquímico do carbono.

Material e métodos

A. Amostragem

O ponto de amostragem encontra-se na margem esquerda do Rio Negro entre as confluências dos Rios Tarumã Mirim e Tarumã Açu, zona fortemente podzolizada com clima tropical, quente e úmido.

A flutuação anual do nível do Rio Negro em Manaus é de aproximadamente 12 m, devido ao fenômeno de cheias fluviais decorrente das variações nas precipitações pluviais na zona. Esse fenômeno origina duas épocas diferenciadas no sistema hidrográfico do Rio Negro: época de cheia durante os meses de inverno e primavera e a época de seca no verão e outono, registrando o menor nível de água.

B. Extração

As SHA em estudo foram extraídas de amostras de água coletadas mensalmente no ano 2003. O procedimento de extração foi baseado na percolação através da resina XAD8 [10] como sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. As SHA liofilizadas foram classificadas em consideração aos índices fluviométricos mensais do rio, resultando em quatro grupos compostos de SHA correspondentes às quatro estações do ano: inverno, primavera, outono e verão (Tabela 1).

C. Caracterização espectroscópica

A caracterização das SHA compostas através de RMN em estado sólido de ^{13}C foi realizada em um espectrômetro Varian (Unity 400), com as técnicas de polarização cruzada, amplitude variável e rotação no ângulo mágico (VACP/MAS).

As análises espectroscópicas de absorção e fluorescência UV-visível foram feitas a partir de soluções de SHA em bicarbonato de sódio (NaHCO_3) $0,05\text{mol L}^{-1}$, segundo procedimento sugerido por Stevenson [1].

No referente à espectroscopia de Absorção de luz UV-vis a informação espectral foi adquirida a partir das leituras de absorbância nos comprimentos de onda a 254 e 460 nm, segundo proposto por Visser [11]; Kulovaara *et al.* [12] e Abbt-Braun *et al.* [13].

Os espectros de emissão de fluorescência a partir dessas soluções foram avaliados conforme a metodologias propostas por Zsolnay *et al.* [14] e Milori *et al.* [15]. A principal informação em relação à fluorescência é a quantificação do índice chamado grau de humificação, valor utilizado para determinar a estabilidade das SHA no meio ambiente.

Resultados e Discussão

Os espectros de RMN ^{13}C correspondentes às SHA das quatro estações de 2003, são apresentados na Figura 1, onde podem se observar diferenças

significativas em relação às áreas relativas as estruturas alifáticas (0-110 ppm) e aromáticas (110-160 ppm). Como resultado da integração destas áreas, a Tabela 2 apresenta as porcentagens de alifaticidade e aromaticidade, sendo evidenciada uma maior presença de estruturas alifáticas nas SHA de inverno e primavera, coletadas durante temporadas de cheia, nas quais ocorre um contínuo e significativo aporte de matéria orgânica fresca, reconhecida pelo elevado caráter alifático estrutural. Em contraposição, a maior aromaticidade foi registrada para amostras de verão e outono, coletadas nas épocas de seca, sugerindo um aporte significativo de SH procedentes dos solos circundantes.

Por outro lado, com relação à caracterização através de espectroscopias de absorção e fluorescência de luz UV-visível, sabe-se que absorbâncias de luz a comprimentos de onda específicos como 254 e 460 nm são associados com unidades estruturais responsáveis da cor amarela das SHA, atribuída a presença de sistemas cromóforos estendidos em estruturas conjugadas [13]. Da mesma forma, a fluorescência determina a existência de sistemas moleculares insaturados e conjugados, sendo amplamente utilizada para avaliar o grau de humificação e complexidade das SH através de metodologias como Zsolnay *et al.* [14] e Milori *et al.* [15]. Assim, a Tabela 2 apresenta os valores de absorbância além dos índices de humificação calculados segundo o proposto em Zsolnay *et al.* [14] e Milori *et al.* [15].

