

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

**Cinética e variação molecular de substâncias húmicas
formadas da lixiviação de macrófitas aquáticas**

Argos Willian de Almeida Assunção

São Carlos
2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Biológicas e da Saúde
Programa de Pós-Graduação em Ecologia e
Recursos Naturais

Cinética e variação molecular de substâncias húmicas formadas da lixiviação de macrófitas aquáticas

Argos Willian de Almeida Assunção

Orientador: Irineu Bianchini Junior

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ecologia e Recursos Naturais do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciências. Área de concentração em Ecologia e Recursos Naturais.

São Carlos, SP
2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A851cv Assunção, Argos Willian de Almeida.
Cinética e variação molecular de substâncias húmicas
formadas da lixiviação de macrófitas aquáticas / Argos
Willian de Almeida Assunção. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
94 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2015.

1. Limnologia. 2. Ácido fúlvico. 3. Ácido húmico. 4.
Carbono orgânico dissolvido. 5. Disponibilidade de oxigênio.
6. Modelagem matemática. I. Título.

CDD: 574.52632 (20^a)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Biológicas e da Saúde
Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Argos Willian de Almeida Assunção, realizada em 13/08/2015:

Prof. Dr. Irineu Bianchini Junior
UFSCar

Profa. Dra. Marcela Bianchessi da Cunha Santino
UFSCar

Prof. Dr. Sidinei Magela Thomaz
UEM

Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva
Embrapa

Profa. Dra. Eny Maria Vieira
USP

Orientador

Prof. Dr. Irineu Bianchini Júnior

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Irineu Bianchini Jr. pela oportunidade, orientação, ensinamentos e principalmente, conquistas desse trabalho.

À Prof. Dr^a. Marcela Bianchessi da Cunha-Santino pela orientação e imensa contribuição intelectual.

Aos docentes, discentes e servidores do programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais (PPGERN), pelo complemento a minha formação acadêmica.

Ao Departamento de Hidrobiologia (DHB) pela infraestrutura oferecida e seus respectivos docentes e servidores, em especial à Jurity e ao Luizinho.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) por ter sido um segundo lar nessa etapa.

A toda equipe da Estação Ecológica do Jataí, em Luiz Antônio – SP.

À Embrapa Instrumentação – São Carlos, especialmente ao Dr. Wilson T. L. da Silva e a Dr^a. Silviane Z. Hubinger.

A toda equipe e alunos da Universidade de Bristol, em especial ao Prof. Dr. Alexandre M. Anésio pela oportunidade e orientação.

Aos professores das comissões examinadoras do exame de qualificação e da tese pelas sugestões.

À FAPESP pelo financiamento do projeto (processo nº 2011/16990-4), bolsa de doutorado (nº 2011/10184-6) e bolsa no exterior (nº 2013/26984-7).

Ao companheirismo, carinho e ajuda dos amigos do Laboratório de Bioensaios e Modelagem Matemática, Adriano, Brayan, Iha, Fernanda, Flávia, Marcel, Mariana e Yeda.

A todas as pessoas da pensão da Dona Ilda por ter sido minha casa nessa importante etapa.

A toda minha família e amigos, principalmente aos meus pais, Wagner e Eva e meu irmão, Andrews por todo amor e apoio.

À Rafaela, pelo amor, confiança e respeito e à sua família, pelo acolhimento, carinho e companheirismo.

RESUMO

As substâncias húmicas (SH) são de grande importância para os ecossistemas aquáticos. Nesse estudo investigaram-se a cinética e a variação molecular de ácidos fúlvicos (AF) e húmicos (AH) dissolvidos formados da degradação de macrófitas aquáticas, em condições aeróbias e anaeróbias. Os resultados subsidiaram a proposição e validação de modelos cinéticos que trataram da formação, transformação e mineralização das SH dissolvidas. Embora a mineralização e a humificação sejam eventos concorrentes, a condição aeróbia favoreceu esses dois processos e contribuiu, principalmente, com a formação dos AH. Os detritos apresentaram diferentes potências de mineralização e formação de SH dissolvidas. As maiores quantidades de SH foram relacionadas com o maior teor de carbono no detrito e menor degradação do carbono orgânico dissolvido (COD). Os coeficientes de perda de massa das SH foram inferiores aos da fração refratária particulada dos detritos, evidenciando a recalcitrância das SH dissolvidas. O COD apresentou coeficientes de mineralização maiores nos meios com relações C/N maiores. As SH apresentaram características semelhantes independentemente da origem do detrito. Entretanto, houve variações maiores de polissacarídeos em condição aeróbia, indicando que houve maior transformação desses compostos nessa condição. Os ambientes aeróbios favoreceram a degradação das SH dissolvidas e a incorporação pelos microrganismos. O AH apresentou maior fração reativa que o AF e, por conseguinte, foi indicado como potencial precursor de AF. Os AF apresentaram características mais refratárias e formaram menos AH, indicando que os compostos lignocelulósicos dos detritos foram os principais precursores dos AH.

Palavras-chave: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, carbono orgânico dissolvido, disponibilidade de oxigênio, modelagem matemática.

ABSTRACT

The humic substances (HS) are important to aquatic ecosystems. In this study we investigated the kinetics and molecular variations of dissolved fulvic acids (FA) and humic acids (HA) formed from aquatic macrophytes decomposition under aerobic and anaerobic conditions. The results supported the proposition and validation of kinetic models that treated the formation, transformation and mineralization of dissolved SH. Although mineralization and humification are concurrent events, the aerobic condition favored these two processes contributed primarily to HA formation. The detritus showed different mineralization and HS formation potentials. Larger amounts of HS were related to higher carbon content in the detritus and lower mineralization of dissolved organic carbon (DOC). The SH mass loss rates were lower than the refractory fraction of particulate detritus, showing the recalcitrance of dissolved HS. The DOC with higher C/N proportions presented higher coefficient rates. The HS presented similar characteristics regardless of detritus source. However, aerobic conditions favored variation of polysaccharides content in HS, indicating transformation of these compounds. Aerobic conditions favored dissolved HS mineralization and its assimilation by microorganisms. The AH presented higher reactive fraction than FA, and was an important precursor of FA. The FA presented refractory characteristics and formed less HA, indicating that the liginocellulosic compounds of the detritus are the main precursors of HA.

Keywords: fulvic acids, humic acids, dissolved organic carbon, oxygen availability, mathematical modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo cinético da decomposição de macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas dissolvidas. 16

Figura 2. Modelo cinético da mineralização e transformação dos compostos húmicos. Em que: SH = substância húmica; SHr = fração reativa das SH; SHR = fração refratária das SH; SHp = produto da SHr; k_{SHr} = coeficiente global de perda de massa de SHr ($k_9 + k_{10}$); k_9 = coeficiente de mineralização de SHp; k_{10} = coeficiente de formação de HSp; k_{11} = coeficiente de mineralização de HSp; k_{12} = coeficiente de perda de massa de SHR; Y_{HSp} = rendimento de HSp; Y_{IN6} = rendimento de IN_6 ; t = tempo em dias; IN_6 = carbono mineralizado a partir de HSp; IN_7 = carbono mineralizado a partir de HSp; IN_8 = carbono mineralizado a partir de HSR..... 20

Figura 3. Variação temporal do pH durante a decomposição de macrófitas aquáticas sob condições aeróbias (●) e anaeróbias (△). Legenda: A= *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*..... 23

Figura 4. Variação temporal dos valores de condutividade elétrica da fração dissolvida durante a decomposição de macrófitas aquáticas sob condições aeróbias (●) e anaeróbias (△). Legenda: A= *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*..... 24

Figura 5. Variação temporal do carbono orgânico particulado (■) e carbono orgânico dissolvido (▲) da decomposição de macrófitas aquáticas (condição aeróbia e anaeróbia) e seus respectivos ajustes cinéticos (COP = Eq. 1; COD = Eq. 10). Legenda: A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*..... 26

Figura 6. Regressões lineares dos valores acumulados de carbono mineralizado (%) derivados da degradação de macrófitas aquáticas em condições aeróbias e anaeróbias. 27

Figura 7. Variação temporal dos ácidos fúlvicos (▲) e ácidos húmicos (■) dissolvidos formados da decomposição de macrófitas aquáticas (condição aeróbia e anaeróbia) e seus respectivos ajustes cinéticos (AF = Eq. 4; AH = Eq. 5). Legenda: A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*; C % = porcentagem do carbono no detrito inicial (COP). 29

Figura 8. Variação temporal (dados do modelo) das frações não-húmicas (padrão de listras), ácidos fúlvicos (cinza claro), ácidos húmicos (cinza escuro) e mineralizadas (branco) do carbono orgânico dissolvido (COD) da decomposição (aeróbia e anaeróbia) de macrófitas aquáticas. Legenda: A= *Eichhornia azurea*, B = *Egeria najas*, C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*..... 31

Figura 10. Análise de componentes principais das variáveis e parâmetros obtidos do modelo cinético das substâncias húmicas dissolvidas formadas na decomposição de macrófitas aquáticas (*Eichhornia azurea*, *Egeria najas*, *Oxycaryum cubense* e *Salvinia molesta*). Legenda: Ea_{AE} = *E. azurea* aeróbio; Ea_{AN} = *E. azurea* anaeróbio; En_{AE} = *E. najas* aeróbio; En_{AN} = *E. najas* anaeróbio; Oc_{AE} = *O. cubense* aeróbio; Oc_{AN} = *O. cubense* anaeróbio; Sm_{AE} = *S. molesta* aeróbio; Sm_{AN} = *S. molesta* anaeróbio; C = proporção de carbono no detrito inicial; pH = potencial hidrogeniônico; cond = condutividade elétrica; COPLS = carbono orgânico particulado lábil/solúvel; COPR = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido; kT =

coeficiente de decaimento de COPLS; k_3 = coeficiente de mineralização do COD; k_4 = coeficiente de mineralização do COPR; AH_{COD} = proporção de AH no COD; AF_{COD} = proporção de AF no COD; k_{3AH} = coeficiente de mineralização do AH; k_{3AF} = coeficiente de mineralização do AF. 33

Figura 10. Relação carbono orgânico dissolvido por nitrogênio dissolvido total (C/N) da decomposição de macrófitas aquáticas sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*). 35

Figura 11. Razão E4/E6 do COD da decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*). 36

Figura 12. Valores das razões E4/E6 de amostras de ácido húmico e ácido fúlvico dissolvidos formados na decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias. 37

Figura 13. Espectros de infravermelho de ácidos fúlvicos dissolvidos formados na decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*). 40

Figura 14. Espectros de infravermelho de ácidos húmicos dissolvidos formados na decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*). 41

Figura 15. Perdas de massa dos ácidos fúlvicos e húmicos dissolvidos formados da decomposição de *Oxycaryum cubense* em condições anaeróbias e aeróbias. Legenda: OAN-AF = ácidos fúlvicos formados em condição anaeróbia; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados em condição aeróbia; OAN-AH = ácidos húmicos formados em condição anaeróbia; OAE-AH = ácidos húmicos formados em condição aeróbia. 45

Figura 16. Decaimento dos ácidos fúlvicos (SHr + SHR; Δ) e transformações em ácidos húmicos (SHp; \bullet) sob condições aeróbias e anaeróbias e os respectivos parâmetros cinéticos. Legenda: AF = ácidos fúlvicos; AH = ácidos húmicos; OAN-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições anaeróbias; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições aeróbias; C% = porcentagem de carbono; A = OAN-AF anaeróbio; B = OAN-AF aeróbio; C = OAE-AF anaeróbio; D = OAE-AF aeróbio; SHr = fração reativa; SHR = fração refratária; SHp = produto; k_{SHr} = coeficiente de perda de massa de HSr; k_{12} = coeficiente de perda de massa do SHR; k_{11} = coeficiente de perda de massa de HSp. 46

Figura 17. Decaimento dos ácidos húmicos (SHr + SHR; \bullet) e transformações em ácidos fúlvicos (SHp; Δ) sob condições aeróbias e anaeróbias e os respectivos parâmetros cinéticos. Legenda: AF = ácidos fúlvicos; AH = ácidos húmicos; OAN-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições anaeróbias; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições aeróbias; C% = porcentagem de carbono; A = OAN-AF anaeróbio; B = OAN-AF aeróbio; C = OAE-AF anaeróbio; D = OAE-AF aeróbio; SHr = fração reativa; SHR = fração refratária; SHp = produto; k_{SHr} = coeficiente de perda de massa de HSr; k_{12} = coeficiente de perda de massa do SHR; k_{11} = coeficiente de perda de massa de HSp. 47

Figura 18. Densidade de bactérias nas incubações (aeróbia e anaeróbia) com ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) formados da decomposição de *Oxycaryum cubense*. OAN = SH formada em meio anaeróbio; OAE = SH formada em condições aeróbio. 49

Figura 19. Variações da relação E4/E6 nas incubações (anaeróbias e aeróbias) com ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dissolvidos, formados da decomposição de *Oxycaryum cubense*. Legenda: OAE = SH formada em condição aeróbia; OAN = SH formada em condição anaeróbia. 50

Figura 20. Variações temporais da relação E2/E4 das incubações anaeróbias e aeróbias de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dissolvidos formados decomposição de *Oxycaryum cubense*. Legenda: OAE = SH formada em meio aeróbio; OAN = SH formada em meio anaeróbio. 51

Figura 21. Variação temporal da relação SUVA₂₅₄ das incubações (anaeróbias e aeróbias) de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dissolvidos, formados decomposição de *Oxycaryum cubense*. Legenda: OAE = SH formada em meio aeróbio; OAN = SH formada em meio anaeróbio. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desenho amostral do experimento de mineralização e variação molecular de substâncias húmicas formadas da decomposição *Oxycaryum cubense*.... 18

Tabela 2. Parametrização do modelo cinético da perda de massa dos detritos das macrófitas aquáticas. Legenda: COPLS = carbono orgânico particulado lábil/solúvel; COPR = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido; k_T = coeficiente de perda de massa de COPLS; k_8 = coeficiente de perda de massa de COPR; k_{COD} = coeficiente de mineralização de COD..... 25

Tabela 3. Parâmetros do modelo cinético da formação e mineralização das substâncias húmicas dissolvidas da decomposição de macrófitas aquáticas. Legenda: AH = rendimento de AH a partir do carbono inicial; AF = rendimento do AF a partir do carbono inicial; k_7 = coeficiente de perda de massa dos AH; k_6 = coeficiente de perda de massa dos AF..... 30

Tabela 4. Médias e desvios padrões (DP) das razões E2/E4 das substâncias húmicas dissolvidas formadas na decomposição aeróbia e anaeróbia de macrófitas aquáticas. 38

LISTA DE ABREVIACOES

COP = carbono orgânico particulado

COPLS = carbono orgânico particulado lábil/solúvel

COPR = carbono orgânico particulado refratário

COD = carbono orgânico dissolvido

SH = substância húmica

AH = ácido húmico

AF = ácido fúlvico

NH = não-húmico

UV-VIS = espectroscopia das regiões ultravioleta e visível

E4/E6 = razão das absorbâncias em 465 e 665 nm

E2/E4 = razão das absorbâncias em 270 e 407 nm

SUVA₂₅₄ = razão da absorbância em 254 nm e COD (mg L⁻¹)

OAN-AF = ácido fúlvico formado da decomposição anaeróbia de *Oxycaryum cubense*

OAE-AF = ácido fúlvico formado da decomposição aeróbia de *Oxycaryum cubense*

OAN-AH = ácido húmico formado da decomposição anaeróbia de *Oxycaryum cubense*

OAE-AH = ácido húmico formado da decomposição aeróbia de *Oxycaryum cubense*

OD = oxigênio dissolvido

SHr = substância húmica reativa

SHR = substância húmica refratária

SHp = produto do rearranjo de SH (Ex: AF → AH ou AH → AF)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	4
2.	HIPÓTESES	10
3.	OBJETIVOS	11
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4.1	Local de estudo	12
4.2	Experimento 1: Perda de massa das macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas dissolvidas	13
4.3	Análises espectroscópicas das substâncias húmicas	15
4.4	Experimento 2: Cinéticas de perda de massa dos ácidos fúlvicos e húmicos formados da decomposição de <i>Oxycaryum cubense</i>	18
4.5	Modelo cinético da perda de massa das substâncias húmicas (Experimento 2).....	19
4.6	Análises Estatísticas.....	21
5.	RESULTADOS	22
5.1	Perda de massa das macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas dissolvidas (Experimento 1).....	22
5.2	Variação molecular das substâncias húmicas dissolvidas (Experimento 1).....	34
5.3	Cinéticas de perda de massa das substâncias húmicas formadas da lixiviação de <i>Oxycaryum cubense</i> (Experimento 2).....	43
6.	DISCUSSÃO	55
6.1	Perda de massa das macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas (Experimento 1).....	55
6.2	Variação molecular de substâncias húmicas formadas da lixiviação de macrófitas aquáticas (Experimento 1)	63
6.3	Cinética e variações qualitativas dos compostos húmicos lixiviados de <i>Oxycaryum cubense</i> (Experimento 2).....	67
7.	CONCLUSÕES	74
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
9.	ANEXOS	86

1. INTRODUÇÃO

A quantidade e origem da matéria orgânica dissolvida são consideradas importantes fatores que determinam várias interferências nos processos constituintes dos ecossistemas aquáticos (e.g. cadeias tróficas, produtividades primária e secundária) (O'CONNELL et al., 2000; SMITH; SMITH, 2001; ZSOLNAY, 2003; MCDONALD et al., 2004). A matéria orgânica dissolvida é uma mistura complexa de compostos solúveis derivados do solo, sedimento e resíduos biológicos; atua nos processos físicos, químicos e biológicos nos ambientes terrestres e aquáticos (FELLMAN et al., 2008; QU et al., 2013). Além disso, a matéria orgânica dissolvida desempenha papel importante na ciclagem global do carbono, é uma fonte de energia para microrganismos heterotróficos, regula o pH e complexa poluentes orgânicos e inorgânicos (ANESIO et al., 2004; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a; GRILLO et al., 2015).

O carbono orgânico dissolvido (COD) representa a maior porção de carbono em ambientes aquáticos e consiste em misturas heterogêneas de compostos orgânicos de fontes autóctones e alóctones (COLE et al., 2007). As principais fontes alóctones são o escoamento superficial do solo e a vegetação marginal que contribuem com a entrada de matéria orgânica. As fontes autóctones são provenientes dos detritos dos organismos aquáticos como: plâncton, macroalgas, macrófitas aquáticas e animais (ZHANG et al., 2013). A definição das fontes e a composição do COD são pontos-chave uma vez que as suas propriedades químicas são determinantes para as suas rotas de mineralização e seu papel no ambiente, como reatividade, coeficientes de degradação e comportamentos fotoquímicos (QU et al., 2013).

Considerando o ciclo do carbono (i.e. produção primária, consumidores e cadeia de detritos) somente uma pequena fração se encontra na biomassa viva, a maior porção encontra-se na forma de detritos (WETZEL, 2001). Nos ambientes aquáticos tropicais

as condições climáticas são amenas, por esse motivo, as comunidades das macrófitas apresentam elevadas produtividades e efetivamente, contribuem para as cadeias de detritos (CHAMBERS et al., 2008).

Dentre as muitas fontes de matéria orgânica dos ambientes aquáticos, as macrófitas aquáticas podem ser responsáveis por até 50% da entrada de carbono e nutrientes, sendo seus detritos de grande importância para manutenção da ciclagem de nutrientes, principalmente em regiões litorâneas (BENNER; MORAN; HODSON, 1986; WURZBACHER; BÄRLOCHER; GROSSART, 2010). A decomposição das macrófitas aquáticas pode acarretar alterações nos ecossistemas por meio da liberação de compostos orgânicos e nutrientes, formação e acumulação de substâncias húmicas (SH), aumento da demanda de oxigênio e acúmulo de biomassa no sedimento (BIANCHINI JR.; ANTONIO, 2003).

Em base de carbono, a composição das macrófitas aquáticas e conseqüentemente os detritos, podem ser classificados em duas categorias: carbono orgânico particulado lábil/solúvel (COPLS) e carbono orgânico particulado refratário (COPR) (BERG; LASKOWSKI, 2005). A consideração dessas duas classes define a natureza heterogênea dos detritos e é suficiente para a representação satisfatória da cinética de perda de massa de diversos recursos vegetais (LOUSIER; PARKINSON, 1976; JENKINSON, 1977).

Logo após a senectude das plantas, com as perdas de integridade dos tecidos, parte dos componentes celulares é rapidamente dissolvida e processada, enquanto a porção mais refratária permanece na forma particulada e é lentamente degradada (BIANCHINI JR.; CUNHA-SANTINO, 2011). Essa liberação inicial de compostos consiste na lixiviação, quando moléculas, em geral mais reativas, são oxidadas ou

assimiladas rapidamente e o remanescente passa a compor o COD (BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO, 2008).

As conversões dos detritos das plantas aquáticas em matéria orgânica dissolvida são importantes para a manutenção de processos associados ou dependentes dos ciclos biogeoquímicos dos ecossistemas aquáticos (BENNER et al., 1986); i.e. cadeias tróficas dependentes do processamento do COD. Os acúmulos dos detritos são geralmente regulados pelas taxas de entrada dos e seus coeficientes de perda de massa; sendo que os decaimentos desses compostos ocorrem com diferentes velocidades em ambientes aeróbios ou anaeróbios. Vários trabalhos têm mostrado que a mineralização é mais rápida em condição aeróbia (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a; DAVIS; MASTEN, 2008; BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO, 2011; BIANCHINI JR et al., 2014).

As diferentes rotas de processamento da matéria orgânica dissolvida provocam a formação de diferentes produtos. Na decomposição aeróbia, os principais produtos são dióxido de carbono, água e compostos húmicos; na decomposição anaeróbia resultam principalmente: dióxido de carbono, metano, SH, mercaptanos, hidrogênio e sulfeto de hidrogênio (SANDERMAN; AMUNDSON, 2005).

Por ser heterogêneo o COD pode ser dividido operacionalmente em duas frações: uma fração não-húmica (NH), que consiste em moléculas com composições conhecidas, incluindo carboidratos, lipídios, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, óleos e resinas (PICCOLO, 2001) e a fração húmica, que tem sido caracterizada como mistura heterogênea de substâncias refratárias, de ocorrência natural e que possuem massa molecular alta (MACCARTHY et al., 1990).

A lignina e outros componentes (i.e. componentes estruturais) são os maiores constituintes da parede celular vegetal (PÉREZ et al., 2002) que, quando decompostos, podem ser as principais precursoras das SH (THURMAN, 1985; STEVENSON, 1995).

As SH são consideradas produtos poliméricos da degradação de carboidratos, ligninas, proteínas e gorduras em diferentes estágios de decomposição (GOLTERMAN, 1975; STEVENSON, 1995). A formação desses compostos é denominada humificação. Contudo, também é apontado que a humificação ocorre por associações supramoleculares de moléculas heterogêneas, ligadas por forças fracas de moléculas grandes (PICCOLO et al., 2000).

Nos ecossistemas aquáticos as SH desempenham papel importante, afetam a transparência da água, são consumidas no metabolismo microbiano, provocam aumento da demanda de oxigênio e são utilizadas como receptoras e/ou doadoras de elétrons durante a ciclagem biogeoquímica (BANO; MORAN; HODSON, 1997; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2003; KALANTARY; BADKOUBI, 2006; KÖHLER et al., 2013; KLÜPFEL et al., 2014). Em adição, as SH podem interagir com metais potencialmente tóxicos e inseticidas, por adsorção em sua superfície, influenciando a dissolução e apresentam propriedades ácido-base com ampla variação de pK (KORSHIN; LI; BENJAMIN, 1997; SINGER, 1999; BEKBOLET et al., 2005).

As SH aquáticas são divididas operacionalmente em ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH). Os AH são caracterizados principalmente por compostos da degradação da lignina adicionados às suas estruturas durante a humificação (AZEVEDO; NOZAKI, 2008) e geralmente, apresentam característica aromática e apresentam elevada massa molecular aparente em comparação aos AF (PEÑA-MÉNDEZ; HAVEL; PATOČKA, 2005; AZEVEDO; NOZAKI, 2008). As principais propriedades dos AF e AH são semelhantes, contendo componentes aromáticos, alifáticos, fenólicos, quinônicos, e

derivados de N, que são covalentemente ligados por C-C, C-O-C e N-C. Esses compostos apresentam abundância de grupos funcionais contendo oxigênio (e.g. carboxilas, fenóis, ésteres, etc.); (STEVENSON, 1995).

Os AH são compostos sólidos, cuja coloração varia do marrom ao preto, dependendo de seu grau de polimerização e apresenta pouca solubilidade em água. São solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido. Entre os grupos funcionais dos AH citam-se: carboxilas, metoxilas, fenóis, quinonas, cetonas e alquenos. Anéis aromáticos, açúcares e aminoácidos também estão presentes. Devido à presença de grupos carboxílicos e fenólicos, os AH atuam como trocadores de cátions, e assim, formam quelatos com metais (GOLTERMAN, 1975). Os AH originam-se, principalmente, da associação de compostos hidrofóbicos, que são estáveis em meio neutro devido às forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals, pi-pi e CH- π); (PICCOLO, 2002). Os AF apresentam coloração que se estende do amarelo ao alaranjado escuro (STEVENSON, 1995), possuem massa molecular aparente mais baixa que os AH. Os AF são originados, principalmente, das associações de pequenas moléculas hidrofílicas que apresentam grupos funcionais ácidos, os quais mantêm seus constituintes solúveis em qualquer faixa de pH (PICCOLO, 2002; CONTE et al., 2007).

As SH são misturas heterogêneas de moléculas complexas, e por esse motivo, são consideradas refratárias, tendo sua biodisponibilidade debatida (HERTKORN et al., 2002). Apesar disso, diversos estudos sugerem que as SH sejam susceptíveis à degradação microbiana (BANO; MORAN; HODSON, 1998; DONDESKI; BURKOWSKA, 2000; MCDONALD et al., 2004; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2008a). Dessa forma, por apresentar resistência à degradação microbiana, a mineralização das SH em ambientes aquáticos depende da atividade de microrganismos

heterotróficos, das frações reativas, da temperatura e da concentração de oxigênio dissolvido (OD) (COATES et al., 2002).

2. HIPÓTESES

Considerando que as substâncias húmicas dissolvidas sejam compostos refratários de grande importância para os ecossistemas aquáticos e que constituem estoques importantes para a ciclagem do carbono, o entendimento de sua dinâmica é essencial para identificar as rotas de mineralização e o destino do carbono em ecossistemas aquáticos.

No meio aeróbio geralmente os processos catabólicos (i.e. mineralização) são mais rápidos e produzem produtos finais simples e com baixa energia (e.g. H₂O e CO₂). Por outro lado, em condição anaeróbia ocorre maior formação de compostos intermediários (e.g. como ácidos orgânicos). Sendo a humificação e a mineralização eventos concorrentes, espera-se que na decomposição de macrófitas em meio aeróbio ocorra maior perda de massa dos detritos (particulados e dissolvidos) e menor produção de substâncias húmicas dissolvidas do que em meio anaeróbio.

Devido à refratabilidade das substâncias húmicas espera-se que ocorram baixos coeficientes de perda de massa e pequena variação molecular. Sendo os AH considerados mais refratários e aromáticos que os fúlvicos, espera-se que ocorra maior rendimento de ácidos fúlvicos e menor mineralização dos ácidos húmicos. Espera-se também que os ácidos fúlvicos apresentem maior rendimento inicial e que sejam precursores de ácidos húmicos.

3. OBJETIVOS

Esse estudo visa compreender a formação e decomposição das substâncias húmicas dissolvidas, provenientes da degradação de macrófitas aquáticas, verificando o efeito da disponibilidade de oxigênio dissolvido. Além disso, visa propor modelos cinéticos que descrevam a formação, rearranjo e mineralização das substâncias húmicas dissolvidas.

