

RPE e FTIR de Ácidos Húmicos e Fúlvicos extraídos do solo do Manguezal de Pai Matos (Cananéia – SP)¹

Marlo Augusto Schneider Hanauer⁽²⁾; Thiago da Costa⁽²⁾; Fernando Perobelli Ferreira⁽³⁾; Pablo Vidal-Torrado⁽⁴⁾; Josiane M. Lopes⁽⁵⁾; Ladislau Martin-Neto⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos CAPES, CNPq e FAPESP

⁽²⁾ Estudante de graduação em Agronomia; Universidade Federal da Fronteira Sul; ⁽³⁾ Professor; Universidade Federal da Fronteira Sul; Chapecó, SC; fernando.ferreira@uffs.edu.br; ⁽⁴⁾ Professor, ESALQ/USP; ⁽⁵⁾ Estudante de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas; ESALQ/USP; ⁽⁶⁾ Pesquisador; EMBRAPA/CNPDIÁ – SÃO CARLOS/SP.

RESUMO: Estudar a matéria orgânica (MO) formada no solo de ecossistemas manguezais é muito importante, pois permitirá um melhor entendimento das variações em suas características químicas, processos envolvidos em sua formação/decomposição e, conseqüentemente, de sua dinâmica neste tipo de ambiente. Assim, ácidos húmicos e fúlvicos (HA e FA, respectivamente) foram extraídos de diferentes profundidades do solo (0-5 cm e 20-40 cm) e sob diferentes tipos de vegetação (*Spartina alterniflora* [SSp], *Laguncularia racemosa* [SLg]; *Avicennia schaueriana* [SAv]; e *Rhizophora mangle* [SRz]) do manguezal de Pai Matos localizado na cidade de Cananéia, litoral sul do Estado de São Paulo – Brasil e analisadas através da, ressonância paramagnética electrónica (EPR) e pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. A concentração de radicais livres do tipo semiquinona (CRLS) determinada por EPR, bem como os espectros de FTIR dos AH e AF foram muito similares entre os diferentes tipos de vegetação e profundidades do solo estudadas, o que sugere que a MOS do manguezal estudado, mesmo sendo formada sob diferentes vegetações e diferentes condições físico-químicas do solo em profundidade é muito similar em grau de humificação e composição ou como resultado do ambiente anaeróbico a qual foram formados, e/ou da grande taxa de exportação de MO pelas marés e/ou pela adição de uma MO de origem diferente na área de estudo tal como fitoplanctons e algas.

Termos de indexação: Solos estuarinos; Mangue, Matéria orgânica do solo; substâncias húmicas.

INTRODUÇÃO

Ambientalmente, a quantidade de biomassa relacionada à produtividade de um ecossistema é mais elevada em florestas de mangue que em outros ecossistemas fisiograficamente semelhantes (Golley et al., 1962), o que aliado as suas condições ambientais únicas (inundações periódicas pela água do mar; variações de salinidade, escassez de oxigênio; e solos lodosos) os torna os

ecossistemas mais produtivos do mundo e conhecidos por conterem solos ricos em matéria orgânica, sendo assim, vitais ao ecossistema estuarino ao seu redor (Tam et al., 1998).

Uma das características do ecossistema manguezal é a sua vegetação típica, a qual adaptada a sua condição de solo (lodoso e salino) pode incorporar, mesmo com a exportação pelas marés, aproximadamente 17,8 Mg C ha⁻¹ year⁻¹ na região tropical do planeta (Chumura et al., 2003).

