

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA E ELEMENTAR DE ÁCIDOS HÚMICOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS OBTIDOS EM ESCALA COMERCIAL COM USO DE VINHAÇA¹

Tâmara Cláudia de Araújo Gomes², Paul Lineker Amaral de Melo³, Jakson Cavalcante da Costa Júnior⁴, Karlyl Thayanny de Oliveira Pereira⁵, Thiago Cândido dos Santos⁴, Tais Almeida Santos³

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Embrapa e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas - FAPEAL. ⁽²⁾ Pesquisador, Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo/Embrapa Tabuleiros Costeiros, Rio Largo, AL, tamara.gomes@embrapa.br; ⁽³⁾ Agrônomo, Bolsistas/FAPEAL, Maceió, AL; respectivamente, lineker_amaral@hotmail.com e