Objetivos específicos

- Estudar a cinética da decomposição de quatro espécies de macrófitas aquáticas (*Eichhornia azurea*, *Egeria najas*, *Oxycaryum cubense* e *Salvinia molesta*) em condições aeróbias e anaeróbias, com ênfase na formação e mineralização de substâncias húmicas dissolvidas formadas a partir dos lixiviados das plantas.

- Analisar a variação molecular das substâncias húmicas formadas da decomposição de macrófitas aquáticas (*Eichhornia azurea*, *Egeria najas*, *Oxycaryum cubense* e *Salvinia molesta*) durante incubações sob condições aeróbias e anaeróbias.

- Descrever as cinéticas da decomposição das substâncias húmicas formadas da decomposição de *Oxycaryum cubense* em condições aeróbias e anaeróbias, analisando os rearranjos dos ácidos fúlvicos e húmicos dissolvidos, assimilação por bactérias e indicadores qualitativos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Local de estudo

Incubações contendo fragmentos de plantas aquáticas e alíquotas de água da Lagoa do Óleo (21° 36' S e 47° 49' N) foram preparadas com intuito de descrever a formação e degradação das SH dissolvidas formadas durante a decomposição de macrófitas. A Lagoa do Óleo é uma lagoa marginal pertencente à planície de inundação do rio Mogi-Guaçu, localizada na Estação Ecológica de Jataí (a 400 m de distância do rio), município de Luiz Antônio – SP; é classificada como oligotrófica e com pouca interferência antrópica (ROCHA et al., 2000; WISNIEWSKI; ROCHA; RIETZLER, 2000). De acordo com a categorização de Köppen, o clima da região é classificado como AW, com duas estações distintas. A estação chuvosa ocorre de novembro a abril e apresenta temperaturas mais elevadas, a estação seca ocorre de maio a outubro. A profundidade máxima da lagoa é 5,1 m e sua área 19.470 m². A temperatura média anual da coluna d'água é 22,1 °C ± 1 °C e as concentrações de OD (3,57 ± 2,18 mg L⁻¹) e COD (3,05 ± 0,98 mgL⁻¹) são baixas(SCIESSERE, 2011).

Na Lagoa do Óleo foram coletadas amostras de água na superfície e no fundo com garrafa de Van Dorn e, posteriormente misturadas. Tais amostras foram filtradas com membrana de acetato de celulose (0,45 µm de porosidade). Uma alíquota das amostras de água foi mantida *in natura* em frascos de 5 L contendo água e sedimento da Lagoa do Óleo para ser utilizada como inóculo. O frasco de inóculo para as incubações em meio anaeróbico foi mantido vedado enquanto o frasco com os inóculo para as incubações aeróbicas foi continuamente aerado. Nas preparações das incubações os inóculos foram misturados com as amostras de água da Lagoa do Óleo previamente filtrada na proporção de 10 ml por litro, imediatamente antes da preparação dos experimentos de decomposição das macrófitas aquáticas.

Na Lagoa do Óleo também foram coletados manualmente espécimes adultos de *Eichhornia azurea* (Sw.) Kunth., *Egeria najas* Planch, *Oxycaryum cubense* (Poepp. & Kunth) e *Salvinia molesta* (Mitchell). As plantas foram lavadas no local e no laboratório. Em seguida, foram secas (45 °C) até massa constante; a secagem foi adotada para aumentar a homogeneização dos conteúdos das incubações e a exatidão do balanço de carbono (SILVA et al., 2011). Posteriormente, as plantas foram fracionadas em pedaços de aproximadamente 10 cm. Algumas amostras de cada espécie de macrófita foram moídas e secas (45 °C, até massa constante) e posteriormente, determinados (em triplicata) os teores iniciais de carbono orgânico no detrito particulado (Total Organic Carbon Analyzer - SHIMADZU - SSM – 5000A).

4.2 Experimento 1: Perda de massa das macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas dissolvidas

O experimento de incubações das macrófitas aquáticas foi realizado no escuro, sob 22 °C e em frascos de vidro na proporção de 10 g de detrito de planta para cada litro de água da Lagoa do Óleo. A temperatura escolhida é referente à média anual da coluna d'água (item 4.1). Os frascos das incubações anaeróbias foram mantidos vedados e abertos somente no respectivo dia amostral. Experimentos prévios demonstraram que a condição anaeróbia ocorre no frasco nas primeiras horas de incubação (BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO; PANHOTA, 2011). Os frascos das incubações em condição aeróbia foram continuamente aerados e sempre quando notada evaporação da água o volume foi corrigido com água deionizada.

Nos dias amostrais (dias 1, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 após o início das incubações) os frascos foram abertos em triplicata. As frações particuladas e dissolvidas foram separadas por filtração com membrana de acetato de celulose (0,45 µm de

porosidade). A fração particulada foi seca (45 °C) e a massa remanescente foi determinada. A partir da fração dissolvida foram determinados o pH (pH-metro Digimed DMPH-2), condutividade elétrica (condutivímetro Digimed DM3), carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio dissolvido total (SHIMADZU TOC-L/TNM-L).

A concentração de carbono orgânico dissolvido da amostra de água usada para preparar as incubações (CODi) foi subtraída das concentrações de COD determinadas nas amostras. O carbono inorgânico (mineralizado – IN) usado nos balanços de massa foi determinado subtraindo o carbono orgânico remanescente (particulado + dissolvido) do carbono orgânico no detrito inicial. A proporção carbono/nitrogênio (C/N) foi calculada dividindo o COD por TDN [$C/N = (COD/12) / (TDN/14)$]. Em adição, a partir da fração dissolvida foram realizadas análises espectroscópicas para determinação da razão E4/E6 (razão dos valores de absorbância em 465nm e 665nm).

A partir da fração dissolvida dos dias amostrais 15, 30, 65, 90 e 120 foram realizadas extrações das substâncias húmicas (SH) por meio de uma coluna com resina DAX-8 – Sigma-Aldrich (THURMAN; MALCOLM, 1981). As amostras foram acidificadas até pH 1 e passadas através da coluna, o material adsorvido à resina foi eluído com adição de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Após a extração, as SH foram fracionadas em ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) por procedimentos que consideram a solubilidade em soluções ácidas e alcalinas (LEENHEER, 1981; THURMAN, 1985; STEVENSON, 1995). As amostras foram acidificadas até pH 1, centrifugadas e separados o sobrenadante (AF) do precipitado (STEINBERG, 2003). Os AH foram ressuspensos em solução NaOH 0,1 mol L⁻¹. Posteriormente o AF e o AH foram quantificados por meio da determinação da concentração de COD (SHIMADZU TOC-L/TNM-L).

As perdas de massa das frações particuladas e dissolvidas foram ajustadas a um modelo cinético de primeira ordem (LOUSIER; PARKINSON, 1976; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2008b) utilizando regressões não lineares com o algoritmo iterativo de Levenberg-Marquardt (PRESS et al., 2007) (Figura 1 e Equações 1-10).

O modelo cinético proposto (Figura 1) prevê que os detritos particulados das macrófitas aquáticas sejam recursos heterogêneos (MINDERMAN, 1968), formados por uma fração lábil/solúvel (COPLS) e por uma fração refratária (COPR) (Equação 1). A perda de massa de COPLS é representada por uma reação monomolecular paralela, indicando que COPLS pode ser mineralizada ou incorporar o carbono orgânico dissolvido (COD). A perda de massa de COPR é representada por uma reação monomolecular simples, indicando que essa fração será decomposta independentemente. As equações 3, 4, e 5 admitem que o COD seja formado da dissolução do COPLS e é composto por três frações (não-húmica = NH; ácidos fúlvicos = AF; ácidos húmicos = AH) que apresentam perda de massas independentes uma da outra (Figura 1).

4.3 Análises espectroscópicas das substâncias húmicas

Para as análises espectroscópicas as amostras de AF e AH foram dialisadas (membrana com porosidade de 3500 daltons - FISHER) e liofilizadas (Enterprise – Terroni).

A partir das amostras de SH liofilizadas obteve-se os espectros na região do infravermelho. Para preparação das pastilhas, foram homogeneizadas amostras de 1 mg de substância húmica em 400 mg de brometo de potássio previamente seco em estufa, uma alíquota de 100 mg dessa mistura foi prensada em pastilhador de 13mm de diâmetro, com prensa hidráulica com pressão máxima de 5 toneladas.

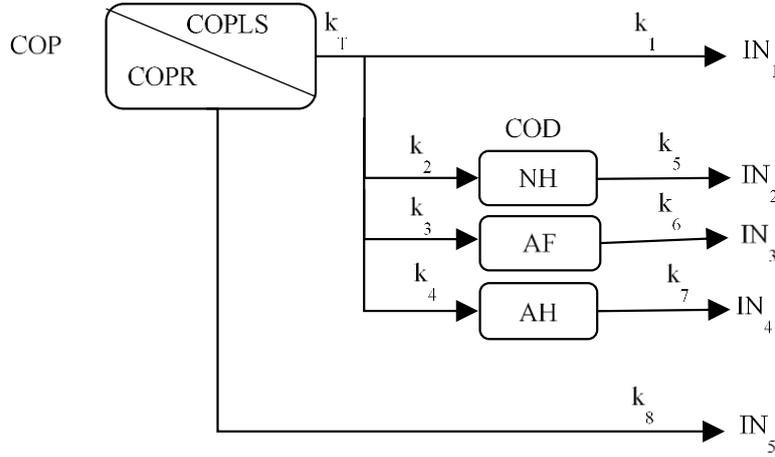


Figura 1. Modelo cinético da decomposição de macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas dissolvidas.

$$\frac{dCOP}{dt} = -k_T COPLS - k_8 COPR \quad (1),$$

$$\frac{dIN_1}{dt} = k_T (Y_{IN1} COPLS) \quad (2),$$

$$\frac{dNH}{dt} = k_T (Y_{NH} COPLS) - k_5 NH \quad (3),$$

$$\frac{dFA}{dt} = k_T (Y_{FA} COPLS) - k_6 FA \quad (4),$$

$$\frac{dAH}{dt} = k_T (Y_{HA} POCLS) - k_7 HA \quad (5),$$

$$\frac{dIN_2}{dt} = k_5 NH \quad (6),$$

$$\frac{dIN_3}{dt} = k_6 AF \quad (7)$$

$$\frac{dIN_4}{dt} = k_7 AH \quad (8),$$

$$\frac{dIN_5}{dt} = k_8 COPR \quad (9),$$

$$\frac{dCOD}{dt} = k_T [(Y_{NH} + Y_{AF} + Y_{AH}) COPLS] - k_{COD} COD \quad (10),$$

em que: COP = carbono orgânico particulado; COPLS = carbono orgânico particulado lábil/solúvel; COPR = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido; NH = carbono orgânico dissolvido não-húmico; AF = ácido fúlvico dissolvido; AH = ácido húmico dissolvido; k_T = coeficiente global de perda de massa de COPLS ($k_1 + k_2 + k_3 + k_4$); k_2, k_3, k_4 = coeficientes de formação de NH, AF e AH, respectivamente; k_5, k_6, k_7, k_8 = coeficientes de perda de massa de NH, AF, AH e COPR, respectivamente; k_{COD} = coeficiente de perda de massa de COD ($k_5 + k_6 + k_7$); Y_{NH}, Y_{AF}, Y_{AH}

Y_{AH} = rendimentos de NH, AF e AH, respectivamente; $IN_1, IN_2, IN_3, IN_4, IN_5$ = carbono inorgânico formado de COPLS, NH, AF, AH e COPR, respectivamente; t = tempo (dias).

As pastilhas (AF e AH) foram analisadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em espectrômetro (Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000) de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Cada espectro foi obtido pela média de 32 leituras de cada amostra, com resolução de 4 cm^{-1} ; as leituras foram feitas em transmitância.

Uma alíquota das amostras liofilizadas foi dissolvida novamente em solução NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} (1 mg ml^{-1}) e realizada análise de espectroscopia nas regiões ultravioleta e visível (UV-VIS; de 200 a 800 nm) com cubeta de quartzo (1 cm de passo óptico). O branco foi feito com água deionizada e recalculado a cada 6 amostras.

A partir dos resultados das análises de UV-VIS foram estabelecidas relações entre absorvâncias em comprimentos de onda específicos com o objetivo de caracterizar as SH dissolvidas:

- Razão E4/E6: compreende a razão das absorvâncias em 465 nm e 665 nm. Os valores maiores dessa razão indicam menor massa molecular (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977) e menor aromaticidade e humificação (FIALHO et al., 2010).

- Razão E2/E4: compreende a razão das absorvâncias em 270 nm e 407 nm. Valores baixos da razão E2/E4 estão relacionados com maior participação de estruturas porifíricas (407 nm = banda de Soret), enquanto os valores mais elevados sugerem maior participação de estruturas derivadas de ligninas (BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004). Nesse estudo os maiores valores da razão E2/E4 foram usados como indicativos de que as SH foram procedentes da lignina do vegetal que originou essas substâncias.

4.4 Experimento 2: Cinéticas de perda de massa dos ácidos fúlvicos e húmicos formados da decomposição de *Oxycaryum cubense*

As incubações com as SH formadas da decomposição de *O. cubense* foram realizadas utilizando as amostras liofilizadas de cada tratamento (anaeróbio e aeróbio) com as SH de todos os dias amostrais misturados para obter massa suficiente de AF e AH. Os procedimentos de incubação foram realizados de maneira similar ao Experimento 1; mas, utilizando somente AF e AH como substrato inicial, totalizando oito tratamentos (Tabela 1). As concentrações médias inicial dos AF ou AH em cada frasco de incubação foram $31,4 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$.

A cada dia amostral (0, 1, 5, 10, 20, 30, 45, 65, 90 dias após a incubação) os frascos foram abertos em triplicata e uma alíquota de 50 ml foi coletada de cada frasco. Logo após a coleta, as soluções das incubações anaeróbias foram borbulhadas com N_2 e os respectivos frascos foram vedados novamente. As amostras sob condição aeróbia foram continuamente aeradas e tiveram seus volumes corrigidos com água MiliQ sempre que foi percebida evaporação. A partir das amostras foram realizadas análises de COD (SHIMADZU TOC-L/TNM-L) e espectroscopia de UV-VIS.

Tabela 1. Desenho amostral do experimento de mineralização e variação molecular de substâncias húmicas formadas da decomposição *Oxycaryum cubense*.

Substância húmica	Condição durante formação	Amostras	Tratamentos	
			Condições de incubação	
			Anaeróbio	Aeróbio
Ácidos fúlvicos	Anaeróbia	OAN-AF	1	2
	Aeróbia	OAE-AF	3	4
Ácidos húmicos	Anaeróbia	OAN-AH	5	6
	Aeróbia	OAE-AH	7	8

Para determinar as concentrações dos AF e AH as amostras foram acidificadas até pH 1 e centrifugadas (3500 rpm; 1 h). Os sobrenadantes foram coletados e as determinações de COD foram realizadas novamente. Esse método foi utilizado para quantificação do AF. A concentração de AH foi determinada por subtração do COD pelo AF ($AH = COD - AF$).

A partir dos resultados das análises de UV-VIS foram estabelecidas relações entre absorvâncias em comprimentos de onda específicos com o objetivo de caracterizar as SH dissolvidas:

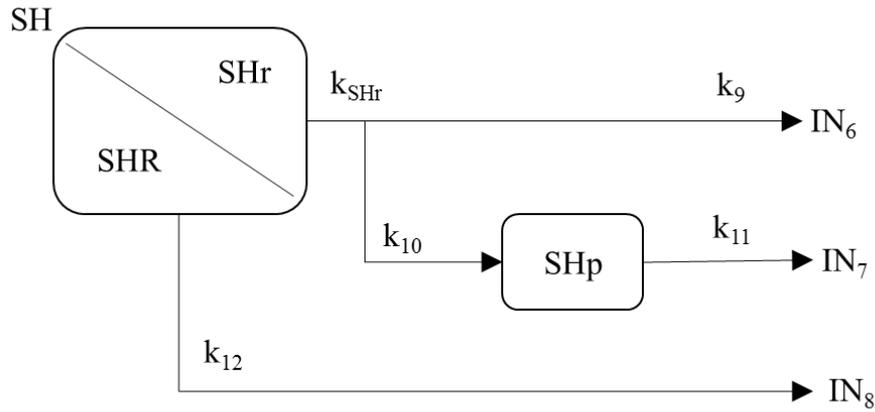
- Razões E4/E6 e E2/E3: conforme item 4.3;
- $SUVA_{254}$: se caracteriza pela razão entre a absorvância em 254 nm dividido pela concentração de COD ($mg\ l^{-1}$) resultando em uma unidade $L\ mg\ C\ m^{-1}$. Essa relação é um indicativo de aromaticidade, massa molecular e humificação (WEISHAAR et al., 2003; QU et al., 2013).

Foi realizada contagem de bactérias por meio de citometria de fluxo (citômetro de fluxo BD Biosciences LSR-II). As amostras foram marcadas com SYBR-Gold ($1\ \mu l\ ml^{-1}$) e armazenadas no escuro por 30 min. Os resultados foram obtidos a partir de três leituras de cada amostra.

4.5 Modelo cinético da perda de massa das substâncias húmicas (Experimento 2)

O modelo cinético da perda de massa das SH foi proposto com base em modelos de primeira ordem utilizados para decomposição de macrófitas aquáticas (BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO, 2008). Considera que sejam possíveis as transformações de AF em AH e vice-versa, ou seja, cada composto húmico pode ser um produto do outro (SHp). Em comum, inicialmente, o composto húmico (AF ou AH) possui duas frações:

uma fração reativa (SHr) que pode ser mineralizada nos dias iniciais da incubação ou pode ser transformada em seu produto (SHp: AF→ AH ou AH → AF) e a fração recalcitrante, (SHR) que é resistente à transformação e apresenta mineralização lenta. As equações (Eq. 10-15) foram propostas para descrever a transformação e a mineralização das SH dissolvidas formadas da decomposição de *O. cubense* (Figura 2).



$$\frac{dSH}{dt} = -k_{SHr}SHr - k_{12}SHR \quad (11),$$

$$\frac{dSHp}{dt} = k_{SHr}(Y_{HSp}SHr) - k_{11}SHp \quad (12),$$

$$\frac{dIN_6}{dt} = k_{SHr}(Y_{IN_6}SHr) \quad (13),$$

$$\frac{dIN_7}{dt} = k_{11}SHp \quad (14),$$

$$\frac{dIN_8}{dt} = k_{12}SHR \quad (15).$$

Figura 2. Modelo cinético da mineralização e transformação dos compostos húmicos. Em que: SH = substância húmica; SHr = fração reativa das SH; SHR = fração refratária das SH; SHp = produto da SHr; k_{SHr} = coeficiente global de perda de massa de SHr (k₉ + k₁₀); k₉ = coeficiente de mineralização de SHp; k₁₀ = coeficiente de formação de SHp; k₁₁ = coeficiente de mineralização de SHp; k₁₂ = coeficiente de perda de massa de SHR; Y_{HSp} = rendimento de SHp; Y_{IN₆} = rendimento de IN₆; t = tempo em dias; IN₆ = carbono mineralizado a partir de SHr; IN₇ = carbono mineralizado a partir de SHp; IN₈ = carbono mineralizado a partir de SHR.

4.6 Análises Estatísticas

As comparações entre os dados experimentais das incubações foram realizadas através de análise de variância (ANOVA) de medidas repetidas, seguidas por comparação de médias por teste de Tukey, ou Kruskal-Wallis, seguido de teste *post hoc* de Mann-Whitney, ambos com 5% de significância. A existência de relação entre duas variáveis foi realizada por meio de correlação de Pearson ou correlação de Spearman. A estrutura multivariada dos dados foi explorada por meio de análise de componentes principais (ACP) com intuito de identificar relações entre as variáveis e parâmetros do modelo cinético. Os softwares utilizados foram STATISTICA 9.1, Stat Soft, Inc (2010) e Origin 8.1. Os resultados das análises estatísticas (valores de F e p) estão apresentados no item 9 (Anexos).

5. RESULTADOS

5.1 Perda de massa das macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas dissolvidas (Experimento 1)

As porcentagens iniciais de carbono (em base seca) nos detritos das macrófitas foram: 38,5% para *E. azurea*, 31,3% para *E. najas*, 41,0% para *O. cubense* e 33,5% para *S. molesta*.

As incubações apresentaram características ácidas nos dias iniciais com tendência de aumento dos valores de pH no decorrer do tempo (variando entre 4,1 e 10,1). O pH foi similar nos dois tratamentos com *E. azurea* e *S. molesta* ($p = 0,11$ e $p = 0,15$, respectivamente), incubações de *E. najas* e *O. cubense* apresentaram maior pH sob condição aeróbia ($p < 0,01$ e $p = 0,05$, respectivamente) (Figura 3).

O valor de condutividade elétrica da água da lagoa (filtrada) antes da incubação foi $13 \mu\text{S cm}^{-1}$. Durante as incubações, a condutividade elétrica oscilou entre 452 e $2183 \mu\text{S cm}^{-1}$. Valores similares de condutividade elétrica foram verificados nas duas condições para as incubações com *E. azurea* ($p = 0,19$); a condição anaeróbia favoreceu valores maiores nas incubações das demais plantas (*E. najas*: $p = 0,04$; *O. cubense*: $p < 0,01$; *S. molesta*: $p = 0,05$) (Figura 4).

A condição aeróbia favoreceu a perda de massa de todas as espécies de macrófitas aquáticas, uma vez que foram encontrados maiores coeficientes de mineralização nessa condição (Tabela 2). Nos 120 dias de incubação, a maior perda de massa ocorreu na decomposição de *E. najas* (Figura 5). Somente os tratamentos com *S. molesta* apresentaram diferença estatística para a massa remanescente do detrito (*E. azurea*: $p = 0,90$; *E. najas*: $p = 0,25$; *O. cubense*: $p = 0,09$; *S. molesta*: $p = 0,04$). Em condição aeróbia a mineralização dos detritos de *E. azurea* foi 1,3 vezes mais rápida do

que sob condição anaeróbia, 3,7 vezes mais rápido em incubações com *E. najas*, 1,7 para incubações com *O. cubense* e 1,3 para incubações com *S. molesta* (Figura 6).

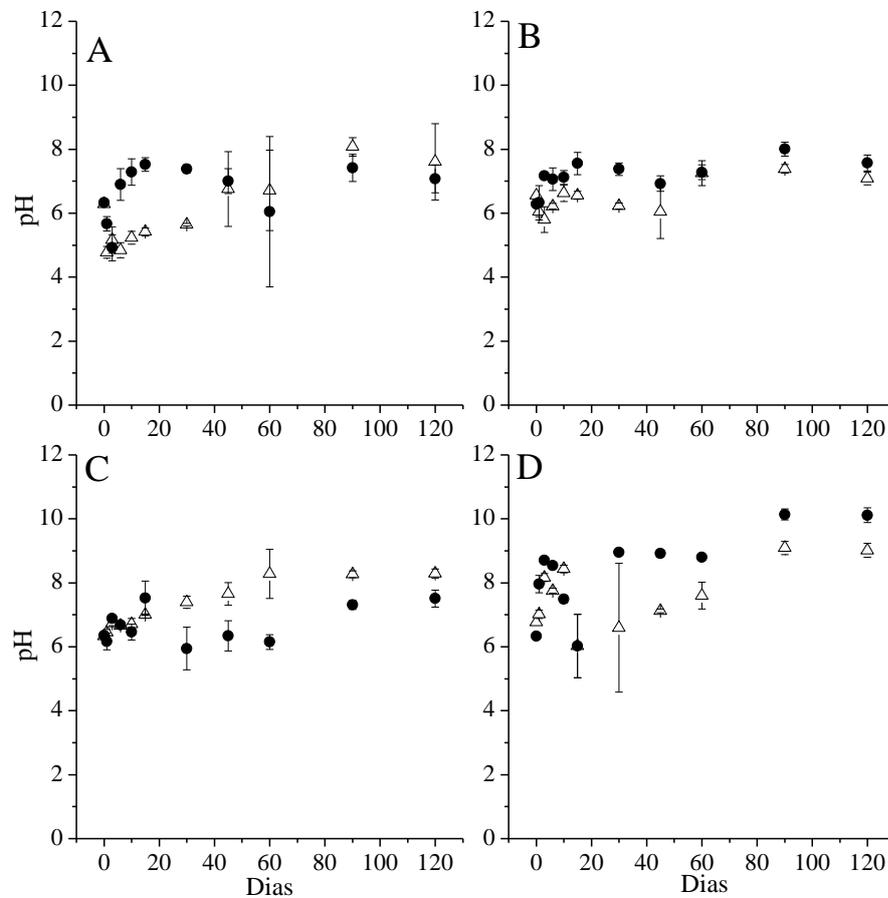


Figura 3. Variação temporal do pH durante a decomposição de macrófitas aquáticas sob condições aeróbias (●) e anaeróbias (△).
 Legenda: A= *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*.

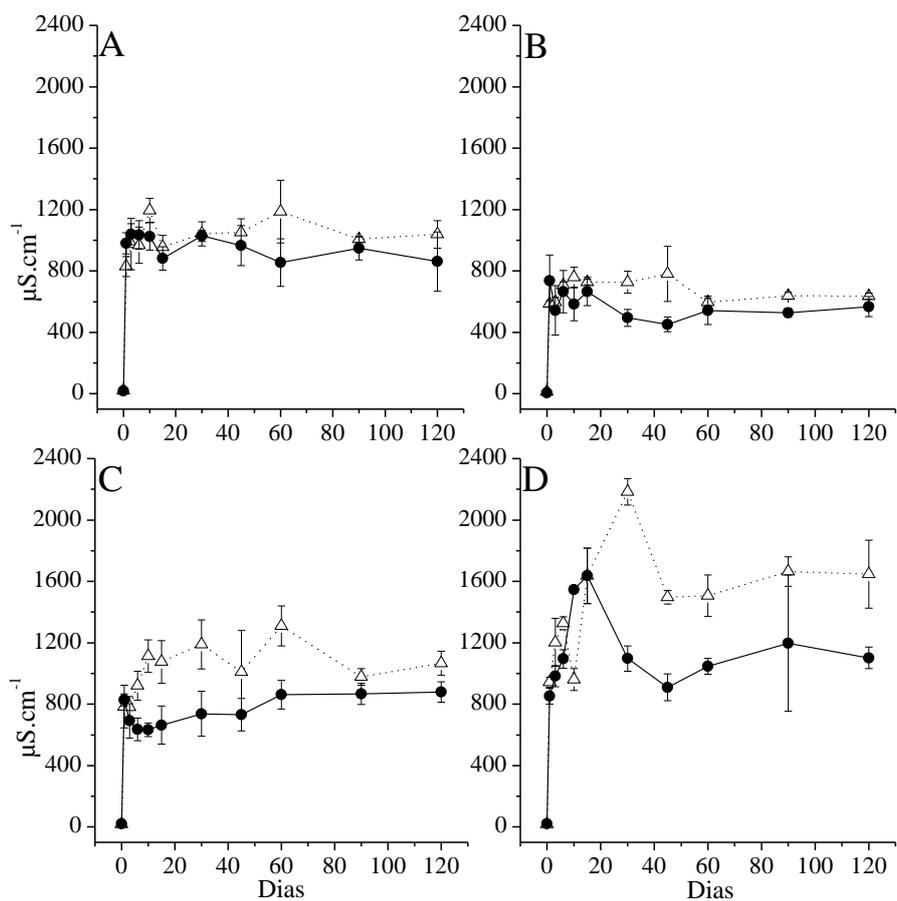


Figura 4. Variação temporal dos valores de condutividade elétrica da fração dissolvida durante a decomposição de macrófitas aquáticas sob condições aeróbias (●) e anaeróbias (△). Legenda: A= *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*.

Tabela 2. Parametrização do modelo cinético da perda de massa dos detritos das macrófitas aquáticas. Legenda: COPLS = carbono orgânico particulado lábil/solúvel; COPR = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido; k_T = coeficiente de perda de massa de COPLS; k_8 = coeficiente de perda de massa de COPR; k_{COD} = coeficiente de mineralização de COD.