Os manguezais, devido a sua localização entre-marés também pode receber contribuição orgânica de outras fontes tais como fitoplanctons, algas, fauna benthica, entre outras (Krintensen et al. 2008), contudo, independente da fonte, o material orgânico que não é exportado pelas marés ou é consumido, ou degradado ou incorporado no material húmico do solo (Mendonça et al., 2006). Assim, desde que a vegetação afeta diretamente as características da matéria orgânica do solo (MOS), pois incorpora diferentes compostos orgânicos aos solos (Krosshavavn et al., 1992) e as condições físico-química em profundidade nos solos de mangue são bem conhecidos (Ferreira et al. 2006), estudar as características da MOS formada em ecossistemas manguezais é importante pois permitirá uma melhor compreensão da de sua variação química, processos envolvidos em sua formação/decomposição e, conseqüentemente, sua dinâmica nos ecossistemas estuarinos.

Assim, os objetivos deste estudo foram caracterizar e avaliar os efeitos de tipos diferentes de vegetação na composição da MOS formada no manguezal de Pai Matos, localizado na cidade de Cananéia, litoral sul do Estado de São Paulo - Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

O manguezal de Pai Matos está localizado no sistema estuarino Cananéia-Iguape (24° 49' 59 "S e 47° 54' 20" W), na cidade de Cananéia, litoral sul do Estado de São Paulo - Brasil. O manguezal de Pai Matos é um mangue tipo "ilha" (Lugo e Snedaker, 1994) inserido em uma região com um clima classificado como Af pelo sistema climático de Köppen, isto é, clima tropical úmido.

A amostragem foi realizada no solo formado sob os diferentes tipos de vegetação presentes dentro da ilha de Pai Matos (*Spartina alterniflora* [SSp], *Laguncularia racemosa* [SLg]; *Avicennia schaueriana* [SAv]; e *Rhizophora mangle* [SRz]). Para tal, 5 (cinco) tubos de acrílico individuais contendo 5 cm de diâmetro e 60 cm de comprimento foram retirados do solo sob cada vegetação, fechados em ambas extremidades e transportados para o laboratório em posição vertical a 4 °C. No laboratório, o solo contido nos tubos foi seccionado nas profundidades de 0-5 cm (1) e 20-40 cm (2), seco em estufa a 50 °C, moído, peneirado ($\phi < 2\text{mm}$) e misturados em uma única amostra composta.

Desta forma a identificação das amostras por vegetação e profundidade ficou assim determinada: SSp1 e SSp2; SLg1 e SLg2; SRz1 e SRz2; e SAV1 e SAV2

Depois de preparadas, as amostras foram submetidas a extração dos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) de acordo a metodologia adotada pela Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas (Swift, 1996) e sua concentração de radicais livres do tipo semiquinona (CRLS), determinada por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de acordo com Martin-Neto (1994), bem como a realizada a sua caracterização quanto ao conjunto de grupos funcionais através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Resumidamente, para se determinar a CRLS obteve-se o espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) preenchendo-se tubos de quartzo, em duplicatas, com AF e AF, registrando suas massas para normalização dos dados, e analisando as amostras em um Espectrômetro Bruker EMX operado em banda X (9 GHz) à temperatura ambiente. Os parâmetros experimentais utilizados foram: potência de microondas: 0,2 mW, frequência de modulação: 100 kHz; amplitude de modulação: 0,1 mT; constante de tempo: 2,56 ms e tempo de conversão: 10,24 ms. A CRLS, a qual é relacionada a concentração de spins nas amostras, foi obtida então, calculando-se a área do espectro de RPE das amostras utilizando-se a aproximação $I \times (\Delta H_{pp})^2$ (Poole 1967), onde I é a intensidade do sinal, e ΔH_{pp} é a largura da linha medida pico a pico. Um padrão "strong pitch" da Bruker com concentração de spin conhecida foi utilizado como referência (Singer 1959). A CRLS fornecida neste estudo como $\text{spins g} \times 10^{17}$.

