



## Os ácidos húmicos como indicadores de serviços ecossistêmicos

**Etelvino Henrique Novotny<sup>1</sup>, Catarina Mendes Rebelo<sup>2</sup>, Ana Paula Dias Turetta<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Pesquisador; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br; <sup>(2)</sup> Estudante; Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, RJ; catarina\_khoury@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Pesquisadora; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; ana.turetta@embrapa.br

### Resumo

A caracterização da matéria orgânica é essencial para a compreensão da sua dinâmica nos sistemas agrícolas sendo, portanto, peça fundamental na avaliação ambiental. As frações húmicas, por refletirem as alterações antrópicas e, ao mesmo tempo, serem estáveis diante das variações espaciais e temporais de curto prazo, podem ser potenciais indicadores da qualidade do solo. Dessarte, foram analisadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup>C amostras de ácidos húmicos extraídos de solos sob diferentes sistemas de manejo na bacia do Pito Aceso (município de Bom Jardim/RJ). A composição química dos ácidos húmicos discriminou os diferentes manejos.

**Palavras Chave:** Ácidos húmicos, análise multivariada, Ressonância Magnética Nuclear, Indicadores de Serviços Ecossistêmicos

### Introdução

Dentre os efeitos decorrentes da degradação do solo são de particular importância e complexidade aqueles associados à sua matéria orgânica (MOS), visto que alterações na quantidade e qualidade dessa podem ocorrer em função das práticas de manejo. A MOS, embora um componente minoritário na vasta maioria dos solos, é a principal responsável pela estrutura, bom funcionamento e sustentabilidade do ecossistema (Novotny, 2002).

Levando em consideração que os serviços ecossistêmicos (SE) são os benefícios que o ser humano obtém dos ecossistemas (MEA, 2005) é necessário identificar parâmetros que possam atuar como indicadores de tais serviços (Costanza et al, 1997). Embora os agroecossistemas, de modo geral, provêm menos SE por unidade de área quando comparados com outros ecossistemas, são eles que oferecem a maior oportunidade de aumentar a provisão desses serviços, através da adoção de práticas conservacionistas (Porter et al. 2009).

Esse fato implica na necessidade de desenvolver metodologias capazes de aferir a qualidade de sistemas agrícolas na provisão de SE, dando suporte para a adoção de políticas de incentivo à adoção de práticas agrícolas conservacionistas e conseqüente pagamento de serviços ambientais (PSA).

Sendo a MOS componente fundamental nos processos ecossistêmicos do solo, sua caracterização torna-se central nessa discussão, e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup>C (RMN) é uma das ferramentas mais poderosas para esse fim, possibilitando, com o auxílio da análise multivariada, comparar diferentes usos do solo visando à avaliação de SE.



## Materiais e métodos

A área em estudo foi a bacia do Pito Acesso, no município de Bom Jardim-RJ, a qual apresenta solos típicos de um ambiente de montanha sob cobertura de Mata Atlântica (Távora & Turetta et al., 2013). Foram estudados três usos, denominados de: mata; exitosa (banana e anual) e implementada (anual), em duas profundidades: 0-5 e 80-100 cm. A área de referência (mata) é aquela que representa a vegetação nativa da área de estudo; exitosa são áreas agrícolas existentes que já incorporaram técnicas conservacionistas; e implementada, que é uma área de manejo convencional recentemente convertida (tempo zero) em sistemas produtivos integrados (Turetta et al., 2015). Coletou-se três pseudoreplicatas de cada área.

A extração dos ácidos húmicos (AH) foi realizada segundo método sugerido pela International Humic Substances Society (IHSS) de solubilização em solução NaOH a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e precipitação em pH próximo a 1.