<i>Eichhornia azurea</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
COPLS	19,46 %	0,81	14,66 %	0,92
COPR	79,69 %	0,81	85,16 %	0,92
COD	12,43 %	0,86	8,02 %	0,56
k_T	0,63837 dia ⁻¹	0,81	1,04383 dia ⁻¹	0,92
k_8	0,00019 dia ⁻¹	0,81	0,00167 dia ⁻¹	0,92
k_{COD}	0,01107 dia ⁻¹	0,86	0,02319 dia ⁻¹	0,56
<i>Egeria najas</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
COPLS	32,15 %	0,97	32,11 %	0,99
COPR	65,29 %	0,97	67,66 %	0,99
COD	14,81 %	0,69	3,74 %	0,90
k_T	0,43984 dia ⁻¹	0,97	0,86163 dia ⁻¹	0,99
k_8	0,00686 dia ⁻¹	0,97	0,00798 dia ⁻¹	0,99
k_{COD}	0,00000 dia ⁻¹	0,69	0,00340 dia ⁻¹	0,90
<i>Oxycaryum cubense</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
COPLS	10,48 %	0,80	7,36 %	0,97
COPR	92,13 %	0,80	92,31 %	0,97
COD	4,27 %	0,62	2,21 %	0,37
k_T	1,18 dia ⁻¹	0,80	2,00 dia ⁻¹	0,97
k_8	0,00081 dia ⁻¹	0,80	0,00326 dia ⁻¹	0,97
k_{COD}	0,00386 dia ⁻¹	0,62	0,00000 dia ⁻¹	0,37
<i>Salvinia molesta</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
COPLS	9,51 %	0,90	8,34 %	0,92
COPR	89,41 %	0,90	91,62 %	0,92
COD	3,27 %	0,77	2,37 %	0,32
k_T	0,43369 dia ⁻¹	0,90	1,57143 dia ⁻¹	0,92
k_8	0,00088 dia ⁻¹	0,90	0,00215 dia ⁻¹	0,92
k_{COD}	0,00386 dia ⁻¹	0,77	0,00171 dia ⁻¹	0,32

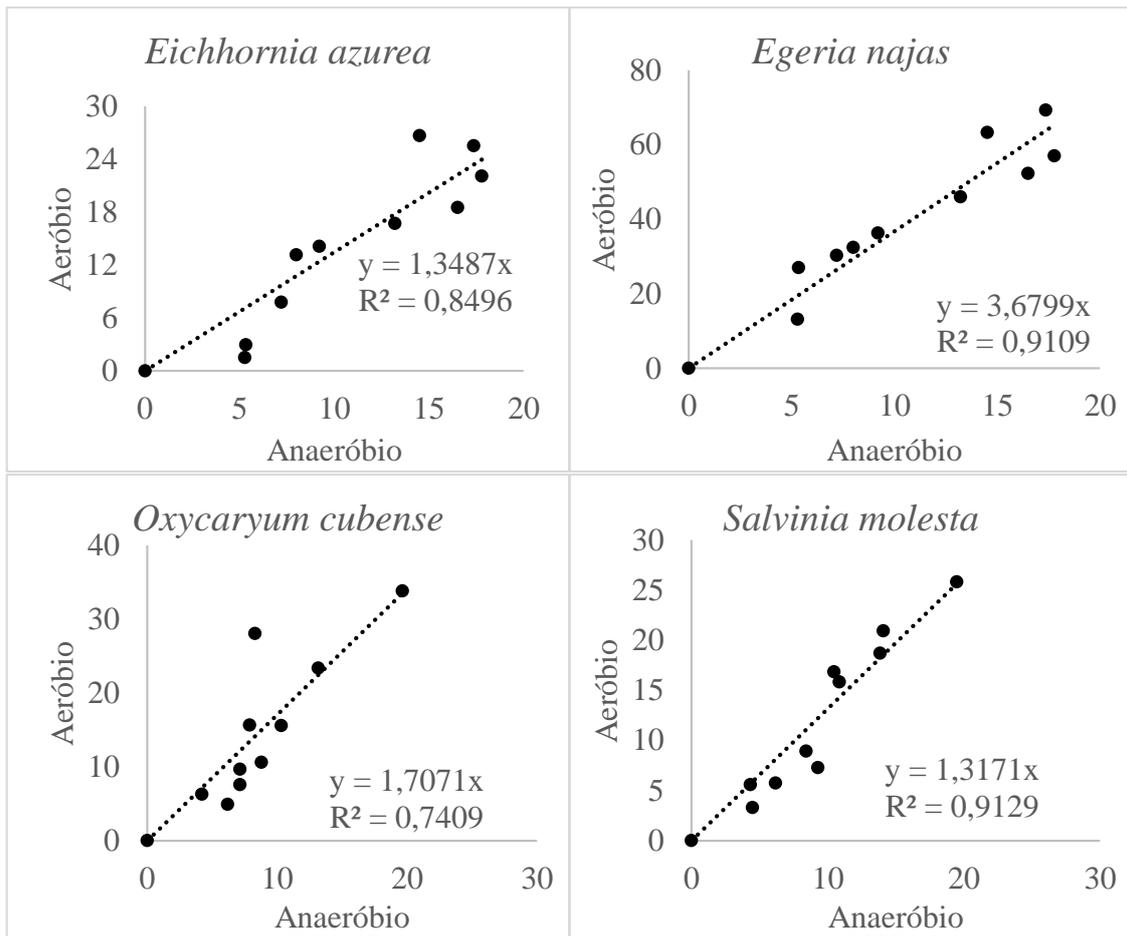


Figura 6. Regressões lineares dos valores acumulados de carbono mineralizado (%) derivados da degradação de macrófitas aquáticas em condições aeróbias e anaeróbias.

Os maiores coeficientes de perda de massa das frações lábil/solúveis (k_T) e refratárias (k_8) ocorreram em condição aeróbia (Tabela 2). As decomposições de *E. azurea* e *E. najas* também apresentaram maiores coeficientes de decaimento do COD sob condição aeróbia; contudo, a mineralização da fração dissolvida foi menor nas incubações sob condição aeróbia para *S. molesta* e *O. cubense* (Tabela 2).

Nas incubações com *E. azurea* e *E. najas* ocorreram os maiores rendimentos de COD, enquanto que nas incubações com *O. cubense* e *S. molesta* esse rendimento não excedeu 5% do carbono inicial (Tabela 2).

A presença de OD não foi determinante para a quantidade de substâncias húmicas (AF + AH) dissolvidas para os incubações com *E. azurea* e *S. molesta* ($p =$

0,28 e $p = 0,19$, respectivamente). Entretanto, na decomposição de *E. najas* foi verificado maior quantidade de SH dissolvida sob condição anaeróbia ($p < 0,01$), principalmente devido à formação de AF. Para as incubações com *O. cubense* foi verificado maior quantidade de SH dissolvida sob condição aeróbia ($p = 0,03$) devido à formação de AH (Figura 7; *E. azurea* = 8.9 ± 2.1 mg C g⁻¹ COP; *E. najas* = 15.0 ± 6.1 mg C g⁻¹ COP; *O. cubense* = 13.9 ± 5.2 mg C g⁻¹ COP; *S. molesta* = 11.0 ± 3.4 mg C g⁻¹ COP). Os maiores teores de SH no COD foram encontrados nas incubações aeróbias (Aeróbio: *E. azurea* = 11%; *E. najas* = 26%; *O. cubense* = 75%; *S. molesta* = 51%; Anaeróbio: (*E. azurea* = 8%; *E. najas* = 14%; *O. cubense* = 26%; *S. molesta* = 27%).

Na condição aeróbia ocorreram os maiores quantidades de AH dissolvido (*E. azurea*: $p = 0,04$; *O. cubense*: $p = 0,02$; *S. molesta*: $p = 0,01$), exceto nas incubações com *E. najas* nas quais não ocorreu diferença entre as duas condições experimentais ($p = 0,09$) (Figura 7 e Tabela 3). Contudo, todas as incubações em condição aeróbia apresentaram teores maiores de AH no COD do que sob condição anaeróbia (Aeróbio: *E. azurea* = 6,8%; *E. najas* = 4,8%; *O. cubense* = 41,6%; *S. molesta* = 21,0% - Anaeróbio: *E. azurea* = 1,4%; *E. najas* = 1,2%; *O. cubense* = 8,4%; *S. molesta* = 4,6%; Figura 7). Maiores quantidades de AF ocorreram nas incubações anaeróbias de *E. azurea* e *E. najas* ($p < 0,01$ para ambas), incubações com *O. cubense* e *S. molesta* apresentaram quantidades semelhantes de AF nas duas condições ($p = 0,76$ e $p = 0,96$, respectivamente) (Figura 7 e Tabela 3). Porém, maiores teores de AF no COD também ocorreram sob condição aeróbia, exceto em incubações com *E. azurea* (Aeróbio: *E. azurea* = 4,5%; *E. najas* = 21,1%; *O. cubense* = 33,0%; *S. molesta* = 30,4% - Anaeróbio: *E. azurea* = 6,9%; *E. najas* = 12,9%; *O. cubense* = 17,8%; *S. molesta* = 22,0%; Figura 8).

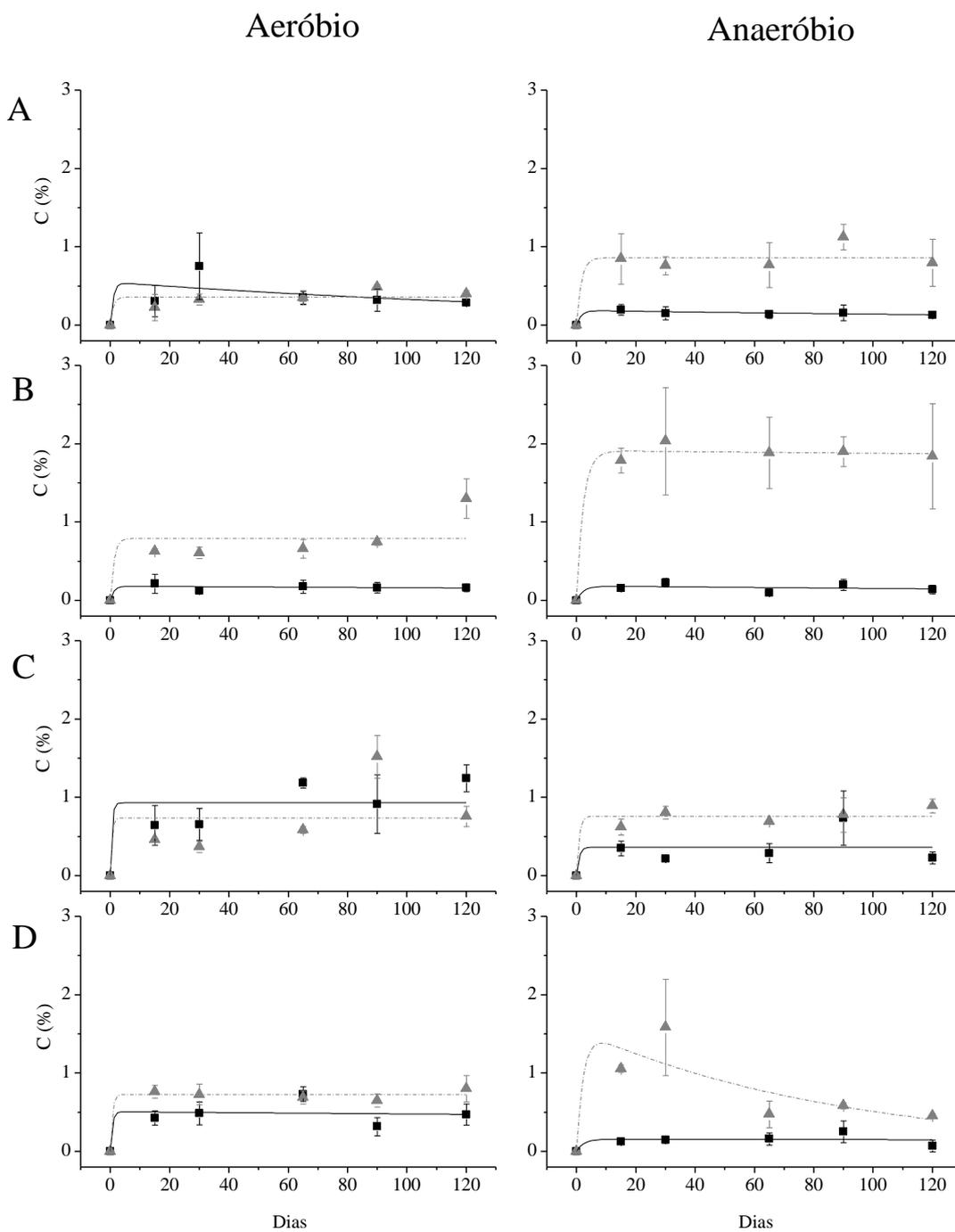


Figura 7. Variação temporal dos ácidos fúlvicos (▲) e ácidos húmicos (■) dissolvidos formados da decomposição de macrófitas aquáticas (condição aeróbia e anaeróbia) e seus respectivos ajustes cinéticos (AF = Eq. 4; AH = Eq. 5). Legenda: A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*; C % = porcentagem do carbono no detrito inicial (COP).

Tabela 3. Parâmetros do modelo cinético da formação e mineralização das substâncias húmicas dissolvidas da decomposição de macrófitas aquáticas. Legenda: AH = rendimento de AH a partir do carbono inicial; AF = rendimento do AF a partir do carbono inicial; k_7 = coeficiente de perda de massa dos AH; k_6 = coeficiente de perda de massa dos AF.

<i>Eichhornia azurea</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
AH	0,18 %		0,55 %	
k_7	0,0029 dia ⁻¹	0,94	0,0051 dia ⁻¹	0,47
AF	0,86 %		0,36 %	
k_6	0,0000 dia ⁻¹	0,87	0,0000 dia ⁻¹	0,75
<i>Egeria najas</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
AH	0,18 %		0,18 %	
k_7	0,0019 dia ⁻¹	0,62	0,0012 dia ⁻¹	0,82
AF	1,91 %		0,79 %	
k_6	0,0002 dia ⁻¹	0,99	0,0000 dia ⁻¹	0,60
<i>Oxycaryum cubense</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
AH	0,36 %		0,92 %	
k_7	0,0000 dia ⁻¹	0,35	0,0000 dia ⁻¹	0,69
AF	0,76 %		0,73 %	
k_6	0,0000 dia ⁻¹	0,92	0,0000 dia ⁻¹	0,35
<i>Salvinia molesta</i>				
	Anaeróbio		Aeróbio	
		r^2		r^2
AH	0,15 %		0,50 %	
k_7	0,0003 dia ⁻¹	0,40	0,0006 dia ⁻¹	0,60
AF	0,72 %		0,72 %	
k_6	0,0112 dia ⁻¹	0,69	0,0000 dia ⁻¹	0,97

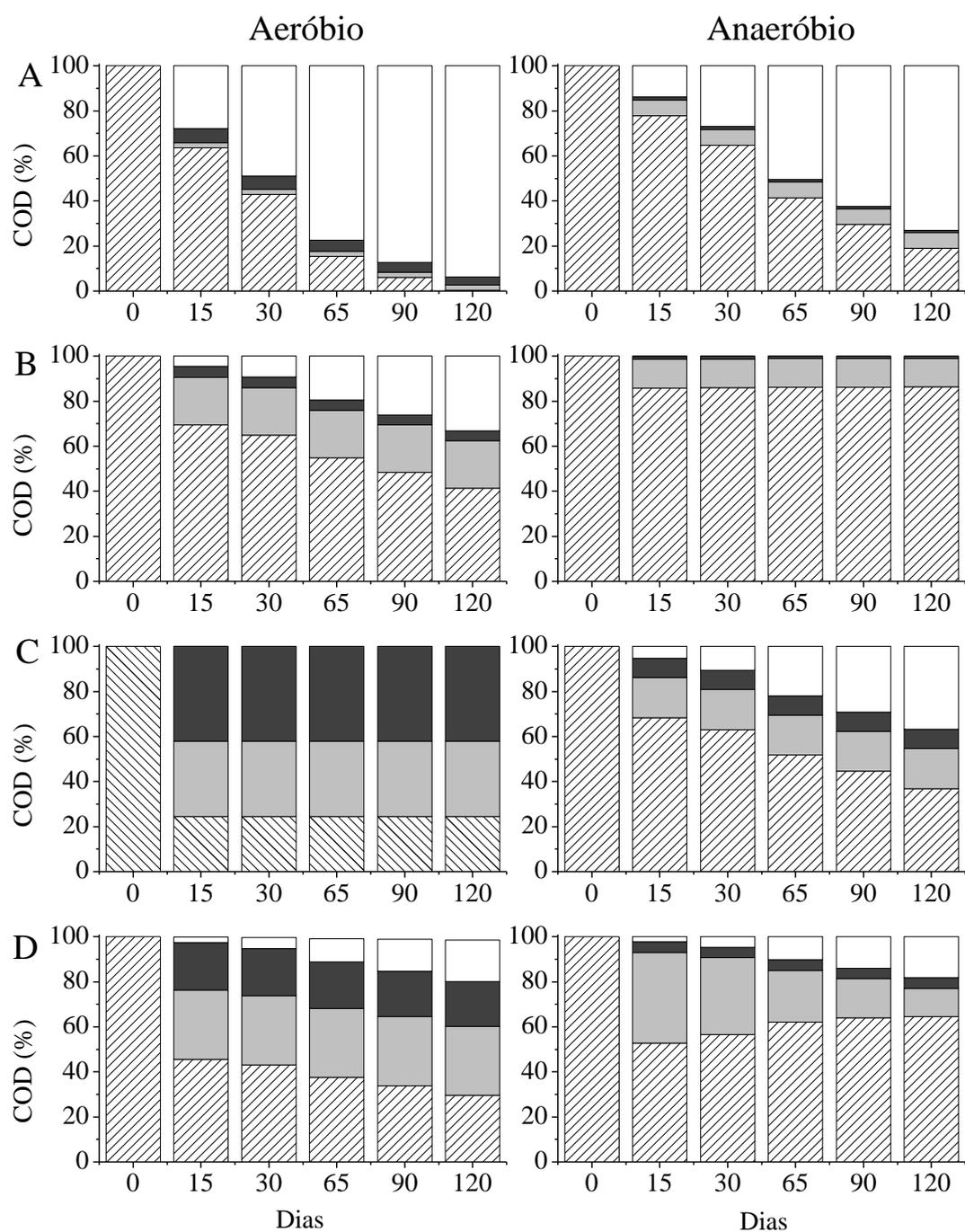


Figura 8. Variação temporal (dados do modelo) das frações não-húmicas (padrão de listras), ácidos fúlvicos (cinza claro), ácidos húmicos (cinza escuro) e mineralizadas (branco) do carbono orgânico dissolvido (COD) da decomposição (aeróbia e anaeróbia) de macrófitas aquáticas. Legenda: A= *Eichhornia azurea*, B = *Egeria najas*, C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*).

As incubações com *O. cubense* apresentaram maiores rendimentos e maiores proporções de AH nas duas condições experimentais. Maiores rendimentos de AF ocorreram nas incubações de *E. najas* também nas duas condições experimentais (Figura 7 e Tabela 3). Maiores teores de SH sob condição anaeróbia ocorreram nas incubações contendo *S. molesta* e sob condição aeróbia ocorreram nas incubações contendo *O. cubense* (Figura 8).

Os coeficientes de perda de massa dos AF (k_6) e dos AH (k_7) foram menores do que os coeficientes de perda de massa dos respectivos COD, indicando que as SH são mais refratárias do que a fração não-húmica. Inclusive em algumas condições não foi verificada perda de massa das SH (Tabela 3).

A análise de componentes principais agrupou no componente 1 (CP1): porcentagem de carbono inicial (%C), COPR, k_T , proporção de AH no COD (AH_{COD}) interagindo positivamente entre si e inversamente a COPLS, condutividade elétrica (cond), k_8 , pH e COD. As incubações com *O. cubense* apresentaram interação positiva com o PC1 e as incubações com *E. najas* demonstraram interação negativa com esse componente. O eixo CP1 pode ser entendido como um gradiente de refratabilidade, em que os menores valores desse eixo (e.g. -2) estão relacionados com maior mineralização do COPR e maior lixiviação, enquanto maiores valores (e.g. 2) está relacionado com maior teor de carbono, teor de COPR no detrito e teor de AH no COD (Figura 9).

No componente principal 2 (CP2), ocorreu interação positiva entre k_3 e mineralização do AH (k_7), interagindo negativamente com as proporções de AH (AH_{COD}) e AF no COD (AF_{COD}). As incubações contendo *E. azurea* apresentaram interação positiva com o PC2. As incubações com as mesmas espécies agruparam entre si nos dois primeiros componentes (Figura 9). O eixo CP2 pode ser interpretado como grau de refratabilidade do COD; em que, a região negativa do eixo indica maior o teor

de AH e AF e a região positiva maiores os coeficientes de mineralização do COD e dos AH.

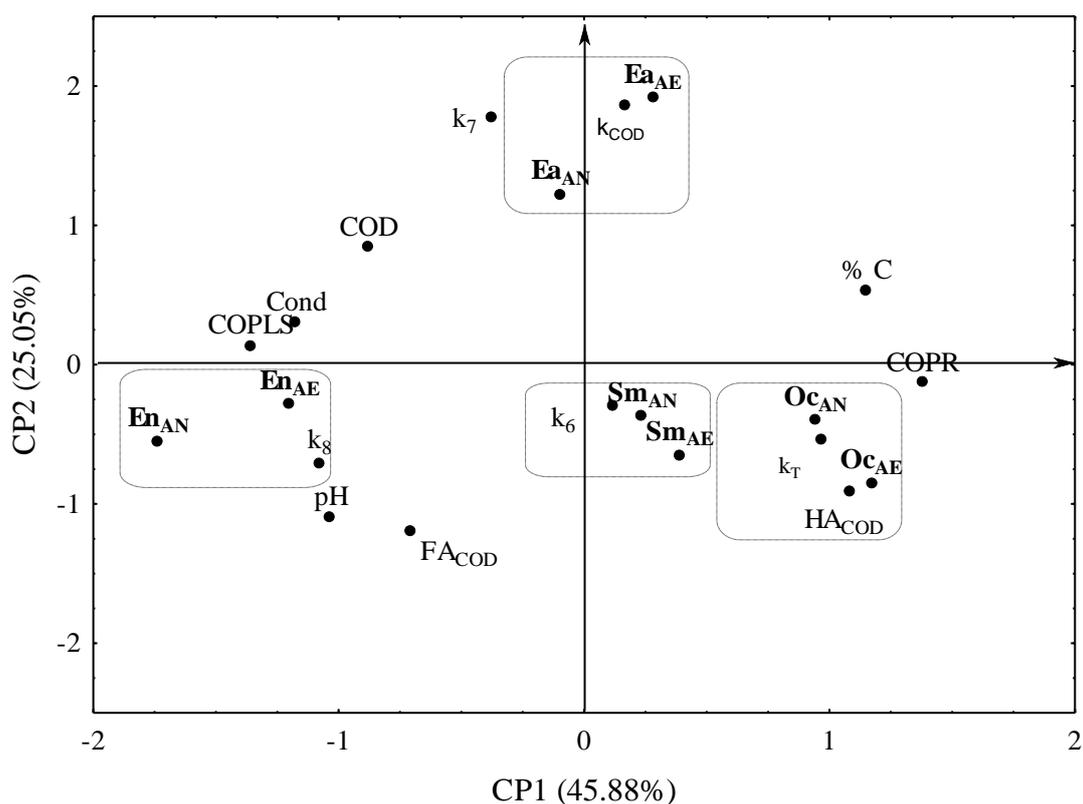


Figura 9. Análise de componentes principais das variáveis e parâmetros obtidos do modelo cinético das substâncias húmicas dissolvidas formadas na decomposição de macrófitas aquáticas (*Eichhornia azurea*, *Egeria najas*, *Oxycaryum cubense* e *Salvinia molesta*). Legenda: Ea_{AE} = *E. azurea* aeróbio; Ea_{AN} = *E. azurea* anaeróbio; En_{AE} = *E. najas* aeróbio; En_{AN} = *E. najas* anaeróbio; Oc_{AE} = *O. cubense* aeróbio; Oc_{AN} = *O. cubense* anaeróbio; Sm_{AE} = *S. molesta* aeróbio; Sm_{AN} = *S. molesta* anaeróbio; C = proporção de carbono no detrito inicial; pH = potencial hidrogeniônico; cond = condutividade elétrica; COPLS = carbono orgânico particulado lábil/solúvel; COPR = carbono orgânico particulado refratário; COD = carbono orgânico dissolvido; k_T = coeficiente de decaimento de COPLS; k_3 = coeficiente de mineralização do COD; k_4 = coeficiente de mineralização do COPR; AH_{COD} = proporção de AH no COD; AF_{COD} = proporção de AF no COD; k_{3AH} = coeficiente de mineralização do AH; k_{3AF} = coeficiente de mineralização do AF.

5.2 Variação molecular das substâncias húmicas dissolvidas (Experimento 1)

Na decomposição das 4 espécies selecionadas e nos dois tratamentos (aeróbio e anaeróbio) ocorreram dinâmicas semelhantes dos valores da relação C/N. Nas incubações com *E. najas* e *O. cubense* ocorreram valores semelhantes de C/N independente da disponibilidade de OD ($p = 0,12$ e $p = 0,76$, respectivamente). Na condição aeróbia foram verificados menores valores de C/N nas incubações com *E. azurea* ($p < 0,01$) e maiores valores para as com *S. molesta* ($p = 0,01$). A fração dissolvida de *E. azurea* apresentou maior relação C/N devido às elevadas concentrações de C e baixas concentrações de N, com um pico dessa relação nos primeiros dez dias de incubação. Nas incubações de *E. najas* esse pico ocorreu entre os 20-30 primeiros dias de incubação com uma tendência de diminuição até o final do experimento. Tanto as incubações com *O. cubense* quanto as com *S. molesta* apresentaram menores valores de C/N com uma tendência de aumento no decorrer do período experimental, sendo que as incubações com *S. molesta* apresentaram as menores concentrações de COD (Figura 10).

As frações dissolvidas dos detritos de todas as espécies apresentaram tendência de aumento da razão E4/E6 nos dias iniciais de incubação, indicando diminuição da massa molecular. As amostras de COD de *E. azurea* e de *O. cubense* apresentaram maiores valores de E4/E6 em condição aeróbia durante todo o experimento ($p < 0,01$ e $p = 0,02$, respectivamente), enquanto que nas amostras de COD das incubações contendo *E. najas* e *S. molesta* não foram verificadas diferenças entre os tratamentos ($p = 0,61$ e $p = 0,83$, respectivamente). Nas incubações com *E. najas* e *S. molesta*, sob condição anaeróbia, ocorreram maiores valores de E4/E6 nos dias iniciais e menores valores nos dias finais (Figura 11).