Os espectros FTIR dos HA e FA foram obtidos também em duplicatas com um espectrômetro de infravermelho Perkin Elmer Spectrum 1000 PC através da confecção de pastilhas contendo uma mistura de 1 mg de HA ou

FA e 100 mg de KBr seco em estufa e pressionado a $10.000 \text{ kg cm}^{-2}$ por 2 min. As condições experimentais foram 64 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} e escaneamento da região do espectro de 4000 a 400 cm^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de radicais livres ipo semiquinona (CRLS) determinada por RPE variou de 1,5 to 1,9 $\text{spin g} \times 10^{17}$ nos AH e de 0,5 to 2,4 $\text{spin g} \times 10^{17}$ nos AF (Figura 1). Assim, a CRLS determinada nos AH e AF não mostrou tendências claras entre os diferentes tipos de vegetação e profundidades do solo estudadas.

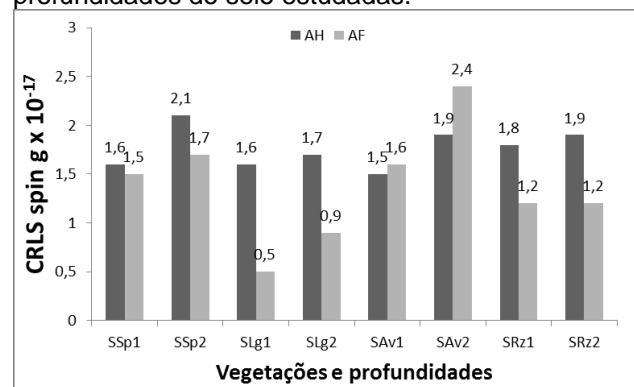


Figura 1. Concentração de radicais livres do tipo semiquinone (CRLS) determinados em ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) extraídos do solo do manguezal de Pai Matos (Cananéia-SP) sob diferentes tipos de vegetação e profundidades.

No entanto, seu valor médio determinado neste estudo (AH: $1,8 \pm 0,2 \text{ spin g} \times 10^{17}$; AF: $1,4 \pm 0,6 \text{ spin g} \times 10^{17}$) foi menor em relação aos valores geralmente citados na literatura para AH e AF formados em solos sob condições não reduzidas (Martin-Neto et al., 1994, 1998; Saab and Martin-Neto, 2004, 2008; Senesi et al., 2003; Rosa et al., 2005; Watanabe et al., 2005), o que pode ser o resultado do ambiente anaeróbico no qual a MOS é formado no solo da área de estudo.

Além disso, no geral, um leve aumento da CRLS em profundidade foi observada, o que pode ser atribuído a uma pequena adição de uma MO mais lábil e fresca pela vegetação (Bayer et al., 2002, Pinheiro-Dick et al., 2005; Rosa et al., 2005; Milori et al., 2006) e/ou de outras fontes de MO na superfície do solo estudado tal como algas e/ou fitoplânctons (Vidotto et al., 2007; Barcellos et al., 2009).

Devido à similaridade entre os espectros de FTIR dos AH e AF extraídos do solo da área de estudo sob os diferentes tipos de vegetação e profundidade, somente os espectros dos AH e AF

extraídos do solo sob *Spartina alterniflora* serão mostrados (Figura 2). A identificação das diferentes bandas de absorção nos espectros foi realizada de acordo com Silverstein (2005) e Stevenson (1994).

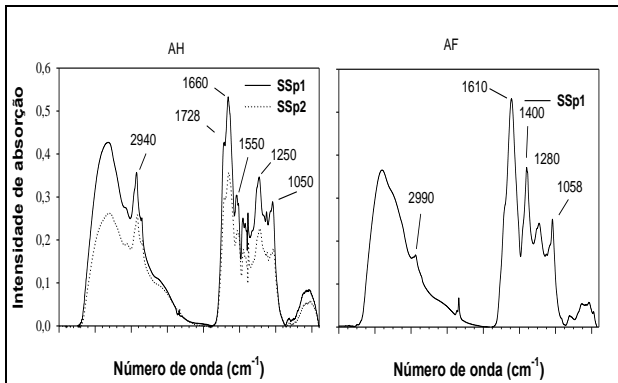


Figura 2. Espectros de FTIR determinados nos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) extraídos do Manguezal de Pai Matos (Cananéia-SP) sob *Spartina alterniflora*.