A partir desses dados, a Figura 2(a) apresenta uma tendência crescente nos valores de absorbância das SHA desde verão até outono, diretamente relacionada com o aumento da cor marron-amarela das águas do rio Negro. Adicionalmente na Figura 2(b) pode-se observar a mesma tendência de aumento nos graus de humificação por fluorescência, sendo as SHA de outono as mais humificadas. Estes incrementos progressivos na coloração das águas e no grau de humificação e estabilidade das SHA durante o percurso verão-inverno-outono seriam ocasionados pelo contínuo e progressivo aporte das SH originárias dos solos podzólicos, estocadas durante as épocas de seca do rio (primavera e verão) e liberadas principalmente na época de outono. Este fenômeno estaria favorecido pelo aumento dos índices pluvio e fluviométricos do rio em estudo.

Contudo a variabilidade estrutural observada sugere sistemas geoquímicos de transformação, diretamente relacionados com variáveis climáticas do ambiente diagenético constituído principalmente pelos horizontes aeróbios dos solos podzólicos.

Assim, as SHA de inverno, representativas de épocas com altos índices fluviométricos, apresentam um marcado caráter alifático produto do significativo ingresso de matéria orgânica fresca. Em contrapartida as SHA de outono coletadas imediatamente após épocas de seca evidenciaram uma significativa presença de SH do solo com maior concentração de estruturas aromáticas, maior grau de humificação e caráter hidrofóbico, características que foram propiciadas devido a um maior tempo de residência no solo.

Agradecimentos

À Embrapa Instrumentação Agropecuária, ao Instituto de Química de São Carlos – USP, ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara, ao Instituto de Pesquisa da Amazônia.

Referências

- [1] STEVENSON, F. J. 1994. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. New York: J. Wiley Editors 496p.
- [2] GONZÁLEZ-PÉREZ, M. et al. 2006. Characterization of humic acids extracted from sewage sludge-amended oxisols by electron paramagnetic resonance. *Soil and Tillage Research*, 91: 95-100.
- [3] SCOTT, M.J.; JONES, M.N.; WOOF, C.; SIMON, B.; TIPPING, E. 2001. The molecular properties of humic substances isolated from a UK upland peat system. A temporal investigation. *Environmental International*, 27: 449-462
- [4] MARTIN-NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. 2005. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperature grassland climosequence. *Geoderma*, 81: 305-311.
- [5] BRACCHINI, L. et al. 2006. The role of wetlands in the chormophoric dissolved organic matter release and its relation to aquatic ecosystems optical properties. A case of study: Katonga and Bunjako Bays (Victoria Lake; Uganda), *Chemosphere*, 63: 1170-1178.
- [6] ERTEL, J.R. et al. 1986. Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography*, 31: 739-754.
- [7] DO NASCIMENTO, N.R. et al. 2004. Podzolization as a deferralization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upperAmazon Basin. *European Journal of Soil Science*, 55: 523-538.
- [8] LUNDSTROM, U.S., VAN BREEMEN, N. & BAIN, D. 2000. The podzolisation process: a review. *Geoderma*, 94: 91-107
- [9] ROCHA, J.C.; DE SENE, J.J.; DOS SANTOS, A.; TOSCANO, I.A.S.; ZARA, L.F. 2000. Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark-brown stream: general characterization and size fractionation of bound heavy metals. *Journal of Environmental Monitoring*, 2: 39-44.
- [10] THURMAN, E.M. & MALCOLM, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic substances. *Environmental Science and Technology*, 15:463-466.
- [11] VISSER, S.A. 1984. Seasonal changes inthe concentration and colour of humic substances in some aquatic environments. *Freshwater Biology*, 14: 79-87.
- [12] KULOVAARA, M.; CORIN N.; BACKLUND P.; TERVO, J. 1996. Impact of UV₂₅₄ radiation on aquatic humic substances. *Chemosphere*, 33: 783-790.
- [13] ABBT-BRAUN, G.; LANKES, U.; FRIMMEL, F.H. 2004. Structural characterization of aquatic humic substances- The need for a multiple method approach. *Aquatic Science*, 66: 151-170.
- [14] ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMÉNEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, 38: 45-50.
- [15] MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. 2002. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 167: p. 739-749.

Tabela 1 - Classificação das amostras compostas das substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro, segundo índices fluviométricos.

