

ISSN 1517-2627

Setembro, 2017

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Documentos 192

Seminário PIBIC Embrapa Solos 2016/2017

Caio de Teves Inácio

Claudio Lucas Capeche

Alba Leonor da Silva Martins

Jacqueline Silva Rezende Mattos

Liliane de Carvalho

Rio de Janeiro, RJ

2017

Caracterização da matéria orgânica do solo por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C para a avaliação de serviços ecossistêmicos⁽¹⁾

Catarina Mendes Rebello⁽²⁾; Etelvino Henrique Novotny⁽³⁾; Ana Paula Dias Turetta⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Embrapa – MP2 Transição Produtiva e Serviços Ambientais (Código SEG 02.12.01.035.00.04.014)

⁽²⁾ Estudante; Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, RJ; E-mail: catarina_khoury@hotmail.com

⁽³⁾ Pesquisador; Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ. Contato: <https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

⁽⁴⁾ Pesquisadora; Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ. Contato: <https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

RESUMO: A caracterização da matéria orgânica é essencial para compreensão da sua dinâmica nos sistemas agrícolas, sendo, portanto, peça fundamental na definição de manejos agrícolas sustentáveis. 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 e dos sistemas de manejo. Destarte, foram analisadas amostras de solo de diferentes sistemas de manejo na bacia do Pito Aceso (Município de Bom Jardim, RJ) para a avaliação da qualidade da matéria orgânica. Foi utilizada como ferramenta de avaliação a espectroscopia de ressonância magnética nuclear, a qual apresentou a variação de intensidade entre os grupos funcionais presentes nas diferentes amostras de solo, indicando diferenças oriundas dos tipos de manejos do solo. Para interpretação dos dados, foi utilizada a análise multivariada por mínimos quadrados parciais.

Termos para indexação: Ácidos húmicos, análise multivariada, PLS-DA.

INTRODUÇÃO

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

Tendo em vista as propriedades da matéria orgânica, destacam-se efeitos na melhoria e estabilidade de agregados, diminuição de plasticidade, aumento da capacidade de retenção de água, aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) e participação essencial na

respiração microbiana em determinadas espécies (LOVLEY et al., 1996; PRESTON, 1996, SCHNITZER; KHAN, 1978). Adicionalmente, a matéria orgânica é geralmente o principal sítio de sorção para agrotóxicos e metais pesados no solo (MARTIN-NETO et al. 1994; SENESI et al., 1996; WANG et al., 1990). Estima-se, ainda, que o manejo inadequado dos solos e o desmatamento são responsáveis por aproximadamente 30% do gás carbônico (CO₂) produzido na Terra com todas as consequências para o chamado efeito estufa e mudanças climáticas globais (BORIN et al., 1997).

As características da matéria orgânica são resultantes dos processos aos quais os solos foram e estão submetidos, e, por isso, vários de seus componentes podem ser utilizados como indicadores de mudança de uso do solo (DENEFF, 2007; GREGORICH, 1994; HAYNES, 2000; PARRON et al., 2015; ZHEN, L.; ROUTHAY, 2003). Partindo-se da hipótese de que as frações húmicas também refletem as alterações antrópicas e ao mesmo tempo são estáveis diante das variações espaciais e temporais de curto prazo, em comparação com alguns indicadores biológicos e bioquímicos normalmente avaliados, a caracterização dessas frações apresenta grande potencial na avaliação de alterações na qualidade do solo (NOVOTNY, 2002).

Os serviços ecossistêmicos (SE) são os benefícios que o ser humano obtém dos ecossistemas (MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT, 2005). É possível identificar parâmetros de solo que possuam potencial de atuarem como indicadores de serviços ecossistêmicos e que possam atestar melhoria na qualidade ambiental dos sistemas de produção (COSTANZA et al, 2014; COSTANZA et al, 1997). Porter et al. (2009) ressaltam que, embora os sistemas de produção agrícola, de modo geral, possam providir menos serviços ecossistêmicos por unidade de área quando comparados com outros ecossistemas, são eles que oferecem a maior oportunidade de aumentar a provisão desses serviços, por meio da adoção de práticas conservacionistas de manejo agrícola (PORTER et al. 2009). Os mesmos autores acreditam que seja

difícil promover o aumento de provisão de serviços ecossistêmicos sem incentivos à adoção de boas práticas agrícolas, dada a relevância e a proporção de terras ocupadas por essa atividade.