Assim, as principais bandas de absorção observadas nas amostras foram: uma banda larga a 3400 cm^{-1} associada com ao estiramento O–H de grupos OH; as bandas a 2920 e 2850 cm^{-1} associadas ao estiramento C–H de grupos alifáticos (CH_3 e CH_2); um pequeno ombro a 1720 cm^{-1} associado ao estiramento C=O de grupos COOH cetonas; uma forte banda a 1660 cm^{-1} em algumas amostras associadas com vibrações C=C de compostos aromáticos, estiramento C–O de grupos COO⁻, e/ou estiramento C=O de grupos proteínas (amidas I) a banda a 1540 cm^{-1} associada com estiramento N–H de proteínas (amida II); a banda a 1230 cm^{-1} associada com o estiramento C–O de grupos carboxílicos; e as bandas a 1126 cm^{-1} e 1038 cm^{-1} associadas ao estiramento C–O de carboidratos.

Em relação aos AF, estes foram mais simples em relação a quantidade de grupo funcionais presentes em sua estrutura do que os AH e as principais características observadas em seus espectros foram uma banda larga em 3400 cm^{-1} ; uma pequena banda a 2990 cm^{-1} ; um ombro em 1710 cm^{-1} na intensa banda intensa a 1610 cm^{-1} ; as bandas em 1400 cm^{-1} ; 1280 cm^{-1} ; e 1058 cm^{-1} .

Em geral, os espectros de FTIR dos AH e AF estudados foram muito similares entre os diferentes tipos de vegetação e em profundidade e as poucas variações observadas em relação as amostras foram em relação a intensidade relativa das bandas de absorção, mas sem um padrão claro entre as amostras.

Assim, este resultado sugere que a MOS do manguezal estudado, mesmo sendo originada de diferentes tipos de vegetação e formada em

condições físico-química do solo diferenciadas, isto é, extremamente reduzidas em profundidade e mais oxidadas em superfície (Ferreira et al. 2006), é de composição e grau de humificação muito semelhante entre diferentes locais amostrados, o que está de acordo com CRLS determinada por RPE e apresentados acima.

Dentre as causas para os resultados obtidos neste estudo temos: i) a grande exportação pelas marés da MO produzida pela vegetação; ii) a contribuição de uma MO de origem diferenciada da vegetação da área de estudo (fitoplanktons/algas); e iii) uma intensa atividade biológica na área de estudo (caranguejos) a qual incorpora e mistura a MO produzida pela vegetação ao solo (Ferreira et al. 2007).

CONCLUSÕES

Os AH e AF extraídos da área de estudo apresentaram CRLS similar entre os diferentes tipos de vegetação profundidades analisadas e na média, menor CRLS quando comparados a AH e AF formados em solos não-reduzidos.

Os Espectros de FTIR dos AH e AF analisados foram muito similares entre os diferentes tipos de vegetação e profundidades estudados na área de estudo.

A constante anaerobiose com que os solos de mangue são submetidos, a alta exportação da MO depositada pela vegetação na superfície do solo devido ao ambiente entre-marés, a contribuição de uma MO de origem diferente a da vegetação típica destas áreas e a grande atividade biológica observada na área de estudo ocasionou as poucas variações na composição química e humificação da MOS da área de estudo.

REFERÊNCIAS

- Barcellos, RL; Camargo, PB; Galvao, A, et al. Sedimentary Organic Matter in Cores of the Cananea-Iguape Lagoonal-Estuarine System, Sao Paulo State, Brazil. Journal Of Coastal Research, Special Issue Part 2: p.1335-1339, 2009.
- Bayer, C., Martin-Neto, L., Mielniczuk, J., Saab, S.D., Milori, D.M.P.B. and Bagnato, V.S., 2002. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. Geoderma, 105:81-92.
- Chmura, G.L., Anisfield, S.C., Cahoon, D.R. and Lynch, J.C., 2003. Global carbono sequestration in tidal, saline wetland soils. Global Biogeochemical Cycles, 17:1-12.



