

ALTERAÇÕES QUÍMICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS PROMOVIDAS POR SISTEMAS DE MANEJO EM SOLOS SUBTROPICAIS

C. Briedis^{1,2}, J. C. de Moraes Sá¹, D. M. B. P. Milori²

¹ Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748, 84030-900, Ponta Grossa, PR

² Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos

* Autor correspondente, e-mail: cleverbriedis@yahoo.com.br

Resumo: O objetivo desse estudo foi avaliar alterações qualitativas de ácidos húmicos (AH) de dois solos da região sul do Brasil, submetidos a diferentes usos e manejo do solo. Os AHs foram extraídos em solos de Ponta Grossa (PG) e Londrina (LDN), sob vegetação nativa (VN), plantio direto (PD) ou plantio convencional (PC). Através das técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear e fluorescência 3D, foi possível identificar alterações químicas nos AHs, os quais foram afetadas pelo local, profundidade e manejo do solo. Dentre os manejos do solo, observou-se maior grau de humificação ou recalcitrância de AHs em solos de PC em comparação aos sob VN e PD, principalmente na camada de 0–5 cm. Além disso, a decomposição dos espectros de fluorescência 3D de AHs, resultou em dois componentes individuais, um com características altamente aromáticas (fluoróforo 1) e outro de características mais alifáticas (fluoróforo 2). Espectros dos solos de PG, da camada sub superficial e do manejo em PC tiveram maiores contribuições do fluoróforo 1, indicando maior aromaticidade de AHs nessas condições. A deposição de resíduos e proteção da matéria orgânica jovem em PD propiciam maiores concentrações de compostos alifáticos e de baixo peso molecular nesse sistema, diminuindo a aromaticidade de AHs.

Palavras-chave: espectroscopia de fluorescência, ressonância magnética nuclear, PARAFAC, plantio convencional, plantio direto.

CHEMICAL CHANGES OF HUMIC ACIDS PROMOTED BY MANAGEMENT SYSTEMS IN SUBTROPICAL SOILS

Abstract: The objective of this study was to evaluate qualitative changes of humic acids (HA) from two soils of southern Brazil, submitted to different soil uses and management. HAs were extracted in Ponta Grossa (PG) and Londrina (LDN) soils under native vegetation (NT), no-tillage (NT) or conventional tillage (CT). Through nuclear magnetic resonance and 3D fluorescence spectroscopic techniques, it was possible to identify chemical changes in HA, which were affected by sites, depth and soil management. Among the soil management, it was observed a higher humification degree or recalcitrance of HA in CT soils compared to under NV and NT, especially in the 0–5 cm layer. Besides, the decomposition of the 3D fluorescence spectra of HAs resulted in two individual components, one with highly aromatic characteristics (fluorophore 1) and one with more aliphatic characteristics (fluorophore 2). Spectra of PG soils, subsoil layer and CT management had higher contributions from fluorophore 1, indicating higher HA aromaticity under these conditions. The deposition of residues and the protection of young organic matter in NT provide higher concentrations of aliphatic and low molecular weight compounds in this system, reducing the aromaticity of HA.

Keywords: fluorescence spectroscopy, nuclear magnetic resonance, PARAFAC, conventional tillage, no tillage.

1. Introdução

O solo atua como um dos grandes reservatórios de carbono (C) orgânico do planeta. Entretanto, a conversão da vegetação natural, para o preparo convencional, tem reduzido sensivelmente os estoques originais de C (BRUUN et al., 2015), contribuindo para o aumento do CO₂ atmosférico. Em contrapartida, os solos agrícolas, quando manejados adequadamente e fundamentado em práticas conservacionistas, como o plantio direto, podem atuar como drenos de CO₂ atmosférico, promovendo o aumento e a recuperação do C ao longo do tempo e reduzindo o efeito antrópico nas mudanças climáticas (BRIEDIS et al., 2018; SPEROW, 2016). Apesar de bem documentado o efeito positivo do uso de PD sobre o aumento dos estoques de C no solo, a estabilidade e as alterações químicas da matéria orgânica do solo (MOS) em sistemas de manejo ainda são pouco conhecidos, principalmente em agrossistemas de regiões subtropicais e tropicais.