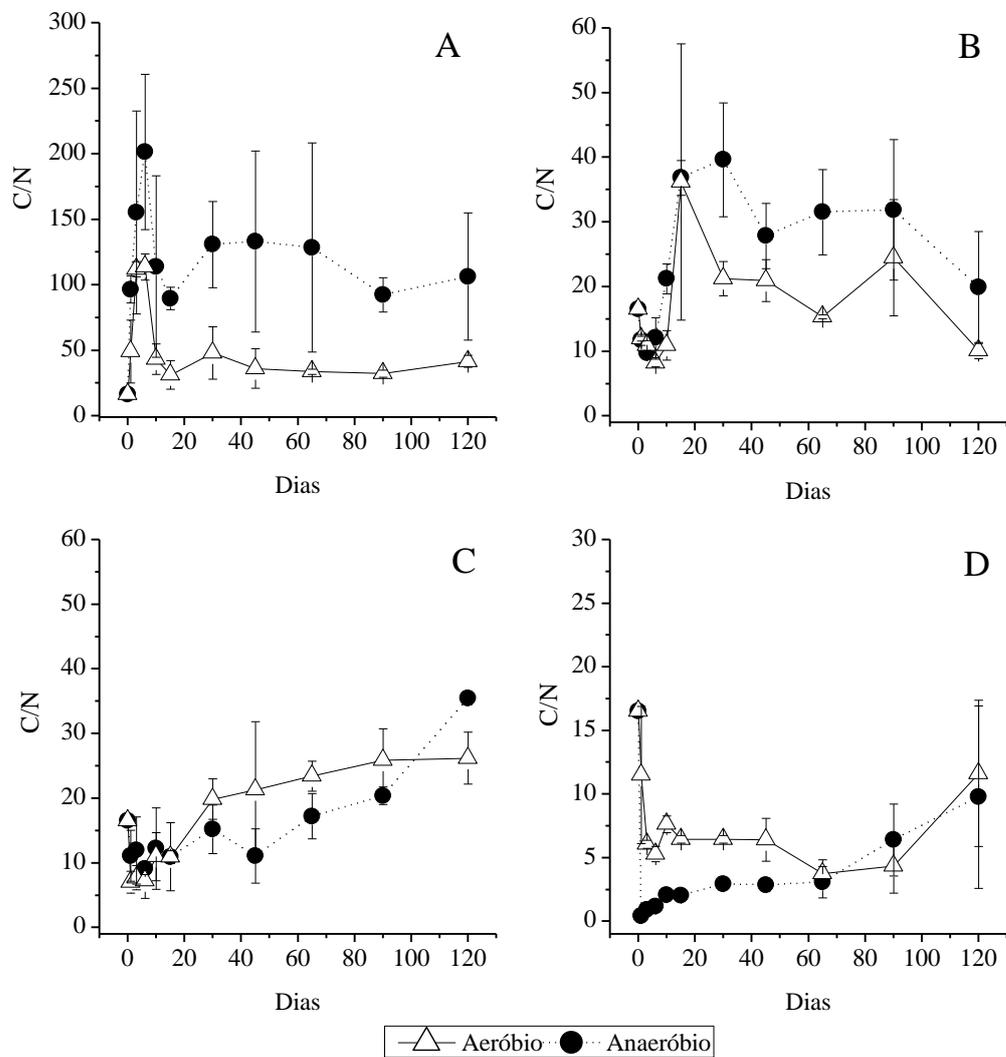


Figura 10. Relação carbono orgânico dissolvido por nitrogênio dissolvido total (C/N) da decomposição de macrófitas aquáticas sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*).

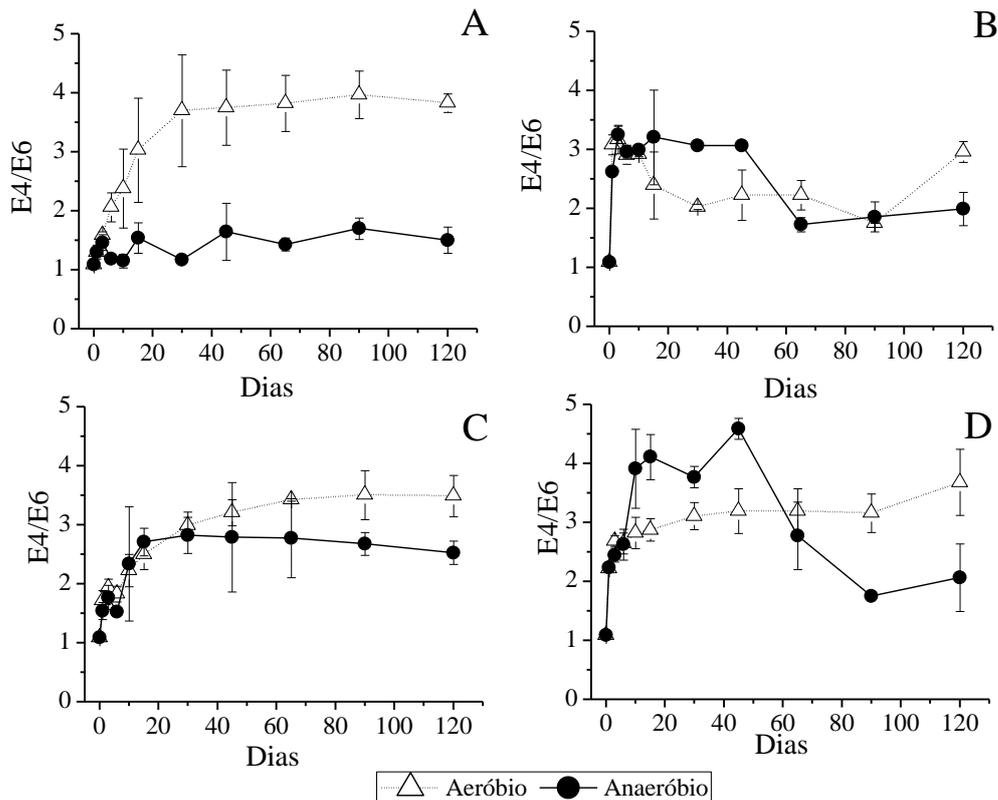


Figura 11. Razão E4/E6 do COD da decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*).

Os AF e AH dissolvidos decorrentes da decomposição de todas as espécies apresentaram pouca variação temporal dos valores das razões E4/E6, independente da disponibilidade de oxigênio, indicando poucas diferenças quanto à massa molecular das SH formadas. Para os AF formados da decomposição de *E. azurea* e de *O. cubense* os maiores valores de E4/E6 ocorreram sob condição aeróbia ($p = 0,03$ e $p = 0,01$, respectivamente), bem como para os AH formados da decomposição de *O. cubense* ($p < 0,01$) (Figura 12).

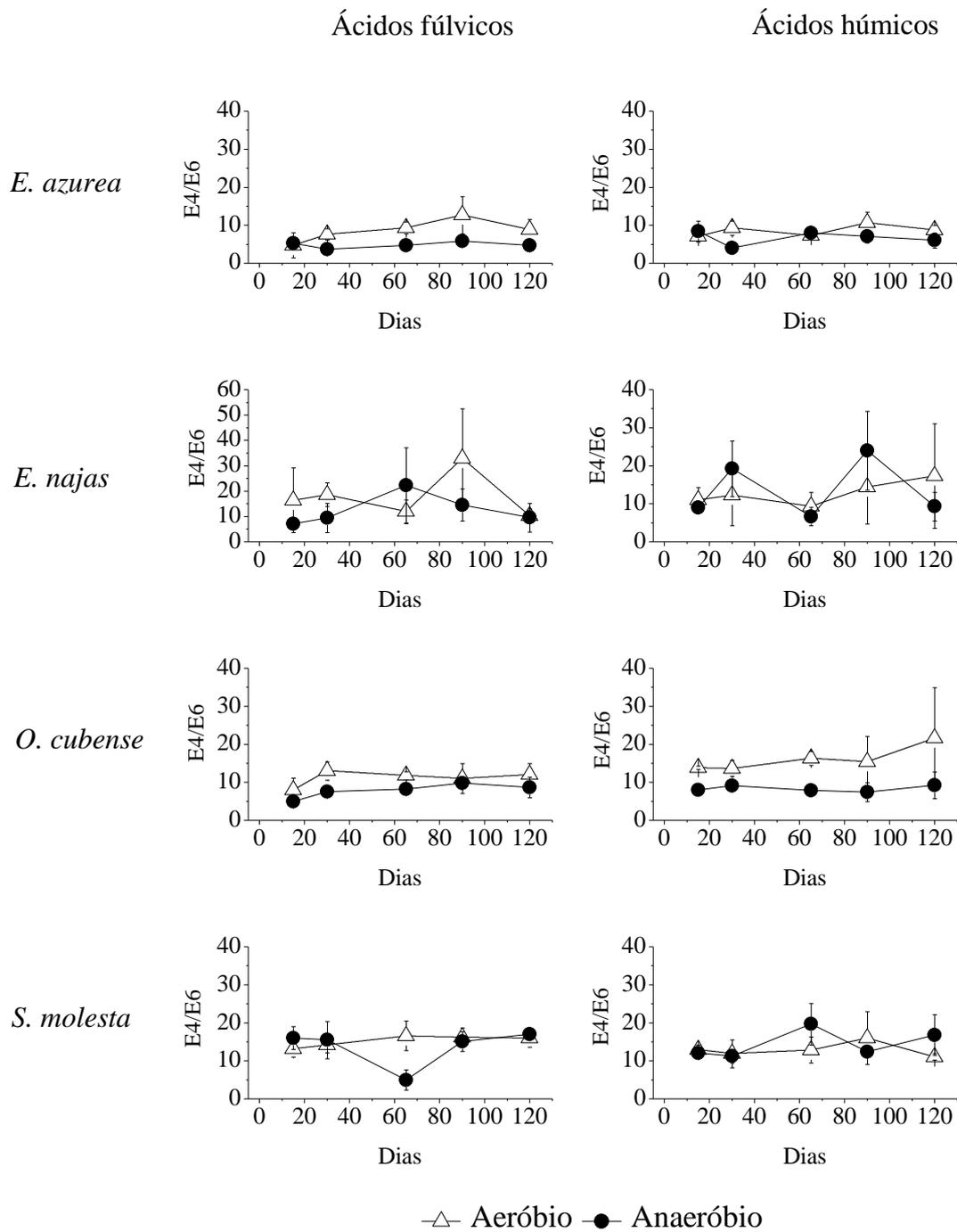


Figura 12. Valores das razões E4/E6 de amostras de ácido húmico e ácido fúlvico dissolvidos formados na decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias.

Todas as amostras de SH apresentaram, temporalmente, pouca variação (média = 6,9%) da razão E2/E4; por esse motivo, os dados foram apresentados na Tabela 4 como médias dos períodos. No geral, não ocorreram diferenças entre os valores de E2/E4 das SH presentes nos diferentes tratamentos (aeróbio/anaeróbio) e provenientes da decomposição das diferentes espécies; a exceção do verificado nas incubações com *E. najas* nas quais ocorreram valores maiores de E2/E4 para AH sob condição anaeróbia ($p = 0,04$) e nas incubações com *O. cubense* nas quais ocorreram valores maiores de E2/E4 sob condição aeróbia ($p = 0,03$). Tal fato indica que o conteúdo de compostos derivados de lignina das SH não foram afetados pela disponibilidade de oxigênio.

Tabela 4. Médias e desvios padrões (DP) das razões E2/E4 das substâncias húmicas dissolvidas formadas na decomposição aeróbia e anaeróbia de macrófitas aquáticas.

	Ácidos Fúlvicos				Ácidos Húmicos			
	Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
<i>E. azurea</i>	4,86	0,14	4,59	0,30	4,25	0,20	4,20	0,34
<i>E. najas</i>	5,06	0,39	5,10	0,22	4,38	0,37	4,69	0,39
<i>O. cubense</i>	5,20	0,34	5,40	0,30	4,84	0,15	4,67	0,18
<i>S. molesta</i>	5,19	0,14	6,24	1,01	4,47	0,18	5,39	0,94

Quanto às análises de espectroscopia na região do infravermelho, todas as amostras de SH apresentaram bandas em regiões semelhantes: 1- $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ – banda relacionada a estiramentos de N-H ou de O-H de fenóis, álcoois, ácidos carboxílicos, e ou substâncias que apresentam hidroxilas; 2- $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ – relacionada a estiramentos (C-H)_n alifáticos; 3- $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ – relacionada a estiramentos C=O de –COOH, aldeídos e cetonas; 4 - $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ - relacionada a vibrações C=C, ligações carbono-carbono, estiramento simétrico de grupos COO⁻, ligações H-C=O de cetonas conjugadas; 5- $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ – relacionada a deformações O-H e estiramentos C-O de OH⁻ fenólico; 6 -

$\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ – relacionada a estiramentos C-O de polissacarídeos e derivados (FRANCIOSO et al., 1996; SENESI; D’ORAZIO; RICCA, 2003; QU et al., 2013) (Figura 13 e Figura 14).

As amostras de AF dissolvidos formados da decomposição de *E. azurea* apresentaram bandas semelhantes para os dois tratamentos. Contudo, sob a condição aeróbia a banda relacionada à polissacarídeos ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$) apresentou menor amplitude no decorrer do tempo, indicando processamento desse grupo molecular. Essa banda sempre manteve uma característica mais aguda para AF formados em anaerobiose. Além disso, a banda relacionada à O-H ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), em condição anaeróbia, se tornou mais intensa nos últimos dias amostrais, ficando mais semelhante a mesma banda de AF formado na presença de oxigênio (Figura 13).

Os AF provenientes da decomposição de *E. najas* apresentaram características similares aos AF formados da *E. azurea*. Em condição aeróbia, a banda $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ também se tornou mais achatada e espalhada no decorrer do tempo. A principal diferença está em bandas mais intensas na região $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, indicando menor presença de estruturas alifáticas e ácidos carboxílicos, e menor intensidade na banda $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$, revelando menor formação de cetonas e aldeídos a partir da degradação dos polissacarídeos (Figura 13).

Os AF formados da decomposição de *O. cubense* apresentaram menor intensidade na banda $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, evidenciando a recalcitrância desse composto. A banda $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ também foi menos intensa, assim como o verificado para os AF formados nas incubações com *E. najas*. Contudo, a principal diferença ocorreu na banda $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ em que foi observado aumento de intensidade no decorrer do tempo, indicando avanço da proporção de polissacarídeos e ocorrência de humificação.



Figura 13. Espectros de infravermelho de ácidos fúlvicos dissolvidos formados na decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*).

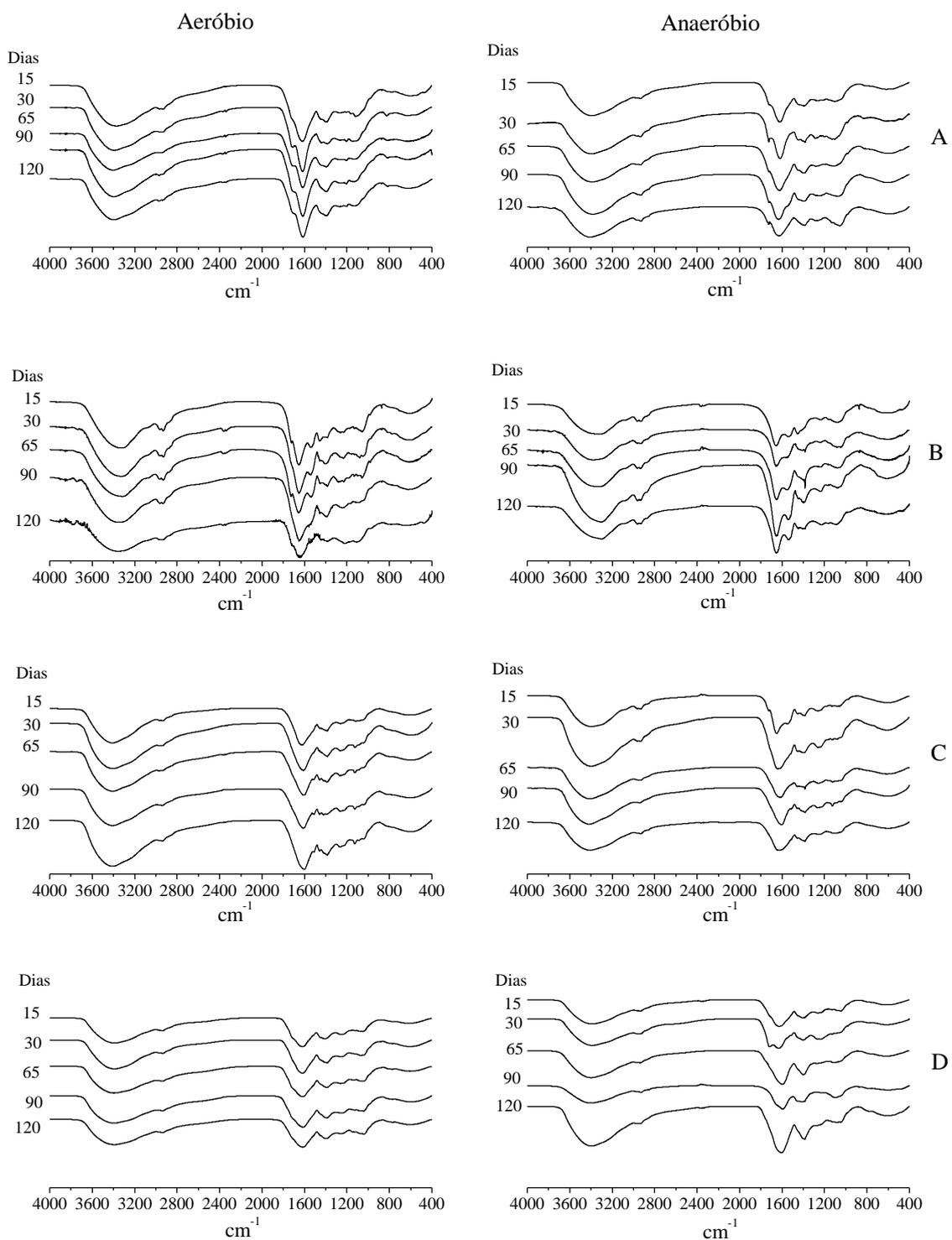


Figura 14. Espectros de infravermelho de ácidos húmicos dissolvidos formados na decomposição de macrófitas aquáticas, sob condições aeróbias e anaeróbias (A = *Eichhornia azurea*; B = *Egeria najas*; C = *Oxycaryum cubense*; D = *Salvinia molesta*).

Nessa banda ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$) a condição aeróbia favoreceu achatamento e espalhamento, mesmo com o aumento de intensidade. Os AF formados a partir de *S. molesta* apresentaram as menores intensidades em todas as bandas. Menores intensidades nas bandas $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ podem indicar que essas amostras apresentam conteúdo mais aromático do que as demais. Além disso, a menor intensidade na banda $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ indica menor teor de polissacarídeos (Figura 13).

Os AH dissolvidos formados da decomposição das quatro espécies de macrófitas aquáticas apresentaram bandas em regiões similares às amostras de AF. A diferença mais evidente nas amostras de AH foi o decréscimo de intensidade na banda $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$, indicando menor presença de estiramentos C-O de polissacarídeos ou derivados e avanço nos processos de humificação (i.e. maior conteúdo aromático, maior refratabilidade) (Figura 14).

Os AH dissolvidos formados da decomposição aeróbia de *E. azurea* não mudaram no decorrer do tempo, com exceção do aumento de intensidade na banda $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, indicando aumento de carboxilatos. No entanto, os AH formados em condição anaeróbia apresentaram aumentos de intensidades nas bandas $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$. Tal fato evidencia aumento de conteúdo alifático e aumento da proporção de polissacarídeos. Essas bandas apresentaram maior intensidade nas amostras de AH provenientes das incubações anaeróbias (Figura 14).

Os AH dissolvidos formados da decomposição de *E. najas* apresentaram maior intensidade na banda $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ quando comparado às demais espécies, evidenciando menor refratabilidade e menor conteúdo aromático. Da análise dos espectros de infravermelho dos AH da decomposição aeróbia de *E. najas* foi possível notar também aumento de intensidade na banda $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, enquanto em que em condição anaeróbia

ocorreu aumento da banda $\sim 1525\text{ cm}^{-1}$, devido à presença de C=C aromático e/ou C=N de amidas (Figura 14).

Os espectros de infravermelho dos AH dissolvidos da decomposição de *O. cubense* apresentaram bandas similares as dos AH provenientes da decomposição de *E. azurea* e *E. najas*. Contudo, as bandas de $\sim 1525\text{ cm}^{-1}$ até $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ foram menos definidas com menor intensidade, indicando humificação e baixos teores de polissacarídeos. Os AH dissolvidos da decomposição de *O. cubense* dos dois tratamentos apresentaram bandas semelhantes. Os espectros de infravermelho dos AH dissolvidos formados da decomposição de *S. molesta* apresentaram as menores intensidades na banda $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ comparado às amostras das demais espécies. Isso indica o nível elevado de aromaticidade desses compostos. Também são relevantes a banda $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ e menor intensidade na banda $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$, indicando grande formação de carboxilatos e baixas proporções de polissacarídeos (Figura 14).

5.3 Cinéticas de perda de massa das substâncias húmicas formadas da lixiviação de *Oxycaryum cubense* (Experimento 2)

Os valores de pH das incubações com SH variaram entre 4,4 e 6,5. Os tratamentos aeróbios apresentaram valores maiores de pH durante a decomposição das SH, exceto na incubação contendo AF formado sob condição aeróbia (OAE-AF) na qual ocorreram valores semelhantes de pH durante a decomposição aeróbia e anaeróbia ($p < 0,05$). A condutividade elétrica das amostras oscilou entre 7,89 e 20,88 $\mu\text{S cm}^{-1}$. As incubações contendo SH formadas em condição anaeróbia (OAN-AF e OAN-AH) apresentaram maior condutividade elétrica durante a degradação aeróbia ($p < 0,05$); porém, os compostos formados em condição aeróbia (OAE-AF e OAE-AH) apresentaram valores semelhantes de condutividade elétrica das duas condições

experimentais ($p > 0,05$). Os valores de pH e condutividade elétrica estão apresentados nos anexos (item 9).

As massas iniciais das incubações das SH foram de $31,4 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que os teores iniciais de carbono foram $34,9\% \pm 1,7$ para AF e $35,0\% \pm 1,8$ para AH. A condição aeróbia favoreceu a perda de massa de SH para todas as incubações ($p < 0,01$). As amostras OAN-AF e OAE-AF não diferiram entre si quando no mesmo tratamento (aeróbio ou anaeróbio). As amostras OAN-AH e OAE-AH também apresentaram perdas de massa semelhantes em condição anaeróbia e semelhantes à OAE-AH em condição aeróbia, OAN-AH em condição aeróbia apresentou maior perda de massa comparada aos demais tratamentos. As amostras de AF formaram pouca quantidade de AH enquanto as amostras de AH formaram maiores quantidades de AF (Figura 15).

Todas as amostras de AF apresentaram proporções similares das diferentes frações (SHr, SHR e SHp), independente da disponibilidade de oxigênio durante a formação e mineralização. Contudo, a disponibilidade de oxigênio influenciou todos os coeficientes cinéticos. Os maiores coeficientes de perda de massa da fração SHr (k_{SHr}) ocorreram sob condição anaeróbia, enquanto maiores coeficientes de perda de massa do AF recalcitrante (fração SHR; k_{12}) e do AH produzido (SHp) ocorreram sob condição aeróbia (fração SHp; k_{11}). O potencial de formação de AH a partir do AF variou entre 11,6 e 14,3% do carbono inicial (Figura 16).

As amostras de AH apresentaram maiores proporções de fração reativa (SHr) (média: AF = 22,7% e AH = 63,3%) e menores proporções da fração recalcitrante (média: AF = 76,6%; AH = 36,6%) do que AF. As amostras de AH também apresentaram maior potencial de formação de AF ($48,3 \pm 9,3\%$) do que o contrário ($13,4 \pm 1,2\%$) (Figura 16 e Figura 17).

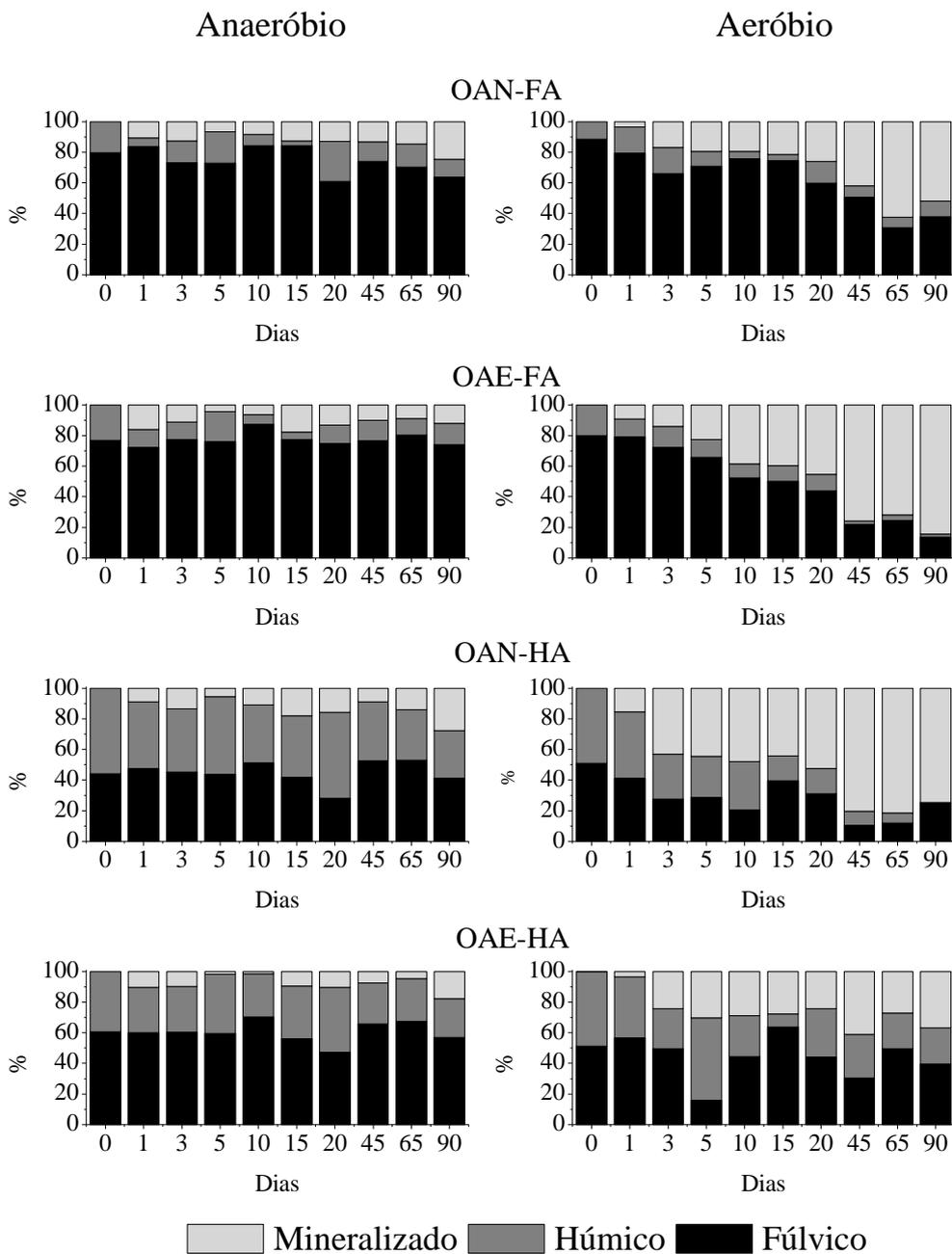
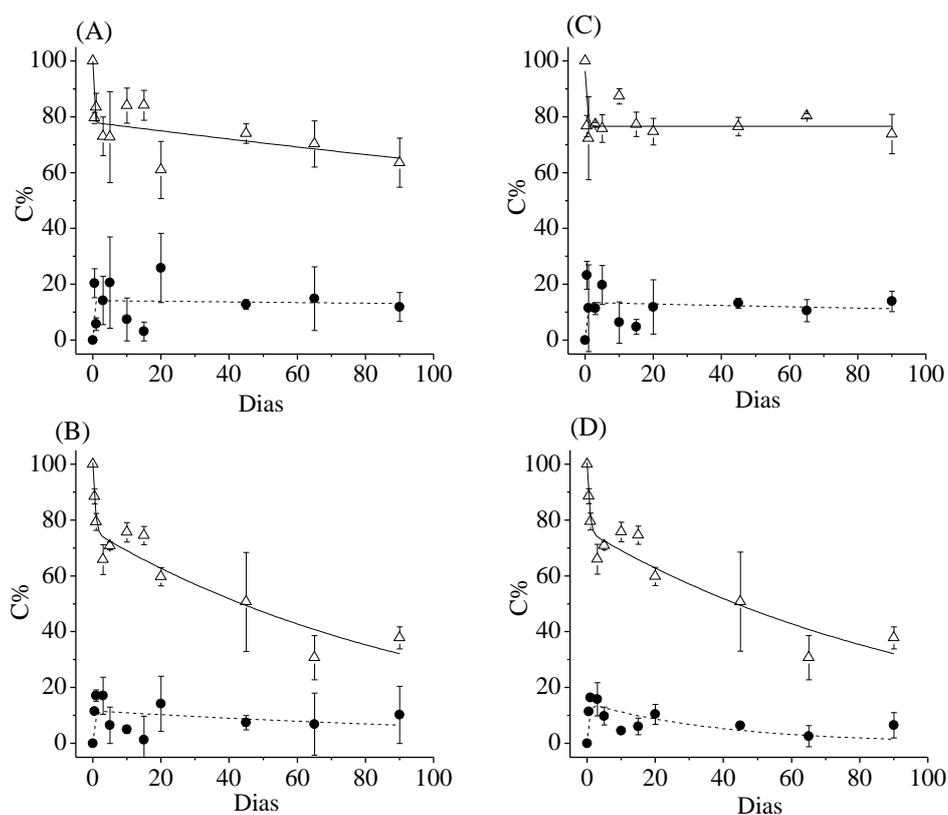


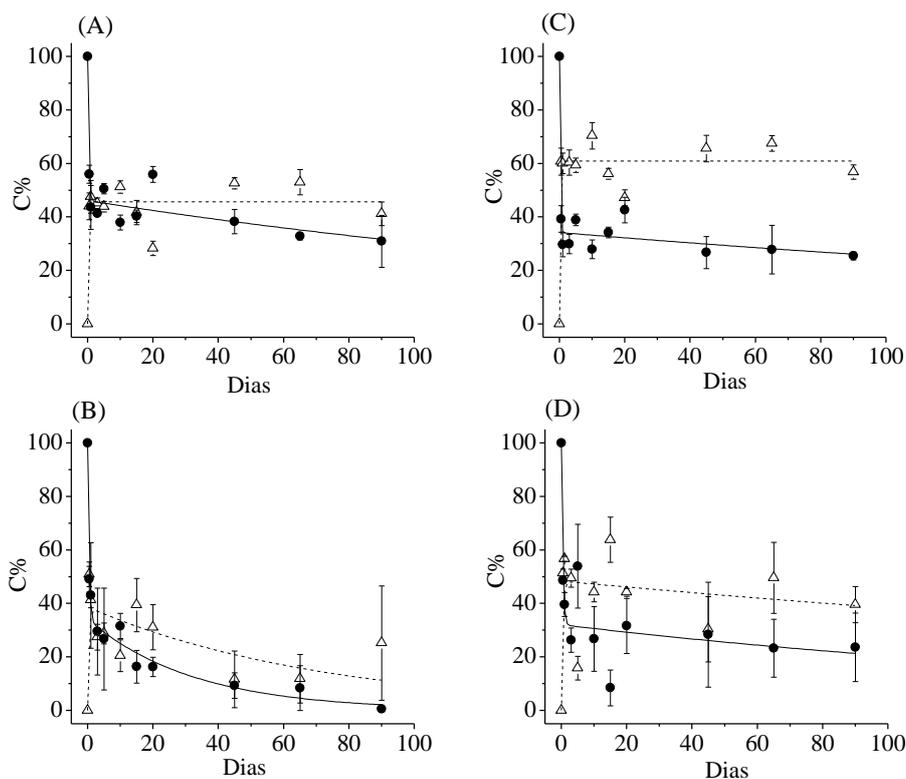
Figura 15. Perdas de massa dos ácidos fúlvicos e húmicos dissolvidos formados da decomposição de *Oxycaryum cubense* em condições anaeróbias e aeróbias. Legenda: OAN-AF = ácidos fúlvicos formados em condição anaeróbia; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados em condição aeróbia; OAN-AH = ácidos húmicos formados em condição anaeróbia; OAE-AH = ácidos húmicos formados em condição aeróbia.