Esse fato demonstra a necessidade de desenvolver metodologias capazes de aferir a qualidade de sistemas agrícolas na provisão de serviços ecossistêmicos. Dessa forma, será possível diferenciar as propriedades rurais e qualificá-las em relação à condução dos sistemas de produção, o que poderia ser um critério para a adoção de políticas de incentivo à adoção de práticas agrícolas conservacionistas e pagamentos de serviços ambientais (PSA). Sendo a matéria orgânica componente fundamental nos processos ecossistêmicos do solo, o entendimento desse componente torna-se central nessa discussão.

Portanto, este trabalho objetiva a caracterização da matéria orgânica do solo sob diferentes usos, para a avaliação de SA, utilizando como método de análise a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C (RMN).

MATERIAL E MÉTODOS

A área em estudo é a bacia de Pito Aceso, no Município de Bom Jardim, localizada no Estado do Rio de Janeiro (Figura 1), a qual apresenta solos típicos de um ambiente de montanha sob cobertura da Mata Atlântica (TURETTA et al., 2013). Os solos mais comuns da região são Latossolos Vermelho-Amarelos, Argissolos, Cambissolos, Neossolos e associações entre eles (COUTINHO et al., 2006).

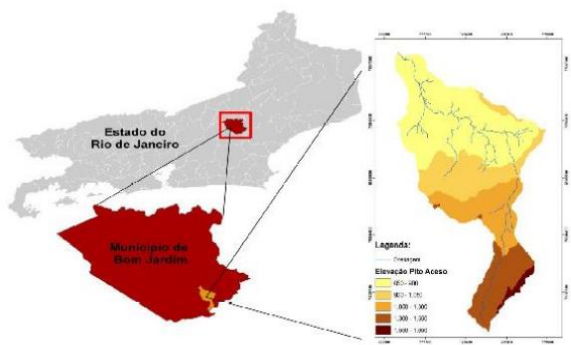


Figura 1. Localização da bacia do Pito Aceso, Município de Bom Jardim, RJ.

Na bacia do Pito Aceso, os diferentes usos da terra são condicionados às formas do relevo, isso é, as áreas de difícil acesso são as que se encontram em estado de maior preservação, enquanto nas áreas mais planas e mais próximas ao Córrego do Pito Aceso é que estão localizadas as principais áreas agrícolas (TAVORA et al., 2013).

A agricultura representa a principal atividade econômica na microbacia, apesar de não ser

predominante em termos de área. O uso com culturas anuais e perenes recobrem 13,71% da área total da microbacia do Pito Aceso (TAVORA et al., 2013).

Parte da atividade agrícola na microbacia é realizada com base no sistema de pousio. Sendo assim, são feitos a rotação e o consórcio de culturas, e o preparo do solo é realizado manualmente. Essas práticas contribuem para evitar problemas de compactação do solo e, conseqüentemente, para reduzir os processos erosivos (PRADO et al., 2009). A rotação e consórcio de culturas possibilitaram que áreas anteriormente sobre pastagem agora estejam sendo utilizadas para agricultura, possibilitando a restauração sucessional (TAVORA et al., 2013).

Sendo assim, foram estudados quatro usos, denominados de: mata, convencional, exitosa e implementada. De acordo com a definição considerada pelo projeto Transição Produtiva e Serviços Ambientais, a “mata” (área de referência) é aquela que representa a vegetação nativa da área de estudo; “convencional” é uma área onde o uso agrícola ocorre sem aplicação de técnicas conservacionistas de manejo do solo; “exitosa”, áreas agrícolas existentes que já incorporaram técnicas conservacionistas de solo e água; e “implementada”, desenho de sistemas produtivos integradas a ser implementado pelo projeto nas áreas de estudo (TURETTA et al., 2015)

Para a análise espectroscópica por RMN, é necessário a extração e purificação da matéria orgânica, sendo que, neste estudo, utilizaram-se os ácidos húmicos.

A extração dos AH foi realizada segundo método sugerido pela IHSS de solubilização em solução NaOH a 0,1 mol L⁻¹ e precipitação em pH próximo a 1.