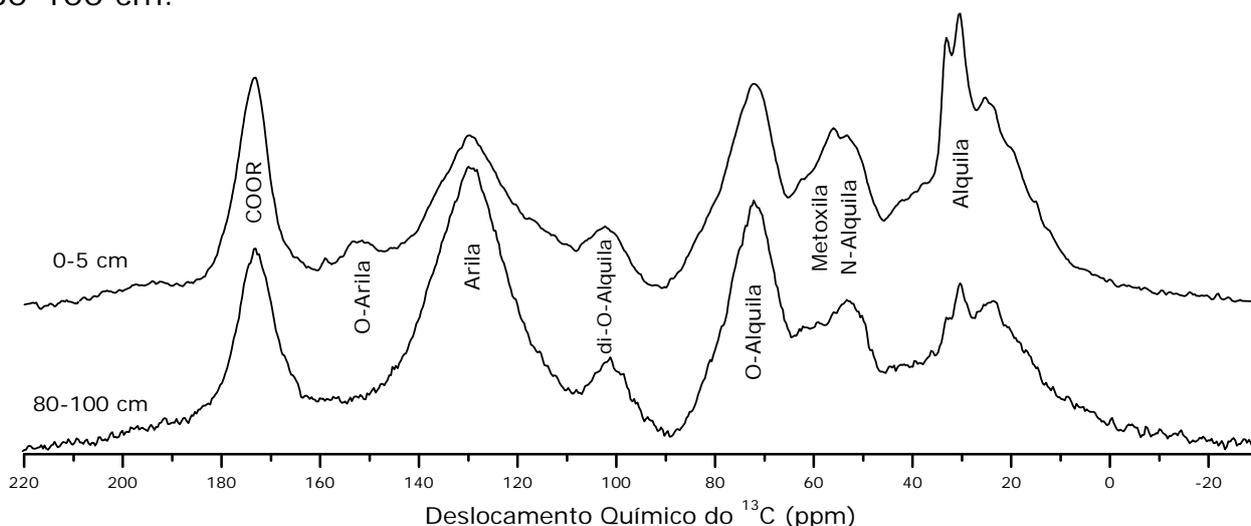
Os AH foram analisados por RMN no estado sólido em um espectrômetro Varian INOVA (11,74 T). Utilizou-se a sequência de pulsos de polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico (15 kHz).

Para auxiliar na interpretação dos resultados utilizou-se a técnica "Resolução Multivariada de Curvas" (MCR). As estimativas das concentrações foram tratadas como variáveis aleatórias e comparadas estatisticamente por contrastes ortogonais (teste t).

## Resultados e discussões

Os espectros de RMN dos AH da camada superficial apresentaram sinais típicos de AH de clima tropical (Figura 1).