Parâmetros do Modelo Cinético

Amostras		OAN-AF		OAE-AF	
Tratamento		Anaeróbio	Aeróbio	Anaeróbio	Aeróbio
Posição no gráfico		A	B	C	D
Eq. 11	SHr (%)	21,9	24,6	19,8	24,5
	k_{SHr} (dia ⁻¹)	3,8878	1,5823	2,0000	1,5752
	SHR (%)	78,0	75,9	76,6	76,0
	k_{12} (dia ⁻¹)	0,0020	0,0096	0,0000	0,0096
Eq. 12	SHp (%)	14,1	11,6	13,4	14,3
	k_{11} (dia ⁻¹)	0,0009	0,0065	0,0020	0,0252
r^2 (eq. 11)		0,52	0,89	0,55	0,89
r^2 (eq. 12)		0,15	0,01	0,02	0,38

Figura 16. Decaimento dos ácidos fúlvicos (SHr + SHR; Δ) e transformações em ácidos húmicos (SHp; \bullet) sob condições aeróbias e anaeróbias e os respectivos parâmetros cinéticos. Legenda: AF = ácidos fúlvicos; AH = ácidos húmicos; OAN-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições anaeróbias; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições aeróbias; C% = porcentagem de carbono; A = OAN-AF anaeróbio; B = OAN-AF aeróbio; C = OAE-AF anaeróbio; D = OAE-AF aeróbio; SHr = fração reativa; SHR = fração refratária; SHp = produto; k_{SHr} = coeficiente de perda de massa de HSr; k_{12} = coeficiente de perda de massa do SHR; k_{11} = coeficiente de perda de massa de HSp.



Parâmetros do Modelo Cinético

Amostras		OAN-AH		OAE-AH	
Tratamento		Anaeróbio	Aeróbio	Anaeróbio	Aeróbio
Posição no gráfico		A	B	C	D
Eq. 11	SHr (%)	54,0	65,5	65,8	67,8
	k_{SHr} (dia ⁻¹)	3,6305	2,5635	5,3698	2,6286
	SHR (%)	46,1	34,1	34,2	32,0
	k_{12} (dia ⁻¹)	0,0042	0,0310	0,0030	0,0045
Eq. 12	SHp (%)	45,6	38,5	60,8	48,3
	k_{11} (dia ⁻¹)	0,0000	0,0137	0,0000	0,0023
r^2 (eq. 11)		0,88	0,97	0,93	0,75
r^2 (eq. 12)		0,77	0,36	0,89	0,37

Figura 17. Decaimento dos ácidos húmicos (SHr + SHR; ●) e transformações em ácidos fúlvicos (SHp; △) sob condições aeróbias e anaeróbias e os respectivos parâmetros cinéticos. Legenda: AF = ácidos fúlvicos; AH = ácidos húmicos; OAN-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições anaeróbias; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados sob condições aeróbias; C% = porcentagem de carbono; A = OAN-AF anaeróbio; B = OAN-AF aeróbio; C = OAE-AF anaeróbio; D = OAE-AF aeróbio; SHr = fração reativa; SHR = fração refratária; SHp = produto; k_{SHr} = coeficiente de perda de massa de HSr; k_{12} = coeficiente de perda de massa do SHR; k_{11} = coeficiente de perda de massa de HSp.

Nas incubações com AH ocorreram diferenças nas proporções das frações iniciais de AH. Incubações com OAN-AH em condição anaeróbia apresentaram menores proporções de SHr do que os demais tratamentos e, conseqüentemente, apresentaram maiores proporções de SHR. Nas incubações de AH em condição anaeróbia também ocorreram maiores valores de k_{SHr} e menores valores de k_{11} e k_{12} . O potencial de formação de AF a partir de AH variou entre 38,5 e 60,8% do carbono inicial (Figura 17).

A contagem de bactérias foi sempre maior nas incubações aeróbias ($p < 0,05$). Além disso, a comunidade de bactérias apresentou tendências de crescimento na presença de oxigênio enquanto durante a degradação de SH em anaerobiose a contagem foi sempre inferior a $1000 \text{ eventos } \mu\text{L}^{-1}$ (Figura 18).

A análise de correlação de Pearson da contagem de bactérias contra o carbono mineralizado acumulado mostrou que o crescimento populacional das bactérias em condição anaeróbia (r : OAN-AF = 0,41; OAE-AF = 0,41; OAN-AH = 0,01; OAE-AH = -0,13) foi menos relacionado à perda de massa das SH do que sob condição aeróbia (r : OAN-AF = 0,65; OAE-AF = 0,95; OAN-AH = 0,69; OAE-AH = 0,77).

Os coeficientes angulares das regressões lineares para as incubações aeróbias de OAN-AF e OAN-AH foram respectivamente 14,2 ($r^2 = 0,43$) e 18,9 ($r^2 = 0,47$), enquanto que para as amostras OAE-AF e OAE-AH foram respectivamente 38,1 ($r^2 = 0,91$) e 43,3 ($r^2 = 0,59$). Essas comparações evidenciam que houve conversão maior em biomassa bacteriana a partir das perdas de massa dos AH e que as SH formadas em condição aeróbia também foram mais convertidas para biomassa bacteriana do que SH formadas em incubações anaeróbias.

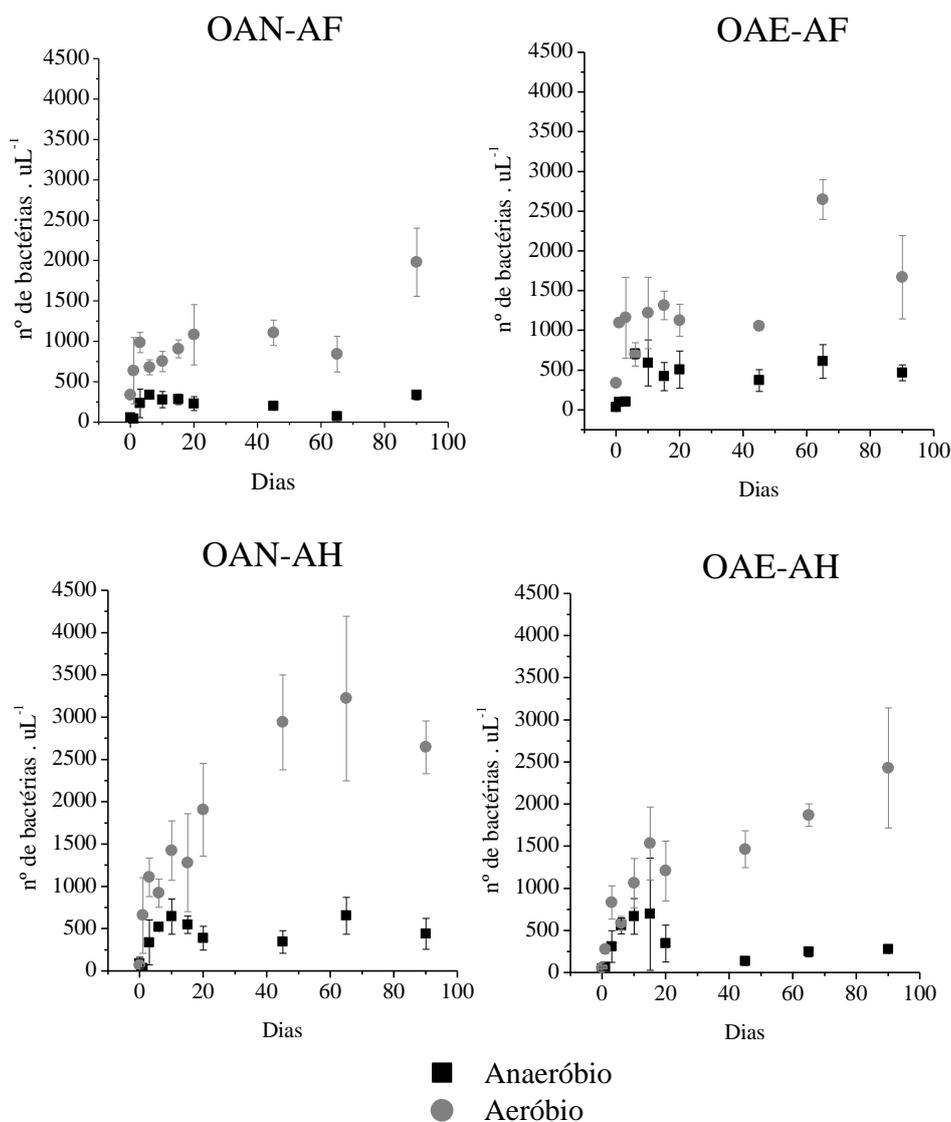


Figura 18. Densidade de bactérias nas incubações (aeróbia e anaeróbia) com ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH) formados da decomposição de *Oxycaryum cubense*. OAN = SH formada em meio anaeróbio; OAE = SH formada em condições aeróbio.

As relações E4/E6 das SH não apresentaram diferenças em função da presença de oxigênio durante a formação ou mineralização (OAN-FA: $p = 0,08$; OAE-AF: $p = 0,49$; OAE-AH: $p = 0,06$), exceto para OAN-AH que apresentou valores maiores em condição aeróbia que anaeróbia ($p = 0,03$). Com exceção dos AH incubado em meio

aeróbio (OAN-AH e OAE-AH), os valores da relação E4/E6 apresentaram tendência temporal de aumento, indicando diminuição da massa molecular das SH durante o experimento (Figura 19).

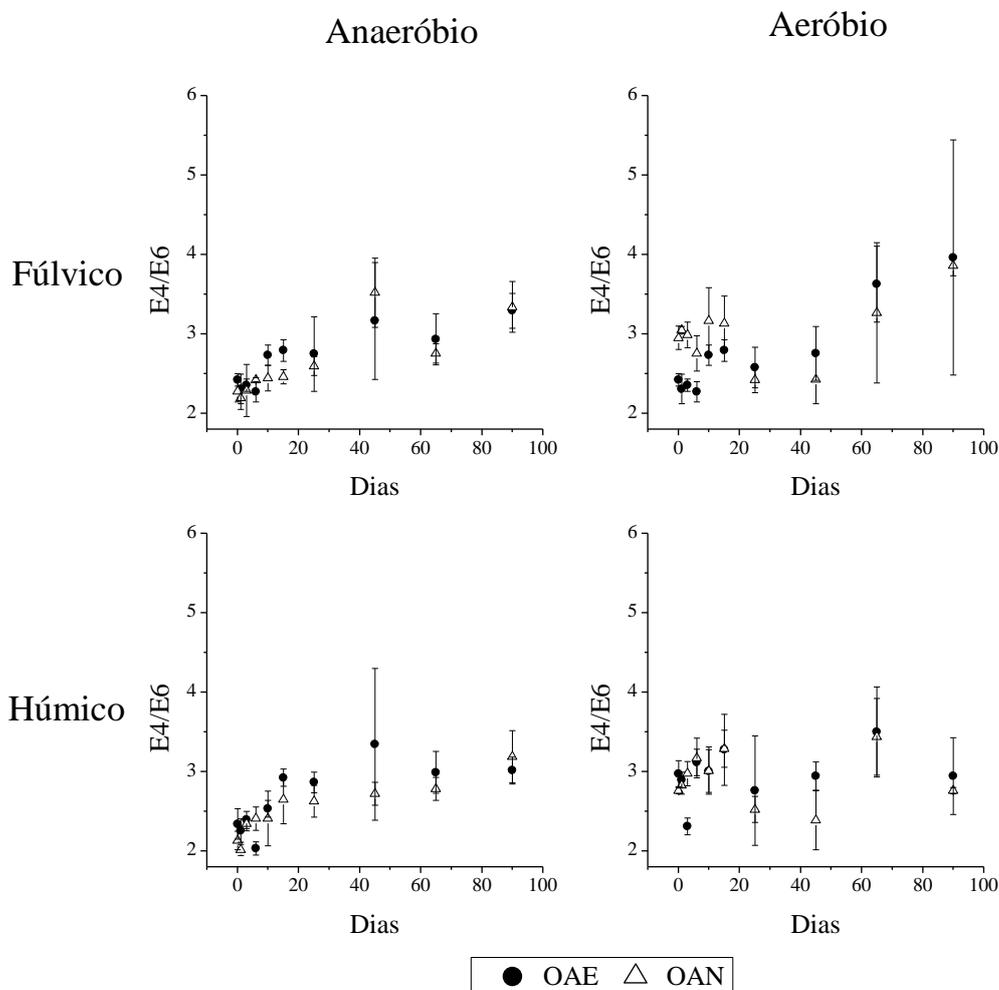


Figura 19. Variações da relação E4/E6 nas incubações (anaeróbias e aeróbias) com ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dissolvidos, formados da decomposição de *Oxycaryum cubense*. Legenda: OAE = SH formada em condição aeróbia; OAN = SH formada em condição anaeróbia.

As variações da relação E2/E4 também não indicaram diferenças entre as amostras e tratamentos para as amostras OAE-AF e OAE-AH ($p = 0,15$ e $p = 0,17$, respectivamente), enquanto OAN-AF e OAN-AH apresentaram valores maiores na incubação aeróbia ($p = 0,05$ e $p = 0,04$, respectivamente). Na condição aeróbia a relação

E2/E4 apresentou tendência de aumento nos dias finais, indicando que ocorreu aumento da proporção de compostos derivados (ou do tipo) de lignina em todas as amostras desse tratamento (Figura 20).

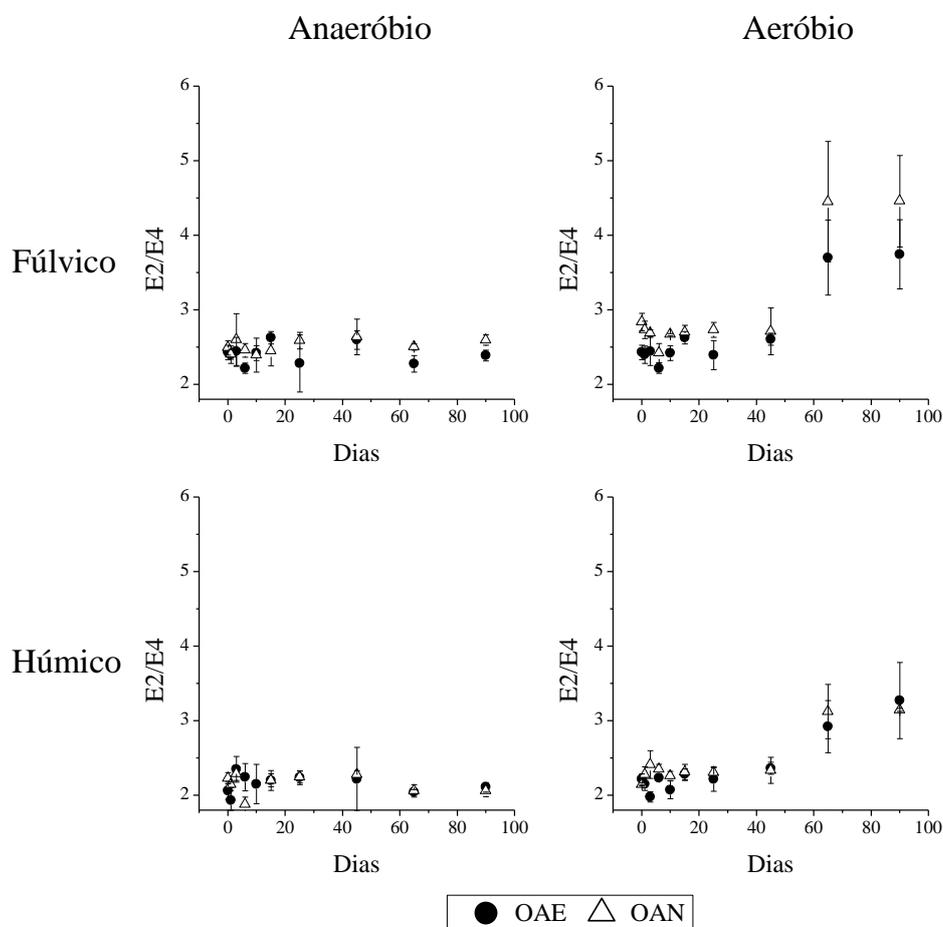


Figura 20. Variações temporais da relação E2/E4 das incubações anaeróbias e aeróbias de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dissolvidos formados decomposição de *Oxycaryum cubense*. Legenda: OAE = SH formada em meio aeróbio; OAN = SH formada em meio anaeróbio.

As amostras de AF (OAN e OAE) apresentaram valores semelhantes de $SUVA_{254}$ nas condições aeróbias e anaeróbias ($p > 0,05$). Dentre as amostras de AH somente a OAN-AH em condição aeróbia diferiu da mesma amostra em condição anaeróbia. Todas as amostras apresentaram um pequeno aumento dos valores de

SUVA₂₅₄ no decorrer do tempo, indicando aumento da humificação, massa molecular e aromaticidade (Figura 21).

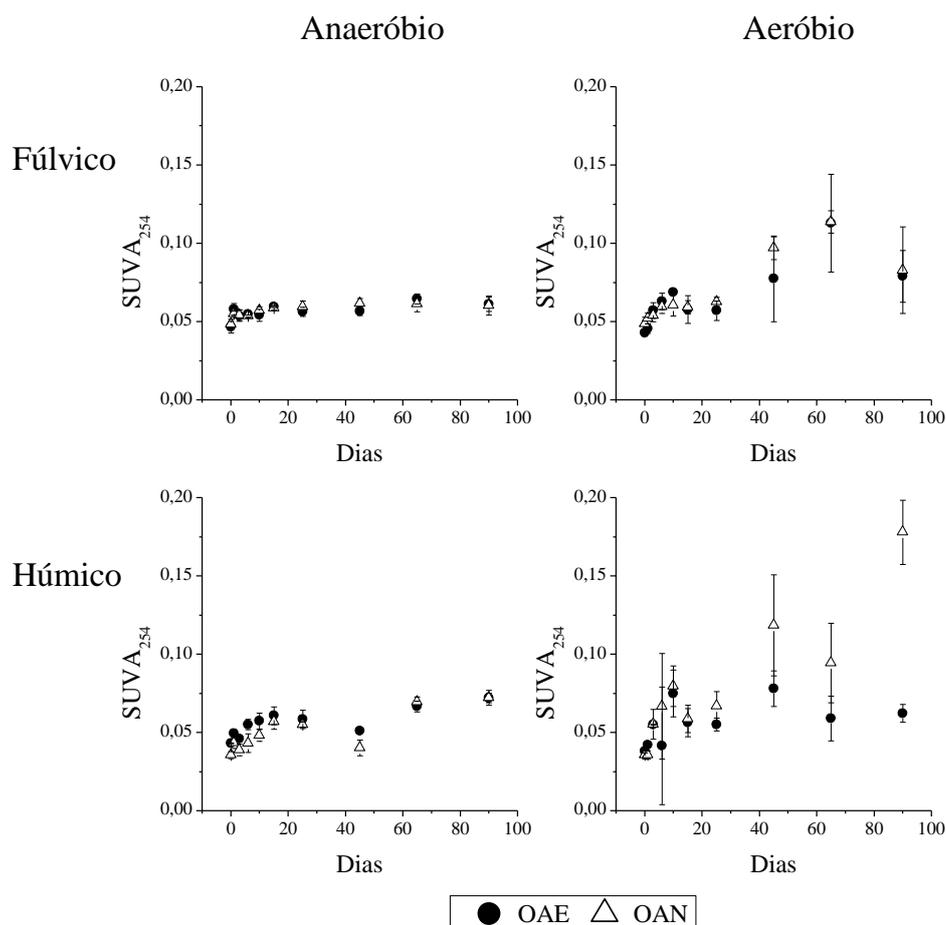


Figura 21. Variação temporal da relação SUVA₂₅₄ das incubações (anaeróbias e aeróbias) de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dissolvidos, formados decomposição de *Oxycaryum cubense*. Legenda: OAE = SH formada em meio aeróbio; OAN = SH formada em meio anaeróbio.

O componente 1 (CP1) da análise de componentes principais agrupou as variáveis k_{HSr} , SHp e SHr inversamente proporcional à SHR e E2/E4. Dessa forma, as amostras de AH se relacionaram com maior teor de fração reativa (SHr), apresentaram maior geração do respectivo produto e, conseqüentemente, maior perda de massa da fração reativa. Enquanto amostras de AF se relacionaram com maior teor de fração

refratária (SHR) se relacionaram com maior teor de compostos derivados de lignina (E2/E4) (Figura 22).

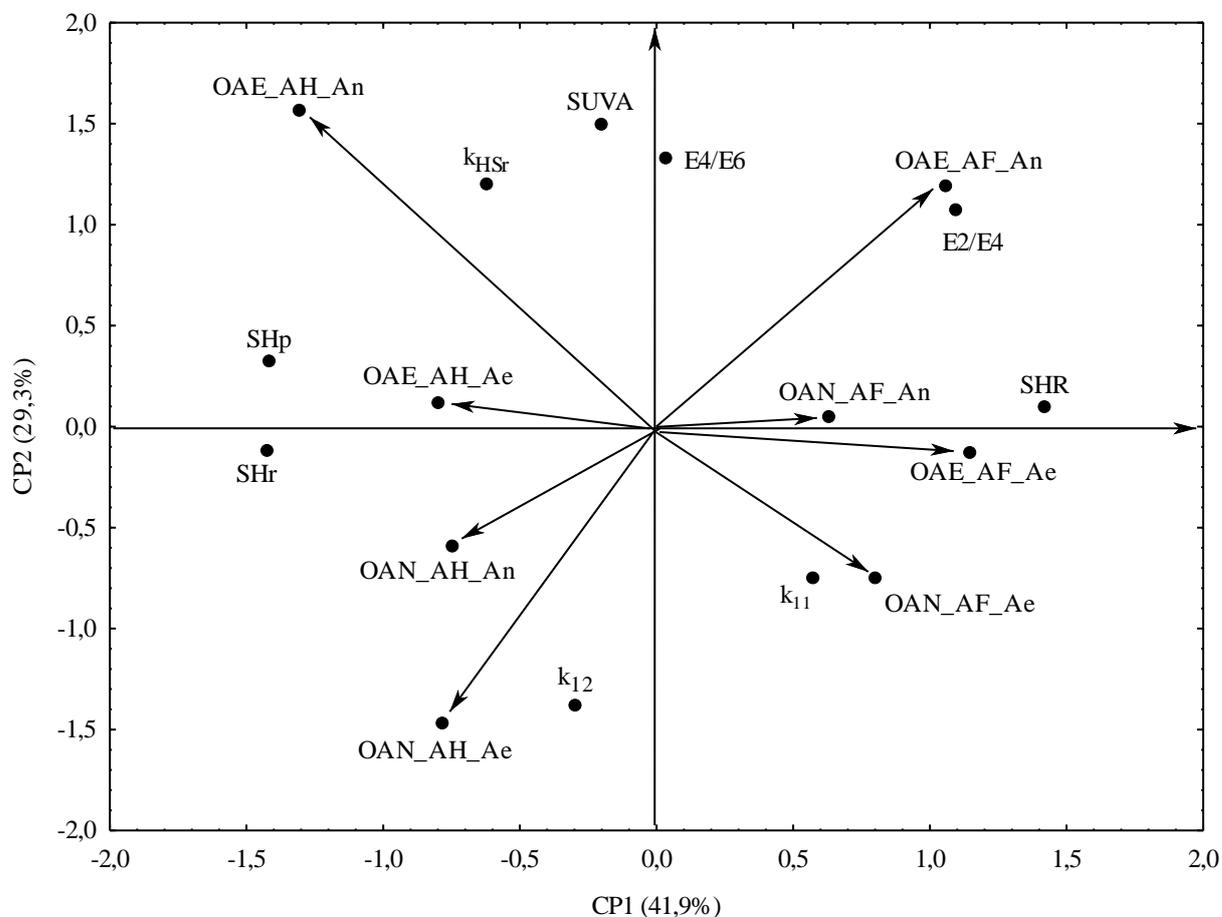


Figura 22. Análise dos dois primeiros componentes principais dos parâmetros cinéticos e médias das variáveis qualitativas. Legenda das variáveis: SHr = fração reativa; SHR = fração refratária; SHp = produto; k_T = coeficiente de perda de massa de SHr; k_{11} = coeficiente de perda de massa de SHp; k_{12} = Coeficiente de perda de massa de SHR. Legenda amostras: OAE = produzido em condição aeróbia; OAN = produzido em condição anaeróbia; AF = ácidos fúlvicos; AH = ácidos húmicos; An = tratamento anaeróbio; Ae = tratamento aeróbio.