Os ácidos húmicos assim obtidos foram analisados por espectroscopia de RMN do ^{13}C em estado sólido. Os espectros de RMN do ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian INOVA (11,74 T) nas frequências de ^{13}C e ^1H de 125,7 e 500 MHz, respectivamente. Utilizou-se a sequência de pulsos de Polarização Cruzada com Amplitude Variável. A análise foi feita no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Para auxiliar na interpretação dos resultados, utilizou-se a regressão por Mínimos Quadrados Parciais com Análise Discriminante (acrônimo em inglês: PLS-DA) com variáveis categóricas para os grupos Mata (1), exitosa (0) e implementada (-1). Os escores obtidos foram tratados como variáveis aleatórias e comparadas estatisticamente pelo teste multivariado T² de Hotelling ao nível de 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de RMN apresentaram sinais típicos de ácidos húmicos de clima tropical (Figura 2), que se caracterizam por apresentarem estruturas menos humificadas que aqueles extraídos de solos de clima temperado, devido à rápida ciclagem da matéria orgânica do solo em climas mais quentes (NOVOTNY et al., 2006), tais como sinais de

carboidratos (O- e di-O-alquila: região de 108 a 65 ppm), possivelmente oxidado a ácidos glucurônicos (COOR: sinal centrado em 173 ppm); metoxila da lignina e N-alquila de proteínas (65 a 46 ppm), mas há também sinais típicos de estruturas mais recalcitrantes, tais como arila (sinal centrado em 130 ppm) e possivelmente ácidos graxos (alquilas: 46-0 ppm e carboxilas: 173 ppm).

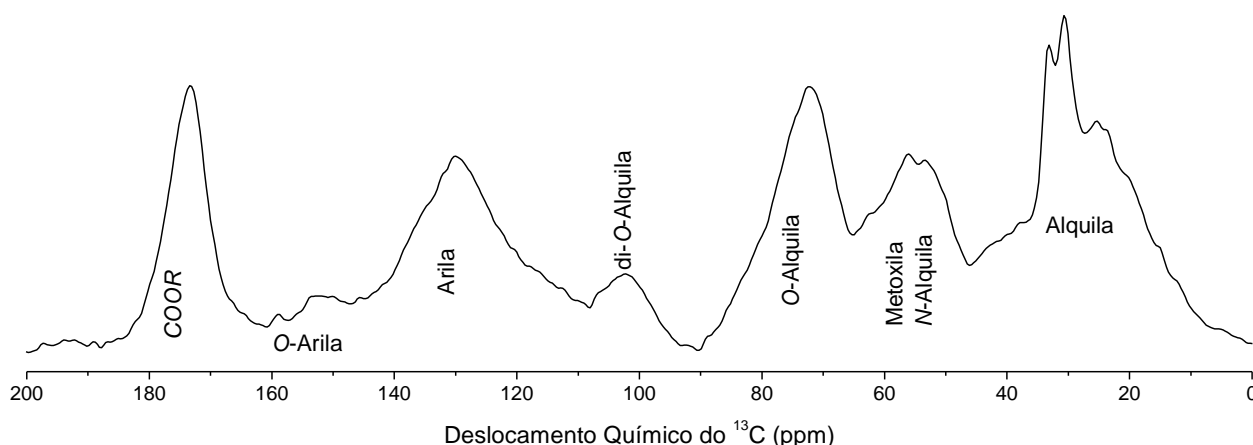


Figura 2. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C . Calculou-se a média aritmética de todas as amostras.

As duas primeiras variáveis latentes (VL), obtidas pelas análise PLS-DA, explicaram 78% da variância total dos espectros, sendo que a primeira VL (Figura 3a) diferenciou estatisticamente ($P < 5\%$, pelo teste T^2 multivariado de Hotelling) a amostra de Mata coletada à maior profundidade (80-100 cm), enquanto a VL 2 diferenciou estatisticamente ($P < 5\%$) as amostras superficiais de Mata daquelas das práticas consideradas exitosas, sendo que a amostra Anual Implementada foi estatisticamente diferente do grupo das demais áreas agrícolas consideradas exitosas.

Os carregamentos da VL 1 (Figura 3b) indicam que o que mais diferenciou a amostra Mata 80-100 cm das demais foi um maior conteúdo de estruturas aromáticas (arila), provavelmente oriundas de carvões intemperizados, parcialmente oxidados (sinal do grupo carboxila deslocado para campo mais alto: menor valor de ppm) (NOVOTNY et al., 2007), visto que pequenos fragmentos de carvão foram observados nas amostras. Além dessas estruturas, essa amostra apresentou um maior conteúdo de compostos hidrofílicos (carboidratos)

e menor de grupos hidrofóbicos, em especial hidrocarbonetos (alquilas), o que pode ser devido à menor mobilidade desses compostos no perfil do solo e lixiviação de compostos orgânicos hidrofílicos (BYRNE et al., 2010).