O uso de técnicas espectroscópicas para a caracterização da MOS são procedimentos que tiveram grande avanço na sua utilização nos últimos anos (MILORI et al., 2012). Cada técnica dessas, possui características próprias, as quais fornecem diferentes informações quanto a qualidade da MOS. Dessa maneira, a sua utilização em solos manejados em diferentes tipos de uso e manejo pode fornecer informações valiosas quanto a qualidade e processos de estabilização da MOS. Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar alterações qualitativas de ácidos húmicos (AH) de dois solos da região sul do Brasil, submetidos a diferentes usos e manejo do solo.

2. Materiais e Métodos

2.1. Descrição dos locais e do uso e manejo do solo e coleta de solo

Em Ponta Grossa – PG (25°09'S–50°09'W, 865 m de altitude), o experimento foi conduzido sobre um Latossolo Vermelho distrófico, com textura (0–20 cm) composta por 650, 240 e 110 g kg⁻¹ de argila, silte e areia, respectivamente. O experimento de manejo do solo foi estabelecido em 1981 e inclui os tratamentos de preparo convencional (PC) e de plantio direto (PD). Em Londrina – LDN (23°11'S–51°11'W, 620 m de altitude), o experimento foi conduzido sobre um Latossolo Vermelho Eutroférrico, formado de basalto, com textura do solo (0–20 cm) composta por 710, 280 e 10 g kg⁻¹ de argila, silte e areia, respectivamente. O experimento de manejo do solo foi estabelecido em 1989 e, assim como PG, inclui PC e PD.

No momento das amostragens, a duração dos experimentos em cada local era de 29 e 23 anos para PG e LDN, respectivamente. As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0–5 e 10–20 cm. Nos dois locais, amostras de solo foram coletadas de uma área sob vegetação nativa (VN) adjacente representando o estado original e a referência para as comparações.

2.3. Análises laboratoriais

2.3.1. Extração de substâncias húmicas

As amostras de solos, coletadas nos dois experimentos, foram submetidas a extração de substâncias húmicas (SHs) por diferença de solubilidade, de acordo com as recomendações da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), que utiliza solução de NaOH diluída para dissolver o ácido húmico e HCl para sua precipitação.

2.3.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN em estado sólido foram adquiridos com a técnica de polarização cruzada (CP) e rotação em torno do ângulo mágico (MAS) e coletados nas amostras de AHs dos dois locais. Os espectros obtidos foram divididos em quatro regiões, representando tipos diferentes de C: C alifático ou alquil (0–45 ppm), O–alquil C (45–110 ppm), C aril ou aromático (110–165 ppm) e C carbonila (165–215 ppm). A intensidade relativa de cada tipo de C foi obtida através da integração e medição da área sob a curva de cada região. A aromaticidade da MOS pelo RMN foi calculada pela relação C aromático / C O–alquil (DIECKOW et al., 2009).

2.3.3. Espectroscopia de fluorescência 3D

As amostras de AH foram diluídas para 5 mg L⁻¹ com água deionizada e analisadas por espectroscopia de fluorescência em aparelho Perkin Elmer LS 50B. Os espectros de fluorescência no modo excitação-emissão (MEE) foram adquiridos no intervalo de varredura entre 240 a 700 nm para emissão e 220 a 510 nm para excitação. Foram obtidos com filtro de 290 nm, com um incremento de excitação de 10 nm totalizando 30 varreduras. O espectro obtido com essa técnica foi tratado usando um método matemático conhecido como análise de fatores paralelos (PARAFAC).