- Golley, F., Odum, H.T. and Wilson, R. F., 1962. The structure and metabolism of Puerto Rico red mangrove forest in may. *Ecology*, 43: 9-19.
- Ferreira, T. O., X. L. Otero, P Vidal-Torrado, and F. Macías. 2007. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma* 146:36-46.
- Ferreira, T. O., P. Vidal-Torrado, X. L. Otero, and F. Macias. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *CATENA* 70[1], 79-91. 2006.
- Kristensen, E., Bouillon, S., Dittmar, T. and Marchand, C. 2008. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystem: A review. *Aquatic Botany*, 89:201-219.
- Lugo, A. E. and S. C. Snedaker. 1974. The ecology of mangroves. *Annual review of ecology and systematics* 5:39-64.
- Martin-Neto, L., Andriulo, A.E. and Tragheta, D.G., 1994. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol. *Soil Science*, 157:365-372.
- Martin-Neto, L., Rosell, R. and Sposito, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, 81:305-311.
- Mendonça, A., Armando, C.D. and Santos, E.B.H., 2004. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) *Aellen* and non-vegetated sediments. *Biogeochemistry*, 69:159-174.
- Milori, D.M.B.P., Galeti, H.V.A., Martin-Neto, L., Dieckow, J., Gonzalez-Perez, M., Bayer, C. and Salton, J., 2006. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 70:57-63.
- Pinheiro-Dick, D., Gonçalves, C.N., Dalmolin, R.S.D., Knicker, H., Klamt, E., Kogel-Knabner, I., Simões, M.L. and Martin-Neto, L., 2005. Characteristic of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, 124:319-333.
- Poole, C.P., 1967. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. New York: Interscience Publ. 922p.
- Rosa, A.H., Simões, M.L., Oliveira, L.C., Rocha, J.C., Martin-Neto, L. and Milori, D.M.B.P. 2005. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. *Geoderma*, 127:1-10.
- Saab, S.C. and Martin-Neto, L., 2004. Studies of semiquinones free radicals by ESR in whole soil, FA, HA and humin substances. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1:34-37.
- Saab, S.C. and Martin-Neto, L., 2008. Characterization by Electron Paramagnetic Resonance of organic matter in whole soil (Gleysoil) and organic-mineral fractions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19:413-417.
- Senesi, N., 1990. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. *Advances in Soil Science*, 14:77-130.
- Senesi, N., D'Orazio, V; Ricca, G. 2003 Humic acids in the first generation of EUROSOLS *Geoderma*, V.116 (3-4) pg.325-344.
- Silverstein, R.M., 2005. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7ed. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Singer, L.S., 1959. Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in electron paramagnetic resonance. *Journal of Applied Physiology*, 30:1463-1464.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. 496p.
- Swift, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: D. L. Sparks (Editors) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil Science Society America Book Series n.5, Madison, WI, pp. 1018-1020.
- TAM, N. F. Y., Y. S. WONG, C. Y. LAN, and L. N. WANG. 1998. Litter production and decomposition in a subtropical mangrove swamp receiving wastewater. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 226:1-18.
- Vidotto, E. Peleoenvironmental reconstruction (vegetation and climate) in the Ilha do Cardoso State Park during the late Quaternary. (In Portuguese, with English abstract). Ph.D dissertation, São Paulo University (Agriculture Nuclear Energy Center – CENA), Piracicaba, SP, Brazil. 2007.
- Watanabe, A., Mcphail, D.B., Maie, N., Kawasaki, S., Anderson, H.A. and Cheshire, M.V., 2005. Electron spin resonance characteristics of humic acids from a wide range of soil types. *Organic Geochemistry*, 36:981-990.



XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

28 de julho a 2 de agosto de 2013 | Costão do Santinho Resort | Florianópolis | SC