Por outro lado, a VL 2 (Figura 3b) foi caracterizada por carregamentos altos e negativos para estruturas lábeis, em especial lignina (metoxila e O-arila) e proteína (N-alquila), indicando que, nas amostras da Mata (0-5 cm), havia maior conteúdo dessas estruturas, seguidas pelas práticas exitosas e menor conteúdo na amostra Anual Implementada (Figura 3a). Assim sendo, as práticas exitosas tendem a produzir ácidos húmicos mais similares, porém ainda diversos ($P < 5\%$, Figura 3a) àqueles obtidos nas áreas de Mata e que a amostra Anual Exitosa já se distancia da referência mais preservada, que seria a Mata.

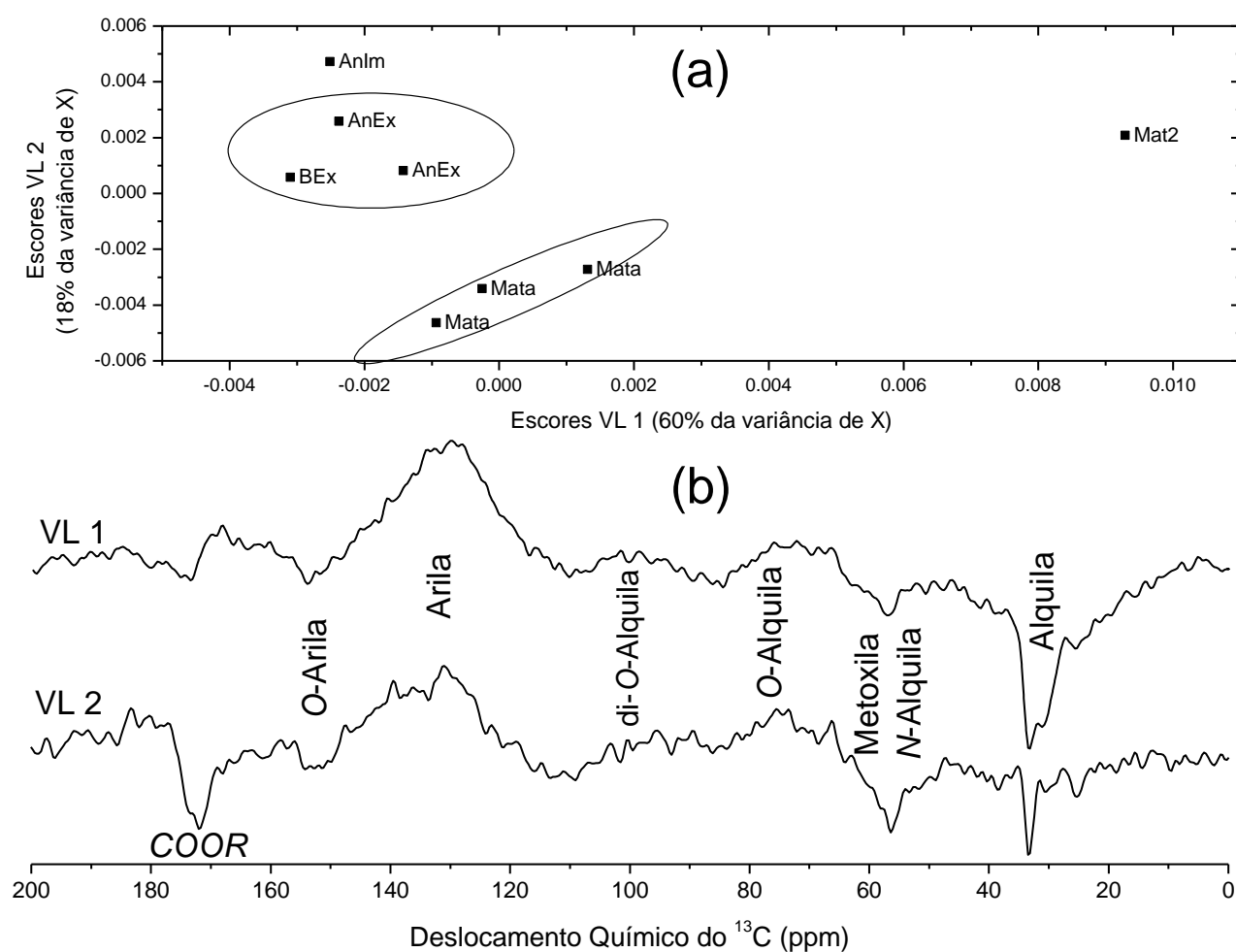


Figura 3. (a) Escores das variáveis latentes obtidas por PLS-DA, Mat2: Mata 80-100 cm; as demais são amostras superficiais (0-5 cm). BEx: Banana Exitosa; AnEx: Anual Exitosa; AnIm: Anual Implementada. As elipses são os intervalos de confiança de Hotelling a 5%. (b) Carregamentos das variáveis latentes (VL 1 e VL 2) obtidas por PLS-DA.

CONCLUSÕES

A análise pela espectroscopia de RMN possibilita uma visão dos grupos funcionais presentes no solo. Com isso, pode-se observar pela primeira variável latente uma grande concentração de compostos aromáticos arila em ambientes considerados profundos (80-100 cm), indicando uma migração de matéria orgânica dissolvida no perfil.

De acordo com a segunda variável latente, pode-se analisar um gradiente de diminuição nas estruturas lábeis das amostras, seguindo a ordem decrescente Mata (0-5 cm), Anual Exitosa e Anual Implementada. Essas estruturas são consequência da atividade microbiana, tendo seu aumento de acordo com a intensidade biológica dos microrganismos presentes no solo, e ela está diretamente relacionada com a qualidade e saúde do solo.

Os resultados apresentados são ainda iniciais, mas já demonstram um enorme potencial no avanço do conhecimento do comportamento da matéria orgânica em diferentes sistemas agrícolas e, conseqüentemente, no entendimento da relação entre sistemas de manejo do solo e provimento de SE.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Embrapa Solos, ao CNPq e ao CBPF pelo apoio logístico e financeiro fornecido.