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização de ácidos húmicos por espectroscopia de RMN

A análise de RMN de AHs extraídos em solos de PG e LDN mostrou diferenças entre os dois locais e entre os tratamentos de uso e manejo do solo (Figura 1). Em solos de PG, a distribuição relativa dos diferentes tipos de C foi: C alquil (35 %) > C O-alquil (31 %) > C aromático (23 %) > C carbonila (11 %). Em LDN a distribuição foi: C O-alquil (38 %) > C alquil (28 %) > C aromático (23 %) > C carbonila (11 %).

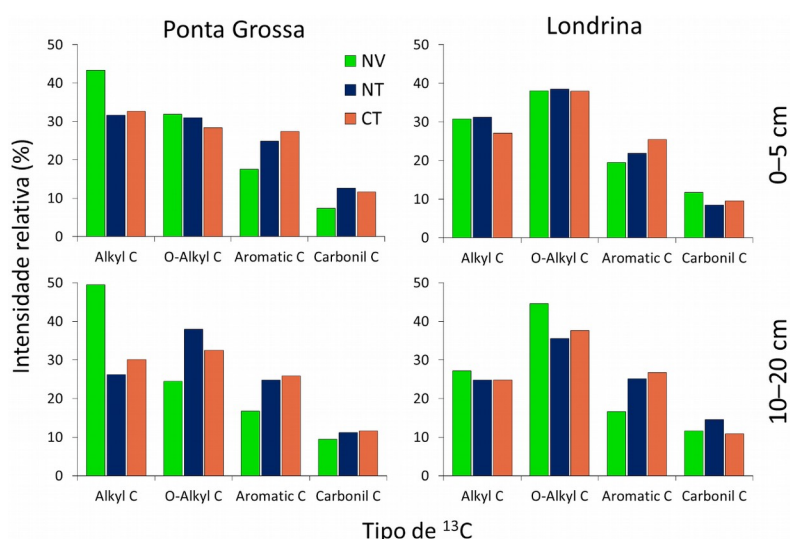


Figura 1. Contribuição relativa de cada tipo de C na intensidade total do sinal de ¹³C determinado por RMN e amostras de ácidos húmicos extraídos de solos de Ponta Grossa e Londrina, nas profundidades de 0–5 (a, c) e 10–20 (b, d) cm e sob diferentes sistemas de uso e manejo do solo.

Entre os sistemas agrícolas, as maiores diferenças foram observadas no C aromático, com menores proporções no PD em relação ao PC nos dois locais e nas duas profundidades (Figura 1). Essa tendência de maior distribuição de C aromático no sistema intensivo de manejo resultou no maior índice de aromaticidade de AHs nesse tratamento, nos dois locais e nas duas camadas, sendo as diferenças mais pronunciadas na camada superficial de 0–5 cm (Figura 2). Além disso, a aromaticidade de AHs na VN foi notoriamente menor em relação aos AHs extraídos de solos agrícolas nos dois locais de estudo. Esses resultados são consistentes com a maior decomposição de componentes lábeis em PC (BRIEDIS et al., 2018) e acúmulo, portanto, de componentes mais recalcitrantes nesse sistema de elevada perturbação do solo. Dieckow et al. (2009) também encontraram menor índice de aromaticidade determinado por RMN em solos sob plantio direto em experimentos de longa duração na região sul do Brasil, corroborando nossos resultados. Do ponto de vista agrônomo, menores proporções de C facilmente utilizáveis refletem em uma MOS menos biologicamente ativa, resultando assim, em uma diminuição na qualidade do solo em relação ao PD.

O baixo índice de aromaticidade encontrado na VN serve como um ponto de referência para outros sistemas alcançarem. Nesse sentido, os resultados desse trabalho apontam que o PD está em direção desses valores e que o processo de proteção de componentes lábeis é essencial para atingir níveis de qualidade do solo encontrada em ambientes naturais.