Amostra Substância Húmica	Meses de Amostragem	Índice fluviométrico ¹ (m)
Verão	Dezembro, janeiro, fevereiro	21,19
Outono	Março, abril, maio	25,01
Inverno	Junho, julho, agosto	27,67
Primavera	Setembro, outubro, novembro	21,20

¹ Valores médios.

Tabela 2 - Parâmetros espectroscópicos das amostras de substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro correspondentes a diferentes épocas do ano: Grau de aromaticidade e alifaticidade por Ressonância Magnética Nuclear, valores de Absorbância a 254 e 460 nm e grau de humificação por Fluorescência (Zsolnay et al. 1999 e Milori et al. 2002).

Amostra Substância Húmica	% Aromaticidade	% Alifaticidade	Absorbância (nm)		Grau de humificação	
			254	460	A ₄ /A ₁	A ₄₆₅
Verão	24,5	75,5	0,8761	0,0784	80 ± 1	10,1 ± 0,2
Outono	24,9	75,1	1,0847	0,0940	90 ± 2	11,9 ± 0,5
Inverno	18,5	81,5	0,9336	0,0858	75 ± 1	10,9 ± 0,1
Primavera	21,8	78,2	0,9096	0,0892	76 ± 1	11,05 ± 0,04

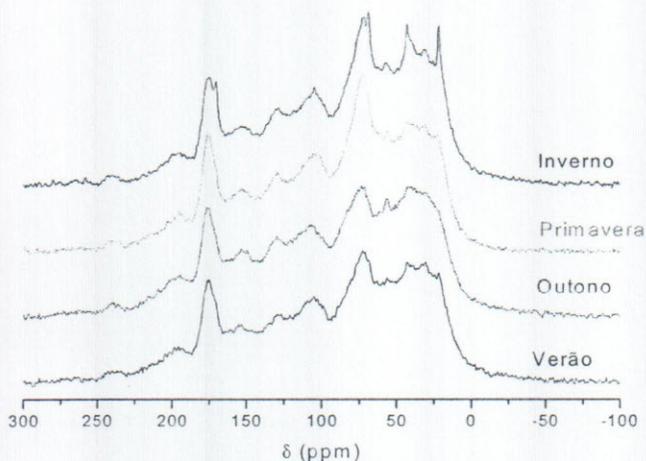


Figura 1. Espectros de RMN ¹³C de amostras sólidas das SHA do Rio Negro em diferentes estações do ano.

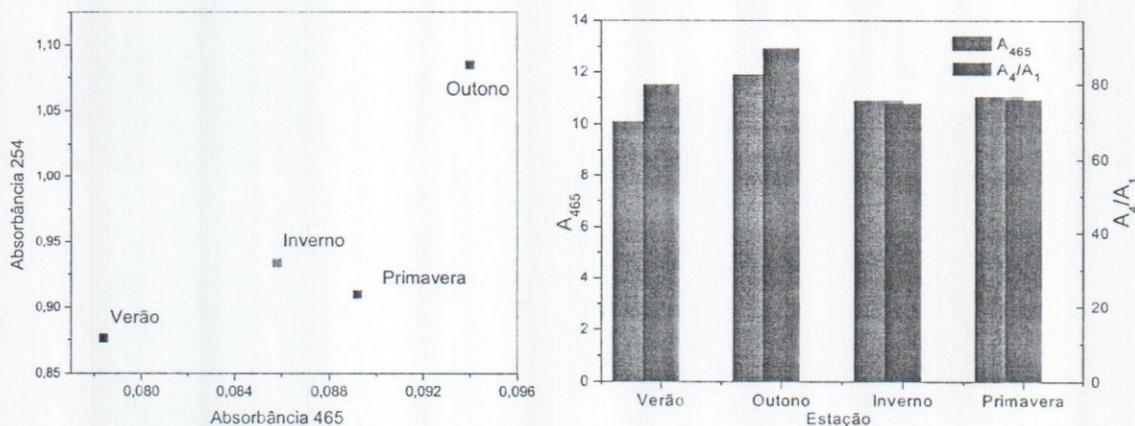


Figura 2. (a) Correlação entre valores de absorvâncias a 254 nm e 465 nm. (b) Variação no grau de humificação determinado por Zsolnay et al. (1999) e Milori et al (2002).