REFERÊNCIAS

- BORIN, M.; MENINI, C.; SARTORI, L. Effects of tillage systems on energy and carbon balance in north-eastern Italy. **Soil and Tillage Research**, v. 40, n. 3/4, p. 209-226, Jan. 1997.
- BYRNE, C. M. P.; HAYES, M. H. B.; KUMAR, R.; NOVOTNY, E. H.; LANIGAN, G.; RICHARDS, K. G.; FAY, D.; SIMPSON, A. J. Compositional changes in the hydrophobic acids fraction of drainage water from different land management practices. **Water Research**, v. 44, p. 4379-4390, 2010.
- COSTANZA, R.; D'ARGE, R.; DE GROOT, R.; FARBER, S.; GRASSO, M.; HANNON, B.; LIMBURG, K.; NAEEM, S.; O'NEILL, R.; PARUELO, J.; RASKIN, R.; SUTTON, P.; VAN DEN BELT, M. The value of the world's ecosystem services and natural capital. **Nature**, v. 387, p. 253-260, May 1997.
- COSTANZA, R.; DE GROOT, R.; SUTTON, P.; VAN DER PLOEG, S.; ANDERSON, S.; KUBISZEWSKI, I.; FARBER, S.; TURNER, R. Changes in the global value of ecosystem services. **Global Environmental Change**, v. 26, p.152-158, May 2014.
- COUTINHO, H. L. da C.; PRADO, R. B.; DONAGEMMA, G. K.; POLIDORO, J. C.; GONÇALVES, A. O.; ANDRADE, A. G. de. **Qualidade de solo e água como indicadores de recuperação de áreas degradadas submetidas a manejo agroflorestal**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 38 p. (Embrapa Solos. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 100).
- DENEFF K. Microaggregate-associated carbon as a diagnostic fraction for management-induced changes in soil organic carbon in two Oxisols. **Soil Biology & Biochemistry**. 2007; 39, 5, 1165-1172,
- GREGORICH C. M. R. Towards a minimum data set to assess soil organic matter quality in agricultural soils. **Canadian Journal of Soil Science**. 1994; 74, 4, 367-385.
- HAYNES R. J. Labile organic matter as an indicator of organic matter quality in arable and pastoral soils in New Zealand. **Soil Biology & Biochemistry**. 2000; 32, 2, 211-219.
- LOVELY D. R.; COATES J. D.; BLUNT-HARRIS E. L.; PHILIPS E. J. P.; WOODWARD J. C. Humic Substances as Electron for Microbial Respiration. **Nature**, London, 1996.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. M.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 11, p. 1867-1873, Oct. 1994.
- MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT (Program). **Ecosystems and human well-being: synthesis**. Washington, DC: Island Press, 2005. 137 p.
- NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- NOVOTNY, E. H.; AZEVEDO, E. R. de; BONAGAMBA, T. J.; CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. de M.; HAYES, M. H. B. Studies of the compositions of humic acids from amazonian dark earth soils. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 2, p. 400-405, Jan. 2007.
- NOVOTNY, E. H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 11, p. 1562-1572, 2006.