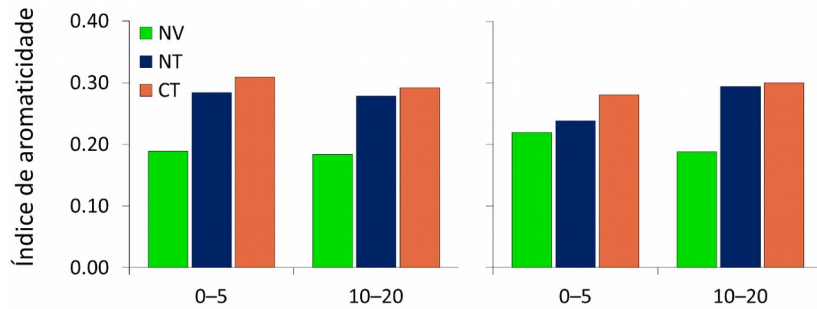


Figura 2. Índice de aromaticidade de ácidos húmicos extraídos de solos de Ponta Grossa e Londrina, nas profundidades de 0–5 (a, c) e 10–20 (b, d) cm e sob diferentes sistemas de uso e manejo do solo.

3.2. Caracterização de ácidos húmicos por espectroscopia de fluorescência 3D

Nesse estudo foi utilizado a decomposição das matrizes de emissão excitação (MEEs) em componentes individuais (fluoróforos) pelo PARAFAC. Esse método possui uma abordagem semi-quantitativa uma vez que permite quantificar a contribuição de cada componente específico nas amostras individuais. A decomposição das MEEs pelo PARAFAC resultou em dois fluoróforos individuais, os quais tiveram os valores de máxima intensidade de emissão/excitação em 250-300/510 (fluoróforo 1) e em 265/450 (fluoróforo 2) (Figura 3). Segundo Santín et al. (2009), o fluoróforo 1 é característico de componentes típicos de ácidos húmicos enquanto que o fluoróforo 2 é característico de componentes típicos de ácidos fúlvicos. Isso demonstra que mesmo AHs podem possuir alguns componentes de menor peso molecular e menor aromaticidade, os quais podem interagir entre si por interações hidrofóbicas e por pontes de hidrogênio, difíceis de serem separadas por métodos clássicos de extração, o que está alinhado com as mais recentes concepções sobre a estrutura de substâncias húmicas (PICCOLO, 2002). Adicionalmente, a máxima intensidade de emissão do fluoróforo 1 em um comprimento de onda mais longo (510 nm), em relação ao fluoróforo 2 (450 nm), pode ser devido ao seu maior conteúdo de materiais com elevado peso molecular e aromaticidade, consequência de um estado mais avançado de maturação das moléculas (GUIGUE et al., 2014).

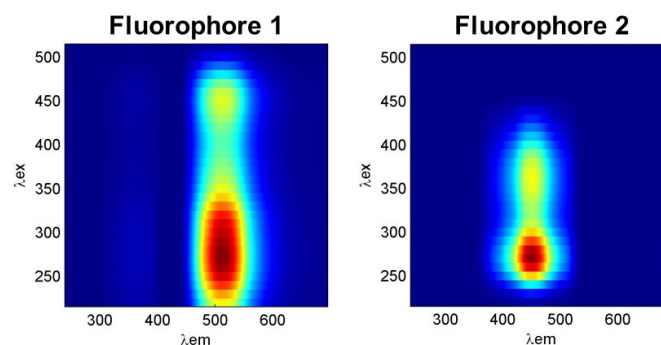


Figura 3. Fluoróforos 1 e 2 obtidos pelo método PARAFAC e descritivos da fluorescência tridimensional (MEE) dos ácidos húmicos extraídos de solos de Ponta Grossa e Londrina, nas profundidades de 0–5 e 10–20 cm e sob diferentes sistemas de uso e manejo do solo.