No componente 2 foram relacionadas as variáveis E4/E6 e $SUVA_{254}$ inversamente à k_{11} e k_{12} . Dessa forma, as amostras incubadas em condição anaeróbia foram relacionadas com compostos mais recalcitrantes, condensados e aromáticos ($SUVA_{254}$) e com menor massa molecular (E4/E6), enquanto as SH incubadas em

condição aeróbia apresentaram maiores coeficientes de perda de massa da fração refratária e seus respectivos produtos (Figura 22).

6. DISCUSSÃO

6.1 Perda de massa das macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas (Experimento 1)

A disponibilidade de oxigênio influenciou as cinéticas de decomposição das macrófitas aquáticas selecionadas e a formação de SH dissolvidas. A concentração de OD é um fator importante, uma vez que determina as rotas metabólicas dos microrganismos durante a decomposição da matéria orgânica e, por consequência, a formação dos produtos intermediários e finais. Oxigênio é o principal acceptor final de elétrons e em sua ausência, outros aceptores podem ser utilizados (e.g. NO_3^- , SO_4^{2-}). Na ausência de OD, os processos fermentativos causam a degradação parcial do carbono, acarretando acúmulo de compostos intermediários como ácidos orgânicos (Bianchini Jr et al. 2014).

O principal produto final da decomposição aeróbia é o CO_2 que, em ambientes aquáticos, irá formar ácido carbônico e contribuir para a diminuição do pH. Contudo, nas incubações sob condição aeróbia (exceto *S. molesta*) ocorreram maiores valores de pH (Figura 3). Os maiores valores de pH sob condição aeróbia podem estar relacionados ao consumo (químico e biológico) de íons HCO_3^- ou ao fato da maior formação de ácidos orgânicos na condição anaeróbia (Bianchini Jr et al. 2014). Outros fatores que também podem estar relacionados às variações nos valores de pH são: a produção de SH, que causam efeito tampão (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a), outras oxidações biológicas (e.g., nitrificação, oxidação do sulfeto, tiosulfato, enxofre molecular), dissociação de ácidos (orgânicos e inorgânicos), hidrólise de cátions e processos de troca iônica (DICKSON, 1980; LENHART; STEINBERG, 1984). Por sua vez, a respiração anaeróbia do nitrato (amonificação e desnitrificação) e do sulfato favorecem o aumento do pH.

Nos primeiros estágios da decomposição, a oxidação e dissolução das frações protoplasmáticas e compostos solúveis são os principais fatores responsáveis pela perda de massa (BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO, 2011). Nesse estágio, o detrito pode perder cerca de 20% de sua massa inicial (STRIPARI; HENRY, 2002). Essa liberação acarreta normalmente valores elevados de condutividade elétrica da água desde os primeiros dias de incubação (GIMENES et al., 2012). Os principais nutrientes liberados são K, Na, Mg, P e N (PARK; CHO, 2003). Todas incubações apresentaram valores mais elevados de condutividade elétrica em condição anaeróbia, provavelmente devido a formação de compostos intermediários (Figura 4).

Devido à composição típica dos detritos de plantas (i.e. grande proporção de compostos refratários), em termos de longo prazo (meses e anos), a degradação da fração refratária é predominante. Nessa perspectiva, ocorreram maiores perdas de massa para todas as espécies em condição aeróbia (Tabela 2 e Figura 5) (DAVIS; MASTEN, 2008; BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO, 2011; BIANCHINI JR et al., 2014).

Alguns estudos verificaram velocidades semelhantes na perda de massa de detritos sob condições aeróbias e anaeróbias (HANSEN; BLACKBURN, 1991; KRISTENSEN; AHMED; DEVOL, 1995; MCKEW et al., 2013). Contudo, para as quatro espécies de macrófitas selecionadas, as perdas de massa das frações particuladas (COPLS e COPR) foram mais rápidas na presença de oxigênio (Figura 6). A perda de massa de COPLS foi pelo menos 1,63 vezes maior em condição aeróbia e a mineralização de COPR chegou a ser até oito vezes maiores nessa condição (Tabela 2).

As maiores perdas de massa em condição aeróbia devem estar relacionadas com o fato de que bactérias anaeróbias possuem limitações para hidrolisar moléculas com estruturas complexas e compostos orgânicos aromáticos (KRISTENSEN et al., 1995), como lignina e SH. Contudo, comunidades microbianas que realizam degradação

anaeróbia podem apresentar potencial para degradação de compostos insolúveis e/ou refratários remanescentes da decomposição aeróbia. Tal fato sugere que essas comunidades podem ser compostas por organismos oportunistas com capacidades hidrolíticas, fermentativas, metanogênicas e de redução do sulfato (MCKEW et al., 2013), complementando a degradação realizada por comunidades aeróbias.

Apesar das maiores perdas de massa de COPLS terem ocorrido em condição aeróbia, na decomposição das quatro espécies ocorreu maior formação de COD na ausência de oxigênio (Tabela 2). Isso é devido aos ambientes aeróbios favorecerem a mineralização do COPLS resultando em menos COD. A proporção de COPLS no detrito depende essencialmente da composição da planta; mas em alguns casos pode ser influenciada por fatores externos como temperatura e abrasão. Tais variações podem decorrer dos procedimentos experimentais adotados (BIANCHINI JR et al., 2014). No presente estudo é possível que a aeração possa ter ocasionado valores maiores de COPLS devido à agitação das incubações (i.e. borbulhamento).

Ao contrário do verificado nas perdas de massa das frações particuladas, os decréscimos de COD não apresentaram dependência com a disponibilidade de oxigênio. Nas incubações com *E. azurea* e *S. molesta* ocorreram mineralizações nos dois tratamentos. Nas incubações com *E. najas* a mineralização do COD só ocorreu na presença de oxigênio e na decomposição de *O. cubense* houve mineralização do COD só em anaerobiose (Tabela 2). É esperado que ocorra mineralização da fração dissolvida nos dois tratamentos, devido ao seu consumo pelas bactérias (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2002). Até SH podem ser consumidos ou estimular o crescimento bacteriano (DONDESKI; BURKOWSKA, 2000; KALANTARY; BADKOUBI, 2006). Contudo, a persistência do COD pode ser devido à presença de material particulado e competição com a humificação (BIANCHINI JR et al., 2014).

A proporção de SH no COD foi semelhante entre os tratamentos ou maior em condições aeróbias principalmente devido à maior produção de AH nessa condição (Tabela 3 e Figura 7). O ambiente aeróbio favoreceu maior mineralização do COPR e maior formação de AH no COD para as quatro espécies de macrófitas aquáticas. Por outro lado, a condição anaeróbia favoreceu a persistência do COD na forma de AF e fração não-húmica (Tabela 3). Apesar do registro de que a humificação seria favorecida em ambientes redutores, como os anaeróbios, e a mineralização e humificação serem processos concorrentes (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2009; OLIVEIRA et al., 2009), o ambiente aeróbio favoreceu tanto a mineralização quanto a humificação. A decomposição aeróbia inclui normalmente metabolismo mais acelerado e, por consequência, é mais rápida, processando moléculas mais refratárias (i.e. celulose e lignina) que seriam precursoras de AH e acelerando a formação dessas substâncias.

Tem sido verificado que AF apresenta mineralização mais rápida que AH tanto em altas quanto em baixas concentrações de oxigênio (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2008a). Do ponto de vista estrutural, AF é mais acessível ao metabolismo heterotrófico (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004b) e pode ser um precursor de AH e resultado da degradação de AH (STEVENSON, 1995). Contudo, somente em duas incubações ocorreram mineralizações dos AF (*E. najas* e *S. molesta* em condição anaeróbia; Tabela 3). Os coeficientes de mineralização das SH dissolvidas foram menores que os coeficientes de perda de massa dos COPR dos detritos das respectivas macrófitas, demonstrando a recalcitrância dessas compostos húmicos (Tabela 2 e Tabela 3). Além disso, em um estudo realizado na Lagoa do Infernã, na mesma região da Lagoa do Óleo, os coeficientes de mineralização dos AH e AF formadas de *O. cubense* foram maiores em baixas concentrações de OD. Os autores

atribuíram isso às adaptações dos microrganismos aos ambientes anaeróbios (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2008a).

Em estudo similar, nas mineralizações de AF e AH formados da decomposição de *O. cubense* foram registrados os seguintes valores: 0,084 dia⁻¹ e 0,029 dia⁻¹, respectivamente (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004b). Esses coeficientes foram maiores do que os encontrados no presente estudo (Tabela 3). Contudo, as incubações foram preparadas somente com SH como fonte de carbono. A presença dos detritos de macrófitas aquáticas, nas incubações realizadas no presente estudo, pode ter representado uma fonte alternativa de matéria orgânica e pode explicar a baixa da mineralização das SH nas duas condições experimentais.

A disponibilidade de oxigênio foi determinante para a diferenciação dos valores dos coeficientes de mineralização e humificação e dos produtos finais, principalmente devido à formação de AH. Contudo, as espécies de macrófitas aquáticas (i.e. qualidade do detrito) também foram significativas para as rotas de mineralização e humificação. Características como o teor inicial de carbono no detrito, proporção da fração COPR, coeficiente de mineralização do COPLS e proporção de AH no COD se relacionaram positivamente. Os detritos de *O. cubense* foram os mais associados à essas características, além de apresentarem baixa mineralização e elevada proporção de SH no COD em relação aos das demais espécies (Figura 9). A qualidade do detrito é um importante fator para determinação dos coeficientes de perda de massa, podendo ser mais importante que as condições ambientais (LI, X. et al., 2012).

As incubações com as plantas com maiores teores de COPLS portaram conseqüentemente, maiores concentrações de COD que resultaram em valores mais elevados de pH e de condutividade elétrica. Em adição, se relacionaram positivamente com maiores coeficientes de mineralização do COPR, indicando menor recalcitrância.

Os detritos de *E. najas* foram relacionados mais com essas características do que as demais espécies (Figura 9). A menor proporção de COPR e elevados coeficientes de mineralização de *E. najas* já foram indicados em trabalho anterior (GIMENES; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI, 2013).

Os teores de carbono, COPLS e COPR, a menor degradação do detrito e o alto teor húmico do COD nas incubações com *O. cubense* provavelmente estiveram relacionados com os teores altos de lignina e celulose, em contraste principalmente com *E. azurea* e *E. najas*. A fração de parede celular é um importante indicador de teor de lignina e celulose e *O. cubense* apresenta maior quantidade dessa fração em relação à *E. azureae* e *E. najas* (81%, 66% e 61%, respectivamente; (BIANCHINI JR. et al., 2010).

O. cubense e *S. molesta* foram os recursos mais refratários, apresentaram menores teores de COPLS quando comparado com *E. azurea* e *E. najas* (Tabela 2). Uma característica que pode ser determinante para essa constatação é o elevado teor de lignina apresentado nos recursos recalcitrantes (*E. azurea* = 13%; *E. najas* = 7%; *O. cubense* = 52%; *S. molesta* = 42%; (CUNHA; BIANCHINI JR., 1998; BIANCHINI JR.; ANTONIO, 2003; NUNES; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2011; SCIESSERE; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2011; GIMENES et al., 2013), acarretando quantidades menores de mineralização dos detritos e teores maiores de SH na matéria orgânica dissolvida, uma vez que a lignina é um precursor conhecido das SH (THURMAN, 1985; STEVENSON, 1995).

Foi verificada relação positiva entre os coeficientes de mineralização de COD (k3) e do AH (k5). Essas duas variáveis (k3 e k5) se relacionaram negativamente com a proporção de SH do COD (Figura 9). Esse evento demonstra que a maior mineralização do COD esteve relacionada com a menor formação de SH dissolvidas, explicando os

elevados coeficientes de mineralização do COD nas incubações com *E. azurea* nas duas condições experimentais (Figura 8).

As rotas da humificação ainda não são completamente conhecidas e as transformações entre AF e AH dificultam a construção de modelos cinéticos com maior acurácia; e.g. os baixos coeficientes de mineralização de AF podem ser mascarados devido ao rearranjo do AH formando AF. Contudo, o presente modelo (equações 1-10) permite prever as cargas de SH formadas dos lixiviados de macrófitas aquáticas. Para as espécies estudadas, de 2,2 a 14,8% dos detritos podem ser convertidos em COD e de 8,4 a 80,9% dessa fração dissolvida podem ser convertidas em SH.

A matéria orgânica dissolvida é de grande importância para a cadeia trófica, servindo como fonte carbono aos microrganismos. A quantidade de energia que flui por meio da alça microbiana (*microbial loop*) pode, inclusive, exceder a da cadeia trófica tradicional, subsidiada pela produção primária (WETZEL, 1995; GIORGIO, DEL; COLE; CIMBLERIS, 1997). Os coeficientes de mineralização baixos indicam que uma grande porção do COD e, conseqüentemente, das SH aquáticas tendem ao acúmulo, principalmente na ausência de fósforo (FARJALLA; FARIA; ESTEVES, 2002). Porém, a despeito disso, as SH dissolvidas podem ser utilizadas para o crescimento microbiano (BANO; MORAN; HODSON, 1997). Em adição, eventos associados a degradação das SH como a fotólise, aumentam a disponibilidade de carbono e, conseqüentemente, incorporação de COD pelos microrganismos (QUALLS; RICHARDSON, 2003; ANESIO et al., 2005; AMADO et al., 2006). As SH podem ser utilizadas como receptoras e doadoras de elétrons durante a ciclagem biogeoquímica e estimular o crescimento microbiano (KALANTARY; BADKOUBI, 2006; KLÜPFEL et al., 2014).

A Lagoa do Óleo apresenta regime de inundação unimodal (inundação potencial uma vez ao ano), geralmente entre dezembro e fevereiro (PIRES; SANTOS; PIRES,

2000). Entretanto, durante as coletas para esse estudo (2011 e 2012) foi verificado que as inundações do rio Mogi-Guaçu não alcançaram a Lagoa do Óleo, isolando-a da troca de água superficial e seus componentes com o rio. Esse fator aumenta a importância da ciclagem do carbono autóctone, em que a senescência das macrófitas podem ser a principal fonte de nutrientes e de matéria orgânica para o ambiente. A ausência de inundação regular favorece, ainda, os aumentos das concentrações de compostos orgânicos refratários (i.e. substâncias húmicas) e também influencia outras variáveis como transparência, estado trófico, concentração de OD, condutividade elétrica, pH.

As perdas de massa das SH dissolvidas reduzem as concentrações de OD. Além disso, as SH diminuem a transparência (*brownification*) e, conseqüentemente, interferem na fotossíntese (KÖHLER et al., 2013). Nesse contexto, a Lagoa do Óleo está, atualmente, sendo coberta por *O. cubense*, possivelmente convertendo o ambiente aquático em ambiente encharcado, alterando a composição predominante do COD e as rotas de mineralização do carbono orgânico (HE; RUAN, 2014). Tais eventos podem diminuir as entradas atmosféricas de oxigênio, diminuindo as concentrações de OD e, conseqüentemente, causarem mudanças nas rotas da mineralização do carbono. Os experimentos elaborados mostraram que os ambientes aeróbios favorecem a produção de AH enquanto que os anaeróbios favorecem a persistência de AF e compostos não-húmicos no COD (Figura 7 e 8). Os resultados também sugerem que, na Lagoa do Óleo, os AF sejam mais difíceis de mineralizar e de serem consumidos pelos microrganismos que os AH, e, portanto, a prevalência do AF pode modificar a cadeia trófica subsidiada da degradação do COD.

6.2 Variação molecular de substâncias húmicas formadas da lixiviação de macrófitas aquáticas (Experimento 1)

Os compostos húmicos dissolvidos formados da decomposição de *Eichhornia azurea*, *Egeria najas*, *Oxycaryum cubense* e *Salvinia molesta*, em geral, apresentaram características semelhantes. A presença de oxigênio também não promoveu mudanças qualitativas acentuadas nos COD da decomposição das macrófitas.

Na determinação da cinética de degradação de macrófitas aquáticas e formação de SH (Experimento 1) ficou evidenciado que os detritos de *O. cubense* e *S. molesta* foram mais recalcitrantes, por apresentarem menor porção lábil/solúvel e, conseqüentemente, potencializarem a menor formação COD que os detritos de *E. azurea* e *E. najas*. Os detritos mais refratários geraram maior proporção de SH dissolvidas e, por esse motivo, ocorreu menor mineralização do COD (Tabela 2 e Tabela 3).

Ainda com referência a cinética de degradação de macrófitas e formação de SH (Experimento 1) também foi verificado que a condição aeróbia favoreceu tanto a decomposição das frações particuladas quanto a formação de AH dissolvido. Ficou demonstrado que as SH dissolvidas representam uma pequena fração do detrito inicial; porém, devido à sua recalcitrância, acumulam-se no COD, aumentando no decorrer do tempo a concentração de SH na coluna d'água. Em alguns casos a mineralização desses compostos não ocorreu no período de experimental (120 dias); Tabela 3.

A despeito de ter influenciado os coeficientes de perda de massa das diferentes frações dos detritos, a ocorrência de oxigênio não gerou diferença no que se refere à relação C/N da fração dissolvida dos detritos das quatro macrófitas aquáticas. A qualidade do detrito foi o fator determinante para essa variável, em que as incubações com *E. azurea* e *E. najas* apresentaram valores maiores da C/N que as com *O. cubense* e

S. molesta. Esse resultado é coerente, uma vez que, os valores maiores de C/N foram verificados em detritos com conteúdo maiores da fração lábil/solúvel (Figura 10), sendo esperado que em espécies emergentes como *O. cubense*, ocorram menores valores de C/N no material dissolvido do que as espécies flutuantes ou submersas, como *E. najas*, (submersas = 21,2-30,5; emergentes = 13.0–22.4; QU et al., 2013).

A mineralização anaeróbia promove acúmulo de compostos intermediários, uma vez que processos fermentativos degradam parcialmente moléculas orgânicas (BIANCHINI JR et al., 2014). Em adição, as bactérias anaeróbias possuem limitações para hidrolisar moléculas com estruturas complexas e compostos orgânicos aromáticos (KRISTENSEN et al., 1995). Esses fatores corroboram os resultados das proporções de E4/E6 do COD, nos quais foi verificado o predomínio de compostos dissolvidos com massa molecular maior (menor razão E4/E6) nas incubações anaeróbias dos detritos de *E. azurea* e *O. cubense* e durante os dias finais de incubação aeróbia, dos detritos de *E. najas* e *S. molesta* (Figura 11). Contudo, as análises das razões E4/E6 e E2/E4 dos AH e AF dissolvidos foram semelhantes entre si, independentemente do tipo de detrito ou da disponibilidade de oxigênio (Figura 12 e Tabela 4). Tais semelhanças indicam que as composições das SH dos diferentes tipos de macrófitas apresentaram massa molecular e teor de compostos derivados de lignina semelhantes no decorrer do período de incubação.

Um estudo que tratou da degradação da matéria orgânica em compostagem verificou, no decorrer do tempo, diminuições nos valores das razões E4/E6 e E2/E4 durante a oxigenação, sendo atribuído à degradação da lignina e formação de porfirinas (BUDZIAK et al., 2004). Dessa forma, a relativa constância das razões E4/E6 e E2/E4 são evidências de que as SH dissolvidas geradas das macrófitas apresentaram pequena degradação no período de estudo, indicando que a pequena perda de massa ocorrida

nesse período não influenciou a massa molecular e os teores de compostos derivados de lignina.

As SH dissolvidas apresentaram valores altos de tempo de meia-vida (média = 1038,8 dias), sendo que em diversos casos não foi verificado decaimento dessas frações (Tabela 3), corroborando a pequena variação qualitativa entre os tratamentos, principalmente para os AF. Em um estudo que tratou da decomposição de SH por fungos foi relatada a descolorização das amostras e consequente diminuição da razão E4/E6, sendo que as menores mudanças ocorreram em incubações com AF (GRINHUT; HADAR; CHEN, 2007).

Apesar da diferença de concentração das amostras de COD e das SH quando foram realizadas as leituras do espectro na região UV-VIS verificou-se que as SH apresentaram valores bem menores da razão E4/E6, indicando teor elevado de condensações aromáticas e maior massa molecular desses compostos (SENESI et al., 2007).

Os principais grupos moleculares dos AF e AH dissolvidos foram semelhantes independentemente da espécie e condição (Figura 13 e 14). Quanto aos AF, a principal variação ocorrida foi a degradação de compostos derivados de polissacarídeos nas incubações aeróbias. Nas incubações que continham detritos particulados das macrófitas não foi registrado um padrão quanto à mineralização das SH (Tabela 3); contudo, conforme verificado no Experimento 2, ficou evidente que quando as SH são única fonte de matéria orgânica para os microrganismos a condição aeróbia favorece sua mineralização. Dessa forma, as variações das bandas relacionadas aos compostos derivados de polissacarídeos em condição aeróbia representa que em algum nível as SH estão sendo processadas, mesmo que qualitativamente. Como polissacarídeos são compostos de conteúdo energético relevante, é esperado que essa fração fosse

metabolizada pelos microrganismos (FIALHO et al., 2010; CHEN; ZHOU; XIAO, 2010).

E. najas apresentou elevada fração lábil/solúvel e elevados coeficientes de perda de massa (Tabela 2). Essas características refletiram-se nos AF formados, que apresentaram menor refratabilidade e demonstraram teor maior de compostos alifáticos, enquanto que o oposto foi verificado para *S. molesta* (Figura 13). Nas amostras de AF formados em condição anaeróbia ocorreu tendência de aumento da banda relacionada a ligações O-H fenólico ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$), nas incubações com *E. azurea*, *O. cubense* e *S. molesta*. Esses registros indicam o aumento dos teores de compostos aromáticos nos AF formado dessas plantas e evidenciam a característica mais alifática dos AF formados a partir da degradação de *E. najas* (Figura 13).

Nos espectros de AH dissolvidos da decomposição de *E. azurea* foram verificados aumentos das proporções de derivados de polissacarídeos (Figura 14). Tal fato pode estar relacionado a decomposição da celulose a partir do detrito particulado e de mono, oligo e polissacarídeos (CHEN et al., 2010). Conforme demonstrado pelo decaimento das SH nos Experimentos 1 e 2, os AH, em média, mineralizaram mais do que os AF. Outros autores também constataram que os AH foram mais susceptíveis à degradação do que os AF (GRAMSS; ZIEGENHAGEN; SORGE, 1999; GRINHUT et al., 2007). No entanto, a perda de massa dos AH aparenta não acarretar modificações estruturais de seus grupos moleculares, conforme sugerem os resultados (Figura 14).

Assim como verificado nas análises com AF, os AH dissolvidos formados da decomposição de *E. najas* apresentaram características menos refratárias e menor conteúdo aromático. Na condição aeróbia ocorreu diminuição da banda $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ indicando perda de compostos mais alifáticos (FIALHO et al., 2010). Assim como AF,

os AH dissolvidos dos detritos de *S. molesta* apresentaram características mais refratárias.

6.3 Cinética e variações qualitativas dos compostos húmicos lixiviados de *Oxycaryum cubense* (Experimento 2)

A presença de oxigênio constituiu-se em um fator determinante para a cinética de perda de massa das SH. O principal produto final da decomposição aeróbia é CO₂ que quando dissolvido na água leva à formação de ácido carbônico e, conseqüentemente, causa decréscimo do pH. No entanto, assim como observado em incubações contendo detritos de *O. cubense* (Experimento 1), na condição aeróbia foram verificados valores mais elevados de pH. Isso pode estar relacionado à respiração do nitrato e sulfato sob condição anaeróbia e efeito tampão das SH (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a). Além disso, o consumo de íons HCO₃⁻ pode estar relacionado com o aumento nos valores de pH (BIANCHINI JR et al., 2014).

As incubações aeróbias contendo AF e AH dissolvidos, formados em meio anaeróbio, apresentaram valores maiores de condutividade elétrica. Porém, quando as SH foram formadas em condição aeróbia não foi verificada diferença de acordo com a disponibilidade de oxigênio. Provavelmente, essa similaridade ocorreu porque a durante a formação das SH em condição aeróbia (Experimento 1) ocorreu maior processamento da matéria orgânica, da mesma maneira como ocorreu para as SH dissolvidas (Figs. 13 e 14). Esse processamento pode ter gerado maior dissolução de íons e maior assimilação biológica que contribuiriam com menor quantidade de íons remanescentes nas SH (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a). As SH formadas em condição anaeróbia mantiveram esses íons que foram se solubilizar somente nas incubações aeróbias.

A condição aeróbia favoreceu a perda de massa de todas as SH dissolvidas (Figura 15). Esse evento contraria o resultado de um trabalho realizado com amostras de uma lagoa na mesma região da Lagoa do Óleo, em que a adaptação à condição anaeróbia foi a principal causa da maior degradação das SH nesses ambientes (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a). Porém, a maior perda de massa das SH na presença de oxigênio está de acordo com vários estudos que registraram que o ambiente aeróbio favorece a degradação de compostos orgânicos em ecossistemas aquáticos (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2004a; DAVIS; MASTEN, 2008; BIANCHINI JR; CUNHA-SANTINO, 2011; BIANCHINI JR et al., 2014).

A disponibilidade de oxigênio, em geral não, influenciou as proporções iniciais das diferentes frações (SH_r, SH_H e SH_p) nos FA, demonstrando que essas frações são determinadas pela composição do detrito. Contudo, os coeficientes cinéticos de perda de massa de todas as frações foram influenciados pela disponibilidade de oxigênio (Figura 16 e 17).

As frações reativas apresentaram coeficientes de perda de massa maiores em anaerobiose; porém, valores elevados de perda de massa da SH_r (e.g. $k_{SHr} > 1 \text{ dia}^{-1}$) indicam que esse evento ocorra em questão de horas ou nos dias iniciais. Dessa forma, a longo prazo (e.g. 90 dias), essa diferença é menos relevante. Apesar de serem considerados mais refratários (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2002), os AH aquáticos apresentaram maior fração reativa do que os AF (Figura 16 e 17). Esse fato é determinante para possível consideração de que os AH sejam precursores de AF. Contudo, como os AF geraram pouco AH é possível afirmar que a principal fonte para formação dos AH aquáticos seria o material orgânico proveniente da senescência de plantas e microrganismos.

As frações refratárias e os respectivos produtos das SH iniciais apresentaram maior perda de massa em meio aeróbio. Os coeficientes de mineralização das frações SHR e SHp dos AF foram até 12,6 vezes superiores na presença de oxigênio e ainda, a fração refratária de OAE-AF não apresentou perda de massa em anaerobiose (Figura 16). Os coeficiente de mineralização dessas frações nos experimentos iniciados com AH foram até 7,4 vezes maiores em aerobiose. Os AF produzidos a partir dos AH não apresentaram decaimento sob condição anaeróbia, indicando mais uma vez a refratabilidade desses compostos. Assim, em ambientes aquáticos anaeróbios, como as regiões mais profundas, provavelmente ocorram acúmulos das SH dissolvidas na forma de AF.

No experimento com os detritos de *Oxycaryum cubense* foi verificado que condição anaeróbia determinou maior mineralização do COD. Em condição aeróbia o COD não foi mineralizado, sendo favorecida a produção de SH que representou 75,5% do COD (AH = 42,1% e AF = 33,4%). Não foi verificada mineralização das SH independentemente da disponibilidade de oxigênio (Experimento 1).

Nas incubações com os detritos de *O. cubense* (Experimento 1), provavelmente o detrito vegetal constituiu-se numa fonte de carbono mais acessível aos microrganismos, por isso não foi verificada mineralização das SH dissolvidas mesmo sob condição aeróbia. Porém, conforme demonstrado no presente estudo (Experimento 2), as SH aquáticas podem ser utilizados no metabolismo microbiano apesar de sua evidente refratabilidade.

