

# Monitoramento de Mudanças Estruturais das Substâncias Húmicas Aquáticas do Rio Negro AM em função da sazonalidade.

Ursula Fabiola Rodríguez Zúñiga<sup>1,2\*</sup> (PG), Débora Marcondes Bastos Pereira Milori<sup>1</sup> (PQ), Wilson Tadeu Lopes da Silva<sup>1</sup> (PQ), Marcelo Luiz Simões<sup>1</sup> (PQ), Ladislau Martin-Neto<sup>1</sup>, Julio César Rocha<sup>3</sup> \*e-mail: ursula@cnpdia.embrapa.br

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, CP. 741, CEP: 13560-970, São Carlos, SP.

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São Carlense, 400, CP. 780, CEP: 13560-970, São Carlos, SP. <sup>3</sup>Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química da UNESP de Araraquara, SP, PO. Box. 355, 14800-900

Palavras Chave: substâncias húmicas aquáticas, Rio Negro, técnicas espectroscópicas.

## Introdução

A matéria orgânica (MO) em sistemas aquáticos esta principalmente constituída por substâncias húmicas (SH), formadas através da decomposição microbiológica de resíduos de plantas e animais. As SH representam a parte mais dinâmica e abundante da MO, apresentando na sua estrutura partes alifáticas e aromáticas que variam em função de diversas variáveis como origem, clima, etc.

No presente estudo avaliou-se a influência da sazonalidade nas características estruturais das SH provenientes do Rio Negro (AM), o maior afluente de MO da Bacia Amazônica, por médio de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

Foram feitas amostragens trimestrais durante o ano 2003, correspondentes as quatro estações: Verão (SHV), Outono (SHO), Primavera (SHP) e Inverno (SHI). Na Bacia Amazônica diferenciam-se claramente duas épocas do ano, onde constata-se uma alteração do nível das águas de até doze metros: época de cheia; temporada de chuvas intensas (inverno e primavera) e época de seca (verão e outono).

A metodologia de extração foi baseada na percolação através da resina XAD8<sup>1</sup>. Os espectros de <sup>13</sup>C RMN (400 MHz) em estado sólido foram obtidos em um espectrômetro Varian (Unity 400), com técnica de polarização cruzada, amplitude variável e rotação no ângulo mágico (VACP/MAS). Os espectros de RPE foram adquiridos em um espectrômetro Bruker EMX, operando em Banda X. A concentração de radicais livres semiquinona (RLS) (spin gC<sup>-1</sup>) foi obtida pela aproximação I (intensidade do sinal) x ΔH<sup>2</sup> (largura de linha pico a pico). Posteriormente, comparou-se com padrão "Strong Pitch" (3 x 10<sup>15</sup> spins cm<sup>-1</sup>), utilizando rubi sintético como padrão secundário<sup>2</sup>.

## Resultados e Discussão

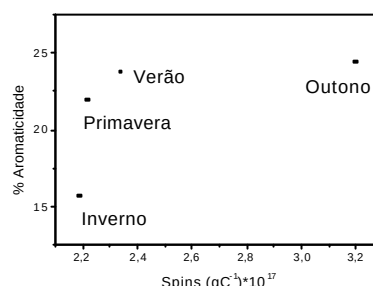
Na Tabela 1 são apresentadas as concentrações de RLS e as porcentagens de alifaticidade e aromaticidade calculadas dos espectros <sup>13</sup>C RMN.

**Tabela 1:** Concentração de RLS em spins gC<sup>-1</sup>\*10<sup>17</sup> e % de Aromaticidade e Alifaticidade das SH analisadas.

|       | SHV  | SHO | SHI  | SHP  |
|-------|------|-----|------|------|
| Spins | 2.34 | 3.2 | 2.19 | 2.22 |

|               |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| Aromaticidade | 23.72 | 24.34 | 15.61 | 21.88 |
| Alifaticidade | 76.28 | 75.66 | 84.39 | 78.12 |

Na Tabela 1 é possível observar significativas diferenças na quantificação de estruturas aromáticas durante o ano de amostragem. As SHV e SHO (época de seca) contêm, em média, um maior teor de estruturas aromáticas (24%), enquanto a média das SHI e SHP (época de cheia) é 18%. Isto deve-se ao fato de que a época de cheia registra altos índices pluvio e fluviométricos, ocasionando uma considerável percolação e carga de MO fresca refletido no maior caráter alifático.



**Figura 1.** Correlação entre aromaticidade e quantidade de RLS das SH das amostras analisadas.

A Figura 1 apresenta a variação de RLS nas amostras, sendo que as SHI e SHP registram a menor concentração de RLS, (época onde ocorre uma contínua renovação de MO). A estabilização do conteúdo de estruturas aromáticas e o aumento na quantidade de RLS registrado para as SHV e SHO pode se dever a mudanças e rearranjos estruturais que envolvem a concentração de RLS devido a uma provável condensação das estruturas aromáticas existentes.

## Conclusões

Os resultados de RMN revelaram uma boa correspondência com a quantificação da concentração de RLS, sugerindo que as variáveis ambientais, como a intensidade de chuva e o nível das águas, exercem uma marcada influência na dinâmica e no processo de estabilização das SH.

## Agradecimentos

À Embrapa-Instrumentação Agropecuária; IQSC; UNESP campus de Araraquara, e ao INPA.

<sup>1</sup> Malcolm, R.L. In: Allard, B.; Boren, H.; Grimvall, H.; Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment.; Springer, New York; p. 9-36; 1989.

<sup>2</sup> Martin-Neto, L.; Andriulo, A.E.; Ragheta, D.G. Soil Science, Baltimore, v. 157, 365-372, 1994.