**Figura 1.** Espectros de RMN do  $^{13}\text{C}$ . Médias para as profundidades de 0-5 e 80-100 cm.

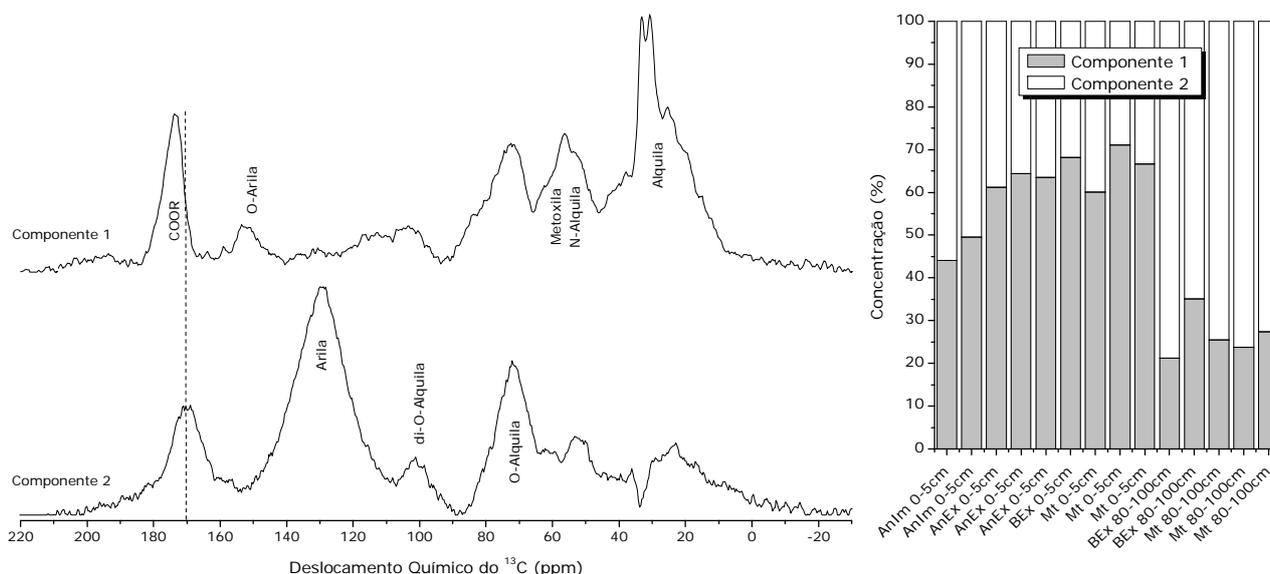




Esses AH se caracterizam por apresentarem estruturas menos humificadas que aqueles extraídos de solos de clima temperado, isso ocorre devido à rápida ciclagem da MOS em climas mais quentes (Novotny et al., 2006). Esses sinais são de carboidratos (O- e di-O-alquila), possivelmente oxidados a ácidos glucurônicos (COOR); metoxila da lignina e/ou N-alquila de proteínas. Mas há também sinais típicos de estruturas mais recalcitrantes, tais como arila e possivelmente ácidos graxos. Já nas amostras obtidas da camada de 80-100 cm o sinal mais intenso é de estruturas aromáticas, provavelmente oriundas de carvão parcialmente oxidado a grupos carboxílicos, visto ter sido solubilizado em meio alcalino. A presença desse C pirogênico se deve às freqüentes queimadas do manejo convencional, praticadas na área. Há também sinais de carboidratos, possivelmente ácidos glucurônicos, que pela sua elevada hidrofiliicidade são mais móveis no perfil do solo, enquanto que a região atribuída a grupos alquilas (hidrofóbica) é mais abundante em superfície.

A MCR modelou o conjunto de espectros como uma mistura binária (Figura 2), sendo um dos componentes formado por estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos aromáticos, visto que seu sinal se encontra deslocado para campo alto, e carboidratos.

**Figura 2.** Resultados da MCR com os espectros estimados (a) e concentrações estimadas (b). A linha tracejada em (a) mostra o deslocamento para campo alto do sinal do grupo carboxílico ligado a estruturas aromáticas. AnIm: anual implementada; AnEx: anual exitosa; BEx: banana exitosa; Mt: mata.



As amostras obtidas da camada mais profunda foram as mais ricas ( $p < 3 \cdot 10^{-6}$ ) nesse componente, sendo que não houve diferença se proveniente da área sob mata ou cultivada. Isto se deve provavelmente pelo efeito do



cultivo se limitar às camadas mais superficiais. Já as amostras superficiais provenientes da área exitosa e mata, que não diferiram entre si e foram agrupadas, apresentaram os menores valores, diferindo estatisticamente ( $p < 7 \cdot 10^{-4}$ ) da amostra anual implementada, que apresentou valores intermediários, pois ainda preserva as características do manejo convencional recente. Isso indica que o manejo exitoso promove a restauração das funções originais do solo natural, principalmente pela preservação de estruturas alifáticas (segundo componente da mistura binária).

### Conclusões

Na camada superficial (0-5 cm), o manejo exitoso resultou em AH similares àqueles obtidos da área sob mata, com predomínio de estruturas alifáticas, tais como carboidratos e ácidos graxos. Em profundidade (80-100 cm) há um acúmulo relativo de C pirogênico intemperizado (parcialmente oxidado) e carboidratos, que provavelmente percolaram pelo solo. Sob manejo implementado recente, os AH tiveram a composição intermediária entre esses dois grupos anteriores, indicando que o manejo convencional recente degrada seletivamente estruturas alifáticas mais lábeis. A composição dos AH, determinada por RMN, mostrou-se eficiente na avaliação dos manejos em estudo, diferenciando-os, e pode ser utilizada como um indicador de Serviços Ecosistêmicos, ou ser utilizada como método de referência para a validação de outros indicadores expeditos e de baixo custo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela disponibilização do equipamento de RMN e EHN e CMR ao CNPq pela concessão das bolsas produtividade em pesquisa e PIBIC, respectivamente.

### Referências

- COSTANZA, R. et al. **Nature**. v. 387, p.253-260, 1997.
- MEA - Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and human well-being: synthesis. Washington: Island Press, 2005. 155p.
- NOVOTNY, E. H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo [thesis]. São Carlos: Universidade de São Paulo; 2002. 215p.
- NOVOTNY, E. H. et al. **Org Geochem**. v. 37, p. 1562-1572, 2006.
- PORTER, J. et al. **Ambio**. v. 38, p. 186-193, 2009.
- TÁVORA, G. S. G.; TURETTA, A. P. D. **Ecological Indicators**, v. 71, p. 557-566, 2016.
- TURETTA, A. P. D. et al. Seleção de indicadores de serviços ambientais no Projeto Transição Produtiva e Serviços Ambientais da Embrapa. Comunicado Técnico (CNPS). Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2015.