Somente em condição aeróbia ficou evidenciada relação entre o crescimento bacteriano e a perda de massa das SH. Nesse ambiente as SH são degradadas por oxidação (DONDESKI; BURKOWSKA, 2000). Em condição anaeróbia, provavelmente a única forma acessível de fonte de energia para os microrganismos

foram os nutrientes dissolvidos provenientes da água de incubação e os nutrientes liberados durante a mineralização da fração reativa das SH, que representou em média somente 12,1% do detrito inicial. Por isso, é possível notar um pequeno aumento da comunidade microbiana nos primeiros dias de incubação (Figura 18).

As bactérias anaeróbias possuem limitações para hidrolisar moléculas com estruturas complexas e compostos orgânicos aromáticos (KRISTENSEN et al., 1995). Porém, são também reconhecidas como organismos oportunistas com capacidades hidrolíticas, fermentativas, metanogênicas e de redução do sulfato (MCKEW et al., 2013). Dessa forma, apresentariam potencial para degradação dos remanescentes da degradação aeróbia. Entretanto, nesse estudo verificou-se que a degradação anaeróbia foi mais rápida quando as SH foram originadas também dessa condição (Figura 16 17).

Nas condições naturais, outros fatores, tais como a fotólise, podem favorecer a acessibilidade das SH aos microrganismos (QUALLS; RICHARDSON, 2003; ANESIO et al., 2005; AMADO et al., 2006). Porém, como nas regiões mais profundas normalmente ocorre menor luminosidade e concentrações mais baixas de OD, nesses locais pode prevalecer o acúmulo de SH dissolvidas. Além disso, as SH podem ser utilizadas como receptoras e doadoras de elétrons durante a ciclagem biogeoquímica, dessa forma estimulando o crescimento microbiano (KALANTARY; BADKOUBI, 2006; KLÜPFEL et al., 2014).

A disponibilidade de oxigênio não se constituiu em fator determinante para o tamanho molecular das SH (Figura 19). Os compostos húmicos apresentaram valores da razão E4/E6 menores do que cinco, indicando que sejam moléculas com elevado grau de aromaticidade e com massa molecular elevada (CHEN et al., 1977; SENESI et al., 2003). Esse registro corrobora a recalcitrância verificada nessas moléculas. Porém, foram verificados

aumentos dos valores de E4/E6, indicando diminuição da massa molecular no decorrer do tempo. Esse resultado de certa forma não correspondeu as expectativas, pois era esperado diminuição de E4/E6 devido ao aumento do teor de moléculas mais aromáticas (AMON; BENNER, 1994; CHEN et al., 2010). Contudo, ocorreu um aumento dos valores de E4/E6, demonstrando que a degradação das SH gerou moléculas mais alifáticas e de menor massa molecular.

No Experimento 1, nas incubações que continham detritos de *O. cubense*, as SH dissolvidas apresentaram valores maiores do que cinco para a proporção E4/E6. Esse registro pode ter relação com a presença dos detritos particulados e a pouca degradação das SH dissolvidas. No Experimento 2, no qual somente as SH foram empregadas como fonte de carbono aos microrganismos, foi verificado que as SH apresentaram maior massa molecular. Entretanto, no decorrer da incubação ocorreu uma tendência de diminuição da massa molecular das SH, exceto na incubação aeróbia contendo AH, na qual não foi determinada uma tendência.

A condição aeróbia promoveu aumentos dos valores das razões E2/E4 no decorrer do experimento, indicando aumentos dos teores de compostos semelhantes aos derivados de lignina (e.g. ácido ferúlico e ácido protocatecuico) nas SH. Isso se deve ao fato de frações mais acessíveis serem degradadas. Como a mineralização das SH foi menor em ambientes anaeróbios esse aumento de teor de compostos semelhantes à lignina não ocorreu (Figura 20). Nas incubações contendo detritos particulados de *O. cubense* (Experimento 1) todas as condições apresentaram valores acima de quatro para proporção E2/E4, indicando alto teor de compostos do tipo da lignina nas SH dissolvidas na presença dos detritos vegetais. O aumento de teor de “lignina” no decorrer do tempo concorda com as proporções E4/E6 e SUVA₂₅₄ em que foi verificado aumento do teor de aromaticidade, massa molecular e humificação (Figura 21).

O modelo cinético utilizado não prevê que ocorra transformação da fração refratária (SHR) e do produto (SHp), essas transformações só ocorreriam a partir da fração reativa (SHr). Por esse motivo, não foi possível mensurar alguma transformação entre AF e AH a partir dessas duas frações. Contudo, as transformações qualitativas dessas frações provavelmente ocorreram, causando aumento do erro do modelo e escondendo os reais coeficientes de perda de massa de cada fração, uma vez que a fração refratária poderia estar formando o produto e vice-versa. Porém, a mineralização total das SH iniciais não é influenciada pela transformação qualitativa, assim o modelo apresenta uma descrição eficiente quanto aos potenciais de transformação e, principalmente, quanto à mineralização do detrito do como um todo.

Estudos cinéticos demonstram que a qualidade do detrito é fundamental na determinação dos coeficientes de perda de massa (LI, XIA et al., 2012), como registrado no Experimento 1. Contudo, no presente experimento, os coeficientes cinéticos de perda de massa não apresentaram relação com a qualidade do recurso (i.e., AH e AF). Os coeficientes de perda de massa dos AF e AH foram relacionados com a presença de oxigênio (Figura 22).

Os ambientes aeróbios favoreceram a mineralização dos compostos húmicos e sua assimilação pelos microrganismos e foram inversamente proporcionais às razões E4/E6 e SUVA₂₅₄, em que compostos mais aromáticos e humificados foram menos degradados (Figura 22). A relação de maior mineralização para compostos com menor massa molecular se deve a uma tendência de aumento da razão E4/E6 em condição aeróbia, ou seja, no decorrer do tempo ocorreu uma tendência de diminuição da massa molecular das SH, principalmente nos tratamentos aeróbios (Figura 12). Contudo, compostos orgânicos dissolvidos de baixa massa molecular podem apresentar maior resistência à degradação bacteriana (AMON; BENNER, 1994); dessa forma, essas

frações com massa molecular menor foram porções mais resistentes à degradação e devido a isso aumentaram os teores nos compostos remanescentes.

Mesmo tendo os AF e AH apresentado diferenças quanto às proporções das respectivas frações (SHr, SHR e SHp) (Figura 16 e Figura 17), as análises qualitativas demonstraram que esses compostos apresentaram variações semelhantes no decorrer da decomposição, em que ocorreu aumento dos teores de porções mais refratárias (compostos aromáticos e de maior massa molecular).

7. CONCLUSÕES

Perda de massa de macrófitas aquáticas e formação de substâncias húmicas

(Experimento 1)

Apesar da mineralização e a humificação serem processos concorrentes, os ambientes aeróbios favoreceram tanto a perda de massa dos detritos particulados das espécies de macrófitas aquáticas quanto a formação de substâncias húmicas dissolvidas. As incubações em condição aeróbia formaram 3,6 vezes mais AH do que as incubações anaeróbias, enquanto em anaerobiose houve maior formação de AF (1,84 vezes). As SH dissolvidas apresentaram baixos coeficientes de mineralização. Possivelmente esse fato seja devido à presença dos detritos particulados das macrófitas aquáticas, que constituíram fonte alternativa de recursos para os microrganismos. Na maioria dos casos, a mineralização das SH não ocorreu, implicando no aumento da concentração de AH e AF na coluna d'água da Lagoa do Óleo. A análise de componentes principais agrupou os detritos das espécies ao invés dos tratamentos (meio aeróbio e meio anaeróbio), demonstrando que a qualidade do detrito é fundamental para determinar as cinéticas de mineralização e formação dos compostos húmicos. Detritos com menor conteúdo de carbono apresentaram maior conteúdo lábil/solúvel e formaram mais carbono orgânico dissolvido, sendo caracterizados como detritos menos refratários (e.g. *E. najas*). Detritos mais refratários (e.g. *O. cubense* e *S. molesta*) apresentaram maiores teores de SH no COD.

Varição molecular de substâncias húmicas formadas da lixiviação de macrófitas aquáticas (Experimento 1)

As substâncias húmicas formadas da decomposição de macrófitas aquáticas apresentaram variações qualitativas sutis referentes à espécie de planta e disponibilidade de oxigênio. A decomposição em condição anaeróbia resultou principalmente em carbono orgânico dissolvido com massa molecular maior, devido, provavelmente, à formação de compostos intermediários. Em condição aeróbia ocorreu processamento de compostos derivados de polissacarídeos nas substâncias húmicas, indicando que ocorreu variação qualitativa das SH mesmo quando não ocorreu perda de massa. Os compostos húmicos formados da decomposição de *E. najas* se relacionaram a características menos recalcitrantes, como maior teor de cadeias alifáticas. Plantas com características que indicam maior refratabilidade, como *S. molesta*, apresentaram menores valores para razão C/N da fração dissolvida e seus compostos húmicos se relacionaram ao maior teor de cadeias aromáticas.

Cinética e variações qualitativas dos compostos húmicos lixiviados de *Oxycaryum cubense* (Experimento 2)

Nas incubações contendo somente as substâncias húmicas dissolvidas (ácidos fúlvicos e húmicos) formadas da decomposição de *Oxycaryum cubense*, a condição aeróbia também favoreceu a perda de massa das SH. Inclusive, somente na presença de oxigênio as substâncias húmicas foram acessíveis para a assimilação da comunidade microbiana. Ao contrário do preconizado para substâncias húmicas em geral, os ácidos húmicos dissolvidos apresentaram maior proporção de uma fração reativa e, conseqüentemente, produziram maior quantidade de ácidos fúlvicos. Isso permite considera-los como importantes precursores de ácidos fúlvicos. Por sua vez, os ácidos

fúlvicos apresentaram menor fração reativa, indicando que os principais precursores dos ácidos húmicos sejam compostos lignocelulósicos provenientes do detrito vegetal. Os ácidos fúlvicos apresentaram maior proporção de fração refratária do que os ácidos húmicos e na maioria dos casos, apresentaram também maior recalcitrância, principalmente quando foram formados a partir da transformação dos ácidos húmicos, corroborando os resultados encontrados no 1º experimento. A principal variação qualitativa ocorrida foi o aumento de teores de substâncias mais refratárias (e.g. teor de compostos derivados de lignina, aromaticidade e massa molecular) no decorrer do tempo, principalmente sob condição aeróbia, em que as substâncias húmicas apresentaram maior perda de massa.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMADO, A. M.; FARJALLA, V. F.; ESTEVES, F. D. A.; BOZELLI, R. L.; ROLAND, F.; ENRICH-PRAST, A. Complementary pathways of dissolved organic carbon removal pathways in clear-water Amazonian ecosystems: photochemical degradation and bacterial uptake. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 56, n. 1, p. 8–17, Apr. 2006.
- AMON, R. M. W.; BENNER, R. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. **Nature**, v. 369, n. 6481, p. 549–552, 1994.
- ANESIO, A. M.; GRANÉLI, W.; AIKEN, G. R.; KIEBER, D. J.; MOPPER, K. Effect of humic substance photodegradation on bacterial growth and respiration in lake water. **Applied and environmental microbiology**, v. 71, n. 10, p. 6267–75, Oct. 2005.
- ANESIO, A. M.; HOLLAS, C.; GRANÉLI, W.; LAYBOURN-PARRY, J.; GRANE, W. Influence of humic substances on bacterial and viral dynamics in freshwaters. **Applied Environmental Microbiology**, v. 70, n. 8, p. 4848–4854, 2004.
- AZEVEDO, J. C. R. DE; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos - MS. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1324–1329, 2008.
- BANO, N.; MORAN, M. A.; HODSON, R. E. Bacterial utilization of dissolved humic substances from a freshwater swamp. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 12, n. 3, p. 233–238, 1997.
- BANO, N.; MORAN, M.; HODSON, R. Photochemical formation of labile organic matter from two components of dissolved organic carbon in a freshwater wetland. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 16, p. 95–102, 1998.
- BEKBOLET, M.; UYGUNER, C. S.; SELCUK, H.; RIZZO, L.; NIKOLAOU, A. D.; MERICİ, S.; BELGIORNO, V. Application of oxidative removal of NOM to drinking water and formation of disinfection by-products. **Desalination**, v. 176, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 155–166, 2005.
- BENNER, R.; MORAN, M. A.; HODSON, R. E. Biogeochemical cycling of lignocellulosic carbon in marine and freshwater ecosystems: Relative contributions of procaryotes and eucaryotes. **Limnol. Oceanogr.**, v. 31, n. 1, p. 89–100, 1986.
- BERG, B.; LASKOWSKI, R. Methods in Studies of Organic Matter Decay. **Advances in Ecological Research**, v. 38, p. 291–331, 2005.
- BIANCHINI JR, I.; CUNHA-SANTINO, M. B. As rotas de liberação do carbono dos detritos de macrófitas aquáticas. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 01, p. 20–29, Aug. 2008.
- BIANCHINI JR, I.; CUNHA-SANTINO, M. B. Model parameterization for aerobic decomposition of plant resources drowned during man-made lakes formation. **Ecological Modelling**, v. 222, n. 7, p. 1263–1271, 2011.

BIANCHINI JR, I.; CUNHA-SANTINO, M. B. DA; RIBEIRO, J.; PENTEADO, D. Implication of anaerobic and aerobic decomposition of *Eichhornia azurea* (Sw.) Kunth. on the carbon cycling in a subtropical reservoir. **Brazilian Journal of Biology**, v. 74, n. 1, p. 100–110, Feb. 2014.

BIANCHINI JR, I.; CUNHA-SANTINO, M. B.; PANHOTA, R. S. Oxygen uptake from aquatic macrophyte decomposition from Piraju Reservoir (Piraju, SP, Brazil). **Brazilian Journal of Biology**, v. 71, n. 1, p. 27–35, Mar. 2011.

BIANCHINI JR., I.; ANTONIO, R. M. The effect of particle size on the leaching of *Scirpus cubensis* Poepp & Kunth. **Brazilian journal of biology**, v. 63, n. 2, p. 195–205, 2003.

BIANCHINI JR., I.; CUNHA-SANTINO, M. B. DA; ROMEIRO, F.; BITAR, A. L. Emissions of methane and carbon dioxide during anaerobic decomposition of aquatic macrophytes from a tropical lagoon (São Paulo, Brazil). **Acta Limnologica Brasiliensia (Online)**, v. 22, n. 2, p. 157–164, Jun. 2010.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. In: **Química Nova**, 2004, **Anais...**, 2004. p. 399–403.

CHAMBERS, P. A.; LACOUL, P.; MURPHY, K. J.; THOMAZ, S. M. Global diversity of aquatic macrophytes in freshwater. **Hydrobiologia**, v. 595, n. 1, p. 9–26, 2008.

CHEN, H.-L.; ZHOU, J.-M.; XIAO, B.-H. Characterization of dissolved organic matter derived from rice straw at different stages of decay. **Journal of Soils and Sediments**, v. 10, n. 5, p. 915–922, Jul. 2010.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, 1977.

COATES, J. D.; COLE, K. A.; CHAKRABORTY, R.; O'CONNOR, S. M.; ACHENBACH, L. A. Diversity and ubiquity of bacteria capable of utilizing humic substances as electron donors for anaerobic respiration. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 5, p. 2445–2452, 2002.

COLE, J. J.; PRAIRIE, Y. T.; CARACO, N. F.; MCDOWELL, W. H.; TRANVIK, L. J.; STRIEGL, R. G.; DUARTE, C. M.; KORTELAJINEN, P.; DOWNING, J. A.; MIDDELBURG, J. J.; MELACK, J. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. **Ecosystems**, v. 10, n. 1, p. 172–185, May. 2007.

CONTE, P.; SPACCINI, R.; SMEJKALOVÁ, D.; NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. **Chemosphere**, v. 69, n. 7, p. 1032–9, Oct. 2007.

CUNHA, M. B.; BIANCHINI JR., I. Cinéticas de mineralização aeróbica de celulose e lignina durante a degradação de *Cabomba piauhyensis* e *Scirpus cubensis*. **Acta Limnológica Brasiliensia**, v. 10, n. 2, p. 59–69, 1998.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Humic substance mineralization in a tropical oxbow lake (São Paulo , Brazil). **Hydrobiologia**, v. 468, p. 33–43, 2002.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Oxygen consumption during mineralization of organic compounds in water samples from a small sub-tropical reservoir (Brazil). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n. December, p. 723–729, 2003.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Humic substances mineralization : the variation of pH , electrical conductivity and optical density . **Acta Limnol. Bras.**, v. 16, n. 1, p. 63–75, 2004a.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Oxygen uptake during mineralization of humic substances from Infernão Lagoon (São Paulo, Brazil). **Brazilian journal of biology**, v. 64, n. 3B, p. 583–590, 2004b.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Humic substances cycling in a tropical oxbow lagoon (São Paulo, Brazil). **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 2, p. 157–166, Feb. 2008a.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Carbon cycling potential from *Utricularia breviscapa* decomposition in a tropical oxbow lake (São Paulo, Brazil). **Ecological Modelling**, v. 218, n. 3-4, p. 375–382, Nov. 2008b.

CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Humificação e mineralização de macrófitas aquáticas: uma revisão sobre esses processos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 13, n. 4, p. 666–676, 2009.

DAVIS, M. L.; MASTEN, S. J. **Principles of Environmental Engineering and Science**. 2nd editio ed. McGraw-Hill, 2008.

DICKSON, W. Proprieties of acidified waters. . In: DRABLOS, D. (Ed.). **Ecological impact of acid precipitation**. Oslo: SNSF Project, 1980. 75–83 p.

DONDESKI, W.; BURKOWSKA, A. Metabolic activity of heterotrophic bacteria in the presence of humic substances and their fractions. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 9, n. 4, p. 267–271, 2000.

FARJALLA, V. F.; FARIA, B. M.; ESTEVES, F. A. The relationship between DOC and planktonic bacteria in tropical coastal lagoons. **Archiv fur Hydrobiologie**, v. 156, n. 1, p. 97–119, Dec. 2002.

FELLMAN, J. B.; D'AMORE, D. V.; HOOD, E.; BOONE, R. D. Fluorescence characteristics and biodegradability of dissolved organic matter in forest and wetland soils from coastal temperate watersheds in southeast Alaska. **Biogeochemistry**, v. 88, n. 2, p. 169–184, Apr. 2008.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L. DA; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1927–1934, 2010.

FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; TUGNOLI, V.; CIAVATTA, C.; SITTI, L.; GESSA, C. Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance (^1H , ^{13}C , and ^{31}P) Spectroscopy in the Study of Fractions of Peat Humic Acids. **Applied Spectroscopy**, v. 50, n. 9, p. 1165–1174, 1996.

GIMENES, K. Z.; CUNHA-SANTINO, M. B. DA; BIANCHINI, I. Cellulase activity in anaerobic degradation of aquatic macrophytes tissues. **Fundamental and Applied Limnology**, v. 183, n. 1, p. 27–39, Jul. 2013.

GIMENES, K. Z.; LEITE-ROSSI, L. A.; CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR., I.; TRIVINHO-STRIXINO, S. Kinetics of the aerobic decomposition of *Talauma ovata* and *Saccharum officinarum*. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 34, n. 4, p. 419–428, Sep. 2012.

GIORGIO, P. A. DEL; COLE, J. J.; CIMBLERIS, A. Respiration rates in bacteria exceed phytoplankton production in unproductive aquatic systems. **Nature**, v. 385, n. 6612, p. 148–151, Jan. 1997.

GOLTERMAN, H. L. **Physiological limnology: An approach to the physiology of lake ecosystems**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1975.

GRAMSS, G.; ZIEGENHAGEN, D.; SORGE, S. Degradation of soil humic Extract by wood- and soil-associated fungi, bacteria, and commercial enzymes. **Microbial Ecology**, v. 37, n. 2, p. 140–151, Feb. 1999.

GRILLO, R.; CLEMENTE, Z.; OLIVEIRA, J. L. DE; CAMPOS, E. V. R.; CHALUPE, V. C.; JONSSON, C. M.; LIMA, R. DE; SANCHES, G.; NISHISAKA, C. S.; ROSA, A. H.; OEHLKE, K.; GREINER, R.; FRACETO, L. F. Chitosan nanoparticles loaded the herbicide paraquat: The influence of the aquatic humic substances on the colloidal stability and toxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 562–572, Apr. 2015.

GRINHUT, T.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Degradation and transformation of humic substances by saprotrophic fungi: processes and mechanisms. **Fungal Biology Reviews**, v. 21, n. 4, p. 179–189, Nov. 2007.

HANSEN, L. S.; BLACKBURN, T. H. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms. **Marine Ecology Progress Series**, v. 75, p. 283–291, 1991.

HE, D.; RUAN, H. Long term effect of land reclamation from lake on chemical composition of soil organic matter and its mineralization. **PloS one**, v. 9, n. 6, p. e99251, Jan. 2014.

HERTKORN, N.; CLAUS, H.; SCHMITT-KOPPLIN, P.; PERDUE, E. M.; FILIP, Z. Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 20, p. 4334–4345, Oct. 2002.

JENKINSON, D. S. Studies on the decomposition of plant material in soil. The effects of plant cover and soil type on the loss of carbon from ¹⁴C labelled ryegrass decomposing under field conditions. **Journal of Soil Science**, v. 28, n. 3, p. 424–434, Sep. 1977.

KALANTARY, R. R.; BADKOUBI, A. Effect of humic compounds on bacterial growth in bioremediation of pahs. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 3, n. 1, p. 31–38, 2006.

KLÜPFEL, L.; PIEPENBROCK, A.; KAPPLER, A.; SANDER, M. Humic substances as fully regenerable electron acceptors in recurrently anoxic environments. **Nature Geoscience**, v. 7, n. 3, p. 195–200, Feb. 2014.

KÖHLER, S. J.; KOTHAWALA, D.; FUTTER, M. N.; LIUNGMAN, O.; TRANVIK, L. In-lake processes offset increased terrestrial inputs of dissolved organic carbon and color to lakes. **PloS one**, v. 8, n. 8, p. e70598, Jan. 2013.

KORSHIN, G. V.; LI, C. W.; BENJAMIN, M. M. The decrease of UV absorbance as an indicator of TOX formation. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 946–949, 1997.

KRISTENSEN, E.; AHMED, S. I.; DEVOL, A. H. Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment : Which is fastest ? **Limnology and Oceanography**, v. 40, n. 8, p. 1430–1437, 1995.

LEENHEER, J. A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 5, p. 578–87, May. 1981.

LENHART, B.; STEINBERG, C. E. W. Limnologische und chemische auswirkungen der versäuerung von kalkarmen oberflächengewässern. **Informationsberichte Bayer, Landesamt f. Wasserwirtschaft**, v. 4, p. 1–203, 1984.

LI, X.; CUI, B. S.; YANG, Q. C.; LAN, Y.; WANG, T. T.; HAN, Z. Litter quality and interactions of macrophytes tissues decomposition in a eutrophic shallow lake. **Procedia Environmental Sciences**, v. 13, n. 2011, p. 1170–1178, 2012.

LI, X.; CUI, B.; YANG, Q.; TIAN, H.; LAN, Y.; WANG, T.; HAN, Z. Detritus quality controls macrophyte decomposition under different nutrient concentrations in a eutrophic shallow lake, North China. **PloS one**, v. 7, n. 7, p. e42042, Jan. 2012.

LOUSIER, J. D.; PARKINSON, D. Litter decomposition in a cool temperate deciduous forest. **Canadian Journal of Botany**, v. 54, n. 5-6, p. 419–436, Mar. 1976.

MACCARTHY, P.; CLAPP, C. E.; MALCOLM, R. L.; BLOOM, P. R. **Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Selected Readings**. Amer Society of Agronomy & Soil Science Society of America, 1990.

MCDONALD, S.; BISHOP, A; PRENZLER, P.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, n. 2, p. 105–124, Dec. 2004.

MCKEW, B. A; DUMBRELL, A. J.; TAYLOR, J. D.; MCGENITY, T. J.; UNDERWOOD, G. J. C. Differences between aerobic and anaerobic degradation of microphytobenthic biofilm-derived organic matter within intertidal sediments. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 84, n. 3, p. 495–509, Jun. 2013.

MINDERMAN, G. Addition, Decomposition and Accumulation of Organic Matter in Forests. **The Journal of Ecology**, v. 56, n. 2, p. 355, Jul. 1968.

NUNES, M. F.; CUNHA-SANTINO, M. B. DA; BIANCHINI JR, I. Xylanase and cellulase activities during anaerobic decomposition of three aquatic acrophytes. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 1, p. 75–83, Mar. 2011.

O'CONNELL, M.; BALDWIN, D. S.; ROBERTSON, A. I.; REES, G. Release and bioavailability of dissolved organic matter from floodplain litter: influence of origin and oxygen levels. **Freshwater Biology**, v. 45, n. 3, p. 333–342, Nov. 2000.

OLIVEIRA, L. C. DE; RIBEIRO, C. A.; ROSA, A. H.; BOTERO, W. G.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C.; SANTOS, A. DOS. Thermal decomposition kinetics of humic substances extracted from mid-Rio Negro (Amazon Basin) soil samples. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1135–1141, 2009.

PARK, S.; CHO, K. Nutrient leaching from leaf litter of emergent macrophyte (*Zizania latifolia*) and the effects of water temperature on the leaching process. **Korean Journal of Biological Sciences**, v. 7, n. 4, p. 289–294, Jan. 2003.

PEÑA-MÉNDEZ, M. E.; HAVEL, J.; PATOČKA, J. Humic substances – compounds of still unknown structure : applications in agriculture , industry , environment , and biomedicine. **J. Appl. Biomed.**, v. 3, p. 13–24, 2005.

PÉREZ, J.; MUÑOZ-DORADO, J.; LA RUBIA, T. DE; MARTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: An overview. **International Microbiology**, v. 5, n. 2, p. 53–63, 2002.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil science**, v. 166, n. 11, p. 810–832, 2001.

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.

PICCOLO, A.; COZZOLINO, A.; CONTE, P.; SPACCINI, R. Polymerization of humic substances by an enzyme-catalyzed oxidative coupling. **Naturwissenschaften**, v. 87, n. 9, p. 391–394, Jul. 2000.

PIRES, A. M. Z. C. R.; SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. Caracterização e diagnóstico ambiental de uma unidade de paisagem. Estudo de caso: Estação ecológica do Jataí e estação experimental de Luiz Antônio. . In: SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. (Ed.). **Estudos integrados em ecossistemas - Estação Ecológica de Jataí**. 1º. ed. São Carlos: RiMa, 2000. 1–26 p.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. **P. Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing**. 3. ed. CAMBRIDGE: Cambridge University Press, 2007.

QU, X.; XIE, L.; LIN, Y.; BAI, Y.; ZHU, Y.; XIE, F.; GIESY, J. P.; WU, F. Quantitative and qualitative characteristics of dissolved organic matter from eight dominant aquatic macrophytes in Lake Dianchi, China. **Environmental science and pollution research international**, v. 20, n. 10, p. 7413–23, Oct. 2013.

QUALLS, R. G.; RICHARDSON, C. J. Factors controlling concentration , export , and decomposition of dissolved organic nutrients in the Everglades of Florida. **Biogeochemistry**, v. 62, p. 197–229, 2003.

ROCHA, O.; ESPINDOLA, E. L. G.; RIETZLER, A. C.; SANTOS-WISNIEWSKI, M. . Diversidade do zooplâncton nas lagoas marginais do rio Mogi-Guaçu: III. Copepoda (Crustacea). . In: SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. (Ed.). **Estudos integrados em ecossistemas - Estação Ecológica de Jataí**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2000. 587–598 p.

SANDERMAN, J.; AMUNDSON, R. Biogeochemistry of decomposition and detrital processing. . In: SCHLESINGER, W. (Ed.). **Biogeochemistry**. 1º. ed. Oxford: Elsevier Science, 2005. 249–316 p.

SCIESSERE, L. **Ação das enzimas extracelulares na dinâmica da decomposição de macrófitas aquáticas**. 2011., 2011.