- PARRON, L. M.; GARCIA, J. R.; RACHWAL, M. F. G.; FRANCHINI, J. C.; FRANCISCON, L.; PORFIRIO-DASILVA, V.; BROWN, G. G. Avaliação de serviços ambientais no âmbito do projeto ServiAmbi. In: PARRON, L. M.; GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, E. B. de; BROWN, G. G.; PRADO, R. B. (Ed.). **Serviços ambientais em sistemas agrícolas e florestais do Bioma Mata Atlântica**. Brasília, DF: Embrapa, 2015. cap. 2, p. 36-46.
- PORTER, J.; COSTANZA, R.; SANDHU, H.; SIGSGAARD, I.; WRATTEN, S. The value of producing food, energy, and ecosystem services within an agro-ecosystem. **Ambio: A Journal of the Human Environment**, v. 38, n. 4, p. 186-193, 2009.
- PRADO, R. B.; BARCELLOS, T. B. C.; REGO, L. F. G.; DONAGEMMA, G. K.; TURETTA, A. P. D. Utilização de imagens de alta resolução para o mapeamento do uso e cobertura do solo na microbacia do córrego Pito Aceso - Região de Mata Atlântica - R.J. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 32., 2009, Fortaleza. **O solo e a produção de bioenergia: perspectivas e desafios**. Fortaleza: SBCS, 2009.
- PRESTON, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Ed.). **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319 p. (Developments in soil science, 8).
- SENESI, N.; MIANO, T. M.; BRUNETTI, G. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. (Ed.). **Humic substances in terrestrial ecosystems**. New York: Elsevier, 1996. cap. 14, p. 531-593.
- TAVORA, G. S. G.; TURETTA, A. P. D.; FIDALGO, E. C. C.; PRADO, R. B. **Mapeamento de uso e cobertura da terra de uma bacia de drenagem no Bioma Mata Atlântica com uso de imagem de alta resolução**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 25 p. (Embrapa Solos. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 229).

TURETTA, A. P. D.; ARAGAO, D. V.; VASCONCELOS, S. S.; AMARAL, A. J. do; PRADO, R. B.; SILVA NETO, L. de F. da; OLIVEIRA, A. P. de; MATTOS, L. M. de; REIS JUNIOR, F. B. dos; EVANGELISTA, B. A.; FERREIRA, E. A. B.; SILVA, O. D. D. da; FELIZZOLA, J. F.; TONUCCI, R. G.; AMARO, G. C.; ARCO-VERDE, M. F. **Seleção de indicadores de serviços ambientais no Projeto Transição Produtiva e Serviços Ambientais da Embrapa**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2015. 5 p. (Embrapa Solos. Comunicado técnico, 72).

TURETTA, A. P. D.; BALIEIRO, F. de C.; FONTANA, A.; CHAGAS, C. da S.; PRADO, R. B.; CARDOSO, M. O. **Informações sobre os agroecossistemas da bacia do Pito Aceso - Município de Bom Jardim, RJ**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 15 p. (Embrapa Solos. Documentos, 165).

WANG, Z. D.; GAMBLE, D. S.; LANGFORD, C. H. Interaction of atrazine with laurentian fulvic acid: binding and hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 232, p. 181-188, 1990.

ZHEN, L.; ROUTRAY, J. K. Operational indicators for measuring agricultural sustainability in developing countries. **Environmental Management**, v. 32, n. 1, p. 34-46, Jul. 2003.