A abundância relativa de cada fluoróforo em cada tratamento (local, camada e uso do solo) está sumarizada na Figura 4. Entre os dois locais de estudo, observou-se menores contribuições de ambos os fluoróforos nas amostras de LDN, indicando que nesse ambiente a estrutura de AHs é menos fluorescente, ou seja, menos humificada. De maneira semelhante, amostras da camada de 0–5 cm tiveram menos contribuição dos dois fluoróforos em relação a camada de 10–20 cm, o que sugere um menor grau de humificação de AHs na camada superficial. Quanto aos manejos do solo, observou-se aumento da contribuição do fluoróforo 1 (mais aromático) na fluorescência do AHs na

ordem VN < PD < PC. Por outro lado, a contribuição do fluoróforo 2 foi VN < PC < PD.

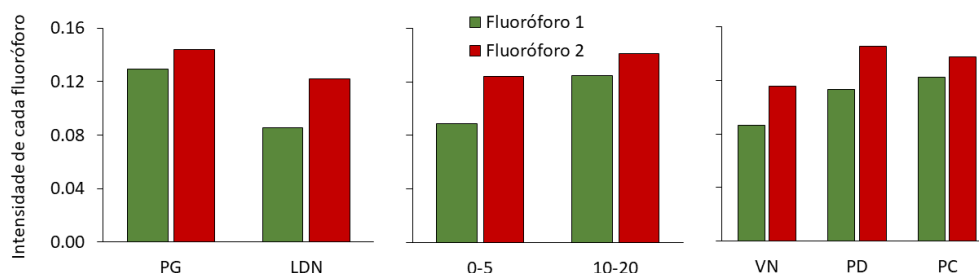


Figura 4. Contribuição dos fluoróforos 1 e 2 na fluorescência dos ácidos húmicos extraídos em solos de Ponta Grossa (PG) e Londrina (LDN), nas profundidades de 0–5 e 10–20 cm e sob diferentes sistemas de uso e manejo do solo.

4. Conclusões

Os resultados encontrados com a fluorescência 3D e com a espectroscopia de RMN indicaram maior humificação de AHs extraídos em solos de PG, na camada de 10–20 cm e no manejo em PC, sendo que mecanismos distintos estão ligados para cada uma dessas observações. Enquanto que a mineralogia do solo pode estar direcionando para a menor humificação de AHs em LDN em relação a PG, processos bióticos relacionados a dinâmica de decomposição da MOS é o principal fator para as diferenças entre a humificação nas camadas e nos tratamentos de uso e manejo do solo. O acúmulo de compostos lábeis na camada superficial do solo (0–5 cm) e nos tratamentos de VN e PD, devido a deposição de resíduos frescos e à proteção física da fração particulada, resulta no menor grau de humificação de AHs nessas condições.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo nº 2016/02387-8).

Referências

- BRIEDIS, C. et al. How does no-till deliver carbon stabilization and saturation in highly weathered soils? *Catena*, v. 163, p. 13–23, 2018.
- BRUUN, T. B.; ELBERLING, B.; DE NEERGAARD, A.; MAGID, J. Organic Carbon Dynamics in Different Soil Types After Conversion of Forest to Agriculture. *Land Degradation & Development*, v. 26, p. 272–283, 2015.
- DIECKOW, J. et al. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. *European Journal of Soil Science*, v. 60, p. 240–249, 2009.
- GUIGUE, J. et al. A comparison of extraction procedures for water-extractable organic matter in soils. *European Journal of Soil Science*, v. 65, p. 520–530, 2014.
- MILORI, D. M. B. P. et al. Emerging techniques for soil carbon measurements. *Climate Change Mitigation and Agriculture*, 2012. Disponível em: <<http://www.ccafs.cgiar.org>>. Acesso em: 29 ago. 2019.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, v. 75, p. 57–134, 2002.
- SANTÍN, C. et al. Characterizing humic substances from estuarine soils and sediments by excitation-emission matrix spectroscopy and parallel factor analysis. *Biogeochemistry*, v. 96, p. 131–147, 2009.
- SPEROW, M. Estimating carbon sequestration potential on U.S. agricultural topsoils. *Soil and Tillage Research*, v. 155, p. 390–400, 2016.