SCIESSERE, L.; CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JR, I. Cellulase and xylanase activity during the decomposition of three aquatic macrophytes in a tropical oxbow lagoon. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 3, p. 909–918, Sep. 2011.

SENESI, N.; D’ORAZIO, V.; RICCA, G. Humic acids in the first generation of EUROSOILS. **Geoderma**, v. 116, n. 3-4, p. 325–344, 2003.

SENESI, N.; PLAZA, C.; BRUNETTI, G.; POLO, A. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 1244–1262, Jun. 2007.

SILVA, D. S.; CUNHA-SANTINO, M. B.; MARQUES, E. E.; BIANCHINI JR, I. The decomposition of aquatic macrophytes: Bioassays versus in situ experiments. **Hydrobiologia**, v. 665, n. 1, p. 219–227, 2011.

SINGER, P. C. Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 9, p. 25–30, 1999.

SMITH, R. L.; SMITH, T. M. **Ecology and Field Biology: Hands-On Field Package**. 6th. ed. New York: Benjamin Cummings, 2001.

STEINBERG, C. E. W. **Ecology of humic substances in freshwaters: determinants from geochemistry to ecological niches**. Berlin: Springer, 2003.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, Second Edition**. Wiley ed. New York, 1995.

STRIPARI, N. DE L.; HENRY, R. The invertebrate colonization during decomposition of *Eichhornia azurea* kunth in a lateral lake in the mouth zone of Paranapanema River into Jurumirim Reservoir (São Paulo, Brazil). **Brazilian Journal of Biology**, v. 62, n. 2, p. 293–310, May. 2002.

THURMAN, E. M. **Organic Geochemistry of Natural Waters**. Dordrecht: The Netherlands, 1985.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 4, p. 463–6, Apr. 1981.

WEISHAAR, J. L.; AIKEN, G. R.; BERGAMASCHI, B. A.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 20, p. 4702–4708, 2003.

WETZEL, R. G. Death, detritus, and energy flow in aquatic ecosystems. **Freshwater Biology**, v. 33, n. 1, p. 83–89, Feb. 1995.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. Third Edit ed. San Diego: Elsevier, 2001.

WISNIEWSKI, M. J. S.; ROCHA, O.; RIETZLER, A. C. Diversidade do zooplâncton nas lagoas marginais do rio Mogi-Guaçu: II Cladocera (Crustacea, Branchiopoda). . In: SANTOS, J. E.; PIRES, J. S. R. (Ed.). **Estudos integrados em ecossistemas – Estação Ecológica de Jataí**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2000. 559–586 p.

WURZBACHER, C.; BÄRLOCHER, F.; GROSSART, H. Fungi in lake ecosystems. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 59, n. 1976, p. 125–149, Mar. 2010.

ZHANG, Y.; LIU, X.; WANG, M.; QIN, B. Compositional differences of chromophoric dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes. **Organic Geochemistry**, v. 55, p. 26–37, Feb. 2013.

ZSOLNAY, Á. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions.
Geoderma, v. 113, n. 3-4, p. 187–209, May. 2003.

9. ANEXOS

Anexo 1. Dados brutos das médias e desvio padrões dos diferentes compartimentos de carbono orgânico nas incubações de macrófitas aquáticas em condição aeróbia (Experimento 1).

Aeróbio																
Dias	<i>Eichhornia azurea</i>				<i>Egeria najas</i>				<i>Oxycaryum cubense</i>				<i>Salvinia molesta</i>			
	COP (g)		COD (mg L ⁻¹)		COP (g)		COD (mg L ⁻¹)		COP (g)		COD (mg L ⁻¹)		COP (g)		COD (mg L ⁻¹)	
0	3,5 ± 0,00	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	2,8 ± 0,00	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	3,7 ± 0,00	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	3,0 ± 0,00	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
1	3,1 ± 0,05	318,4 ± 123,8	318,4 ± 123,8	123,8 ± 318,4	2,3 ± 0,03	200,5 ± 16,0	200,5 ± 16,0	16,0 ± 200,5	3,3 ± 0,09	117,6 ± 54,1	117,6 ± 54,1	54,1 ± 117,6	2,8 ± 0,03	117,6 ± 54,1	117,6 ± 54,1	54,1 ± 117,6
3	3,0 ± 0,10	350,6 ± 121,1	350,6 ± 121,1	121,1 ± 350,6	2,0 ± 0,11	99,1 ± 8,6	99,1 ± 8,6	8,6 ± 99,1	3,5 ± 0,01	51,7 ± 23,8	51,7 ± 23,8	23,8 ± 51,7	2,8 ± 0,03	64,3 ± 12,0	64,3 ± 12,0	12,0 ± 64,3
6	3,0 ± 0,11	207,4 ± 23,7	207,4 ± 23,7	23,7 ± 207,4	1,9 ± 0,04	113,0 ± 9,8	113,0 ± 9,8	9,8 ± 113,0	3,4 ± 0,03	58,2 ± 22,7	58,2 ± 22,7	22,7 ± 58,2	2,8 ± 0,02	53,1 ± 9,4	53,1 ± 9,4	9,4 ± 53,1
10	2,9 ± 0,18	156,1 ± 88,3	156,1 ± 88,3	88,3 ± 156,1	1,8 ± 0,04	116,7 ± 14,8	116,7 ± 14,8	14,8 ± 116,7	3,3 ± 0,04	52,9 ± 18,3	52,9 ± 18,3	18,3 ± 52,9	2,7 ± 0,03	64,9 ± 15,8	64,9 ± 15,8	15,8 ± 64,9
15	2,9 ± 0,07	122,1 ± 83,1	122,1 ± 83,1	83,1 ± 122,1	1,7 ± 0,02	116,9 ± 6,7	116,9 ± 6,7	6,7 ± 116,9	3,2 ± 0,07	68,2 ± 1,5	68,2 ± 1,5	1,5 ± 68,2	2,7 ± 0,03	69,2 ± 19,8	69,2 ± 19,8	19,8 ± 69,2
30	2,8 ± 0,03	111,1 ± 30,3	111,1 ± 30,3	30,3 ± 111,1	1,4 ± 0,03	91,2 ± 15,2	91,2 ± 15,2	15,2 ± 91,2	3,1 ± 0,05	64,1 ± 7,1	64,1 ± 7,1	7,1 ± 64,1	2,5 ± 0,07	69,2 ± 19,8	69,2 ± 19,8	19,8 ± 69,2
45	2,7 ± 0,25	110,1 ± 24,4	110,1 ± 24,4	24,4 ± 110,1	1,3 ± 0,04	87,9 ± 23,4	87,9 ± 23,4	23,4 ± 87,9	3,0 ± 0,13	101,9 ± 20,7	101,9 ± 20,7	20,7 ± 101,9	2,4 ± 0,08	84,3 ± 29,7	84,3 ± 29,7	29,7 ± 84,3
65	2,6 ± 0,02	79,1 ± 8,4	79,1 ± 8,4	8,4 ± 79,1	1,1 ± 0,01	73,8 ± 5,5	73,8 ± 5,5	5,5 ± 73,8	2,7 ± 0,18	104,0 ± 27,4	104,0 ± 27,4	27,4 ± 104,0	2,4 ± 0,01	67,7 ± 16,5	67,7 ± 16,5	16,5 ± 67,7
90	2,5 ± 0,12	71,4 ± 24,2	71,4 ± 24,2	24,2 ± 71,4	0,9 ± 0,05	89,3 ± 13,1	89,3 ± 13,1	13,1 ± 89,3	2,5 ± 0,17	117,0 ± 32,9	117,0 ± 32,9	32,9 ± 117,0	2,3 ± 0,03	58,1 ± 10,7	58,1 ± 10,7	10,7 ± 58,1
120	2,5 ± 0,13	89,3 ± 31,7	89,3 ± 31,7	31,7 ± 89,3	0,8 ± 0,02	85,4 ± 12,0	85,4 ± 12,0	12,0 ± 85,4	2,3 ± 0,11	129,7 ± 20,1	129,7 ± 20,1	20,1 ± 129,7	2,2 ± 0,03	69,1 ± 29,4	69,1 ± 29,4	29,4 ± 69,1
Dias	AH (mg)		AF (mg)		AH (mg)		AF (mg)		AH (mg)		AF (mg)		AH (mg)		AF (mg)	
0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
15	10,7 ± 6,9	8,0 ± 5,9	8,0 ± 5,9	5,9 ± 8,0	5,4 ± 3,1	15,8 ± 0,8	15,8 ± 0,8	0,8 ± 15,8	23,8 ± 9,4	16,9 ± 0,9	16,9 ± 0,9	0,9 ± 16,9	12,9 ± 2,7	23,0 ± 2,4	23,0 ± 2,4	2,4 ± 23,0
30	26,2 ± 14,8	11,5 ± 2,5	11,5 ± 2,5	2,5 ± 11,5	3,2 ± 0,5	15,2 ± 1,8	15,2 ± 1,8	1,8 ± 15,2	24,2 ± 7,5	13,7 ± 2,6	13,7 ± 2,6	2,6 ± 13,7	14,8 ± 4,4	22,0 ± 4,1	22,0 ± 4,1	4,1 ± 22,0
65	12,2 ± 2,8	12,3 ± 3,2	12,3 ± 3,2	3,2 ± 12,3	4,4 ± 2,1	16,6 ± 2,9	16,6 ± 2,9	2,9 ± 16,6	43,8 ± 2,4	21,6 ± 1,7	21,6 ± 1,7	1,7 ± 21,6	22,1 ± 2,9	20,8 ± 2,5	20,8 ± 2,5	2,5 ± 20,8
90	11,1 ± 5,0	16,9 ± 1,3	16,9 ± 1,3	1,3 ± 16,9	4,1 ± 1,8	18,8 ± 1,2	18,8 ± 1,2	1,2 ± 18,8	33,8 ± 13,8	56,2 ± 10,1	56,2 ± 10,1	10,1 ± 56,2	9,6 ± 3,5	19,7 ± 2,6	19,7 ± 2,6	2,6 ± 19,7
120	9,9 ± 1,2	14,0 ± 1,4	14,0 ± 1,4	1,4 ± 14,0	4,1 ± 1,2	32,7 ± 6,3	32,7 ± 6,3	6,3 ± 32,7	46,8 ± 6,5	28,5 ± 4,9	28,5 ± 4,9	4,9 ± 28,5	14,2 ± 4,1	24,1 ± 5,1	24,1 ± 5,1	5,1 ± 24,1

COP = carbono orgânico particulado; COD = carbono orgânico dissolvido; AH = ácidos húmicos (mg de C); AF = ácidos fúlvicos (mg de C)

Anexo 2. Dados brutos das médias e desvio padrões dos diferentes compartimentos de carbono orgânico nas incubações de macrófitas aquáticas em condição anaeróbia (Experimento 1).

		Anaeróbio									
		<i>Eichhornia azurea</i>		<i>Egeria najas</i>			<i>Oxycaryum cubense</i>			<i>Salvinia molesta</i>	
Dias		COP (g)	COD (mg L ⁻¹)	COP (g)	COD (mg L ⁻¹)		COP (g)	COD (mg L ⁻¹)		COP (g)	COD (mg L ⁻¹)
	0	3,5 ± 0,00	0,0 ± 0,0	2,8 ± 0,00	0,0 ± 0,0		3,7 ± 0,00	0,0 ± 0,0		3,0 ± 0,00	0,0 ± 0,0
	1	3,2 ± 0,04	253,9 ± 63,1	2,3 ± 0,02	298,1 ± 3,4		3,4 ± 0,04	137,1 ± 27,8		2,8 ± 0,04	74,9 ± 3,4
	3	3,2 ± 0,04	323,3 ± 60,0	2,1 ± 0,03	227,8 ± 2,0		3,4 ± 0,01	117,9 ± 39,7		2,8 ± 0,03	86,9 ± 4,9
	6	3,1 ± 0,08	474,4 ± 108,3	1,9 ± 0,07	252,9 ± 1,5		3,3 ± 0,02	121,8 ± 78,8		2,8 ± 0,03	82,5 ± 14,8
	10	3,1 ± 0,18	399,4 ± 226,0	1,8 ± 0,00	405,9 ± 4,9		3,3 ± 0,03	171,3 ± 39,6		2,6 ± 0,04	104,7 ± 25,6
	15	3,0 ± 0,02	295,3 ± 64,3	1,6 ± 0,02	452,6 ± 28,7		3,2 ± 0,04	151,3 ± 35,7		2,7 ± 0,03	94,5 ± 7,8
	30	3,0 ± 0,08	376,7 ± 80,9	1,4 ± 0,04	476,9 ± 58,0		3,2 ± 0,02	200,5 ± 28,5		2,6 ± 0,02	98,2 ± 39,9
	45	3,0 ± 0,02	234,1 ± 103,4	1,4 ± 0,07	427,4 ± 31,5		3,1 ± 0,01	175,3 ± 106,4		2,6 ± 0,03	86,4 ± 25,5
	65	2,9 ± 0,04	252,4 ± 170,6	1,1 ± 0,04	497,7 ± 123,3		3,1 ± 0,03	103,5 ± 3,4		2,5 ± 0,03	91,5 ± 5,7
	90	3,1 ± 0,02	135,1 ± 99,1	1,0 ± 0,03	494,5 ± 125,6		3,3 ± 0,02	132,5 ± 25,5		2,6 ± 0,02	42,1 ± 18,2
	120	2,7 ± 0,06	155,8 ± 152,7	0,9 ± 0,04	348,2 ± 149,0		2,9 ± 0,02	74,6 ± 18,7		2,4 ± 0,02	30,8 ± 12,4
Dias		AH (mg)	AF (mg)	AH (mg)	AF (mg)		AH (mg)	AF (mg)		AH (mg)	AF (mg)
	0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0		0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0		0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
	15	6,1 ± 2,1	26,3 ± 10,0	4,0 ± 0,7	44,9 ± 3,9		3,2 ± 0,7	20,5 ± 3,3		3,3 ± 0,6	28,3 ± 1,2
	30	4,8 ± 2,6	23,7 ± 3,6	5,7 ± 1,4	51,0 ± 17,2		0,6 ± 1,4	26,5 ± 2,7		3,9 ± 1,0	42,4 ± 16,5
	65	4,4 ± 1,6	23,9 ± 9,0	2,4 ± 0,8	47,3 ± 11,4		4,0 ± 0,8	22,8 ± 0,6		4,3 ± 2,1	12,7 ± 4,5
	90	5,0 ± 3,1	34,9 ± 5,1	5,0 ± 1,7	47,7 ± 4,7		11,4 ± 1,7	25,6 ± 7,2		6,8 ± 3,7	15,6 ± 1,0
	120	4,1 ± 1,0	24,7 ± 9,3	3,6 ± 1,3	46,2 ± 16,9		2,5 ± 1,3	29,4 ± 3,0		1,9 ± 2,1	12,2 ± 0,7

COP = carbono orgânico particulado; COD = carbono orgânico dissolvido; AH = ácidos húmicos (mg de C); AF = ácidos fúlvicos (mg de C)

Anexo 3. Médias e desvios padrões (DP) das porcentagens de carbono das incubações de ácidos fúlvicos formados de *Oxycaryum cubense* sob condições aeróbias e anaeróbias (Experimento 2).

Dias	Anaeróbio								Aeróbio							
	OAN-AF				OAE-AF				OAN-AF				OAE-AF			
	AF		AH		AF		AH		AF		AH		AF		AH	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
0,5	79,6	2,0	20,4	5,2	76,7	3,9	23,3	5,0	88,5	2,7	11,5	0,5	88,6	2,7	11,4	0,4
1	83,5	4,9	5,8	2,3	72,3	14,8	11,5	15,5	79,4	3,1	17,2	2,1	79,5	3,1	16,4	0,7
3	73,0	7,0	14,3	8,7	77,3	0,7	11,4	2,2	65,9	5,3	17,1	6,6	66,0	5,3	15,9	5,9
5	72,7	16,3	20,6	16,3	75,8	4,9	19,8	7,0	70,8	1,4	6,5	6,5	70,9	1,4	9,8	3,2
10	84,1	6,3	7,4	7,7	87,4	2,7	6,3	7,4	75,7	3,5	5,0	1,3	75,8	3,5	4,5	0,8
15	84,2	5,3	3,1	3,4	77,3	4,3	4,8	2,7	74,5	3,3	1,3	8,4	74,6	3,3	6,1	2,9
20	61,0	10,2	25,9	12,4	74,8	4,8	11,9	9,7	59,8	3,3	14,2	9,9	59,8	3,3	10,4	3,5
45	74,1	3,5	12,8	1,7	76,5	3,3	13,3	1,8	50,7	17,7	7,5	2,6	50,8	17,8	6,5	0,9
65	70,3	8,2	14,9	11,4	80,4	0,8	10,6	4,0	30,7	7,9	6,9	11,1	30,7	7,9	2,6	3,7
90	63,6	8,8	11,9	5,1	73,9	7,1	13,9	3,7	37,8	4,0	10,2	10,2	37,9	4,0	6,5	4,5

OAN-AF = ácidos fúlvicos formados sob condição anaeróbia; OAE-AF = ácidos fúlvicos formados sob condição aeróbia.

Anexo 4. Médias e desvios padrões (DP) das porcentagens de carbono das incubações de ácidos húmicos formados de *Oxycaryum cubense* sob condições aeróbias e anaeróbias (Experimento 2).

	Anaeróbio								Aeróbio							
	OAN-AH				OAE-AH				OAN-AH				OAE-AH			
	AF		AH		AF		AH		AF		AH		AF		AH	
Dias	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
0,5	44,0	5,0	56,0	3,4	60,7	5,1	39,3	5,0	50,9	4,6	49,1	4,8	51,3	1,5	48,7	1,3
1	47,6	6,1	43,6	8,2	60,1	3,9	29,6	4,5	41,4	2,9	43,0	19,8	56,7	1,0	39,6	4,5
3	45,1	2,0	41,4	0,9	60,4	4,7	29,9	3,6	27,5	4,8	29,5	16,2	49,5	3,4	26,3	4,5
5	43,9	1,9	50,6	1,9	59,4	2,7	38,9	2,1	28,8	3,9	26,7	19,0	15,8	4,4	54,0	15,7
10	51,2	2,3	37,9	2,8	70,4	4,9	28,0	3,5	20,5	6,0	31,6	4,7	44,3	3,6	26,8	12,1
15	41,7	4,6	40,3	2,3	56,1	2,0	34,2	2,0	39,5	9,9	16,4	6,1	63,8	8,4	8,5	6,7
20	28,3	2,7	55,9	3,0	47,2	3,0	42,6	4,8	31,1	8,4	16,3	3,6	44,2	1,5	31,6	10,3
45	52,7	2,1	38,2	4,5	65,6	5,0	26,7	6,0	11,6	10,6	9,3	4,8	30,4	12,2	28,4	19,6
65	53,0	4,7	32,8	1,4	67,5	2,9	27,8	9,0	11,8	9,1	8,3	8,4	49,6	13,3	23,3	10,8
90	41,2	4,4	30,9	9,7	56,8	2,7	25,5	1,4	25,2	21,3	0,6	1,0	39,6	6,8	23,6	12,8

OAN-AH = ácidos húmicos formados sob condição anaeróbia; OAE-AH = ácidos húmicos formados sob condição aeróbia.

Anexo 5. Médias e desvio padrões dos valores de pH e condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) da água de incubação das substâncias húmicas formadas da decomposição *Oxycaryum cubense* (Experimento 2).

Dias	pH															
	OAN-AF				OAE-AF				OAN-AH				OAE-AH			
	Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio	
0	5,47	± 0,08	5,49	± 0,01	4,67	± 0,02	4,63	± 0,01	6,04	± 0,09	5,79	± 0,04	6,09	± 0,04	5,90	± 0,02
1	4,94	± 0,54	5,52	± 0,05	4,54	± 0,01	4,64	± 0,01	4,82	± 0,84	5,86	± 0,01	5,86	± 0,02	6,00	± 0,02
3	4,85	± 0,51	5,47	± 0,07	4,43	± 0,04	4,53	± 0,02	4,73	± 0,75	5,90	± 0,07	5,79	± 0,05	5,89	± 0,04
6	4,88	± 0,52	5,53	± 0,06	4,43	± 0,03	4,51	± 0,04	4,77	± 0,85	5,87	± 0,03	5,80	± 0,16	6,18	± 0,09
10	4,78	± 0,47	5,50	± 0,02	4,37	± 0,05	4,49	± 0,02	4,74	± 0,87	5,91	± 0,03	5,81	± 0,06	6,13	± 0,10
15	4,96	± 0,48	5,43	± 0,05	4,53	± 0,04	4,50	± 0,02	4,79	± 0,81	5,90	± 0,09	5,67	± 0,08	6,07	± 0,09
20	4,98	± 0,51	5,55	± 0,06	4,53	± 0,06	4,55	± 0,06	4,85	± 0,83	5,93	± 0,07	5,66	± 0,04	6,11	± 0,14
45	5,12	± 0,41	5,59	± 0,02	4,68	± 0,06	4,75	± 0,12	4,93	± 0,77	6,50	± 0,05	5,48	± 0,09	6,36	± 0,21
65	5,26	± 0,31	5,77	± 0,07	5,01	± 0,09	5,00	± 0,08	5,26	± 0,31	6,50	± 0,03	5,44	± 0,04	6,43	± 0,08
90	5,43	± 0,29	5,72	± 0,09	5,45	± 0,05	5,18	± 0,12	5,23	± 0,41	6,33	± 0,24	5,54	± 0,04	6,44	± 0,08

Dias	Condutividade Elétrica															
	OAN-AF				OAE-AF				OAN-AH				OAE-AH			
	Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio		Aeróbio		Anaeróbio	
0	10,5	± 0,1	10,6	± 0,3	13,5	± 0,5	13,1	± 0,2	9,5	± 0,8	8,8	± 0,3	8,9	± 0,1	9,6	± 0,2
1	13,7	± 4,5	10,6	± 0,3	14,0	± 0,1	13,1	± 0,1	18,9	± 15	8,6	± 0,2	8,9	± 0,2	8,9	± 0,3
3	13,8	± 5,6	10,3	± 0,3	15,0	± 0,2	13,2	± 0,1	19,2	± 15	8,2	± 0,2	8,9	± 0,1	8,7	± 0,1
6	14,7	± 5,1	10,2	± 0,3	15,6	± 0,4	13,4	± 0,4	20,8	± 18	8,2	± 0,1	9,3	± 0,2	8,8	± 0,2
10	13,5	± 4,9	10,4	± 0,1	15,3	± 0,2	13,5	± 0,1	20,9	± 18	8,5	± 0,3	9,5	± 0,4	8,8	± 0,1
15	12,1	± 4,6	10,6	± 0,4	13,1	± 0,2	13,9	± 0,4	18,0	± 15	8,6	± 0,2	7,9	± 0,2	8,8	± 0,0
20	12,6	± 4,7	10,7	± 0,4	13,6	± 0,4	13,7	± 0,4	18,5	± 16	8,9	± 0,2	8,1	± 0,1	8,9	± 0,2
45	13,0	± 3,7	10,3	± 0,1	13,4	± 0,8	13,0	± 0,5	18,1	± 14	9,3	± 0,0	9,2	± 0,1	9,5	± 0,2
65	13,5	± 3,8	10,6	± 0,2	12,4	± 0,7	12,8	± 0,4	17,2	± 12	9,4	± 0,2	8,1	± 2,1	9,6	± 0,4
90	15,0	± 3,3	9,6	± 0,2	12,7	± 0,9	12,2	± 0,2	17,6	± 10	8,4	± 0,6	10,7	± 0,5	8,9	± 0,4

Anexo 6. Resultados da comparação entre tratamentos aeróbio e anaeróbio do experimento 1 por meio de análise de variância (ANOVA) de medidas repetidas. Tratamentos foram considerados significativamente diferentes quando $p \leq 5$.

	Planta	F	p
pH	<i>E. azurea</i>	3,14	0,11
	<i>E. najas</i>	17,10	0,00
	<i>O. cubense</i>	4,24	0,05
	<i>S. molesta</i>	2,25	0,15
Condutividade elétrica	<i>E. azurea</i>	2,00	0,19
	<i>E. najas</i>	5,57	0,04
	<i>O. cubense</i>	18,34	0,00
	<i>S. molesta</i>	4,78	0,05
Massa remanescente do detrito	<i>E. azurea</i>	0,02	0,90
	<i>E. najas</i>	1,51	0,25
	<i>O. cubense</i>	3,41	0,09
	<i>S. molesta</i>	5,43	0,04
Ácidos húmicos	<i>E. azurea</i>	8,66	0,04
	<i>E. najas</i>	0,02	0,90
	<i>O. cubense</i>	14,00	0,02
	<i>S. molesta</i>	19,59	0,01
Ácidos fúlvicos	<i>E. azurea</i>	73,70	0,00
	<i>E. najas</i>	54,99	0,00
	<i>O. cubense</i>	0,11	0,76
	<i>S. molesta</i>	0,00	0,96
Substância húmica (AH + AF)	<i>E. azurea</i>	1,53	0,28
	<i>E. najas</i>	45,48	0,00
	<i>O. cubense</i>	10,66	0,03
	<i>S. molesta</i>	2,42	0,19

Anexo 7. Resultados da relação C/N e das análises espectroscópicas comparando os tratamentos aeróbio e anaeróbio por meio de análise de variância (ANOVA) de medidas repetidas. Tratamentos foram considerados significativamente diferentes quando $p \leq 5$.

	Planta	F	p
C/N	<i>E. azurea</i>	135,80	0,00
	<i>E. najas</i>	2,68	0,12
	<i>O. cubense</i>	0,10	0,76
	<i>S. molesta</i>	12,15	0,01
E4/E6 do COD	<i>E. azurea</i>	20,98	0,00
	<i>E. najas</i>	0,28	0,61
	<i>O. cubense</i>	7,25	0,02
	<i>S. molesta</i>	0,05	0,83
E4/E6 dos ácidos fúlvicos	<i>E. azurea</i>	10,17	0,03
	<i>E. najas</i>	1,28	0,32
	<i>O. cubense</i>	24,37	0,01
	<i>S. molesta</i>	0,34	0,59
E4/E6 dos ácidos húmicos	<i>E. azurea</i>	2,22	0,21
	<i>E. najas</i>	0,06	0,83
	<i>O. cubense</i>	33,91	0,00
	<i>S. molesta</i>	0,52	0,51
E2/E4 dos ácidos fúlvicos	<i>E. azurea</i>	5,29	0,83
	<i>E. najas</i>	0,20	0,68
	<i>O. cubense</i>	0,66	0,46
	<i>S. molesta</i>	4,47	0,10
E2/E4 dos ácidos húmicos	<i>E. azurea</i>	0,14	0,72
	<i>E. najas</i>	8,57	0,04
	<i>O. cubense</i>	11,89	0,03
	<i>S. molesta</i>	4,33	0,11

Anexo 8. Resultados da comparação entre os tratamentos aeróbio e anaeróbio (Experimento 2) por meio de análise de variância (ANOVA) de medidas repetidas. Tratamentos foram considerados significativamente diferentes quando $p \leq 5$.

	Planta	F	p
Massa remanescente	OAN-AF	8,41	0,02
	OAE-AF	21,02	0,00
	OAN-AH	25,25	0,00
	OAE-AH	18,61	0,00
Contagem de bactérias	OAN-AF	35,20	0,00
	OAE-AF	23,14	0,00
	OAN-AH	16,79	0,00
	OAE-AH	12,05	0,01
E4/E6	OAN-AF	3,97	0,08
	OAE-AF	0,52	0,49
	OAN-AH	6,56	0,03
	OAE-AH	4,44	0,06
E2/E4	OAN-AF	5,09	0,05
	OAE-AF	2,49	0,15
	OAN-AH	5,73	0,04
	OAE-AH	2,19	0,17
SUVA ₂₅₄	OAN-AF	4,19	0,07
	OAE-AF	3,14	0,11
	OAN-AH	6,28	0,03
	OAE-AH	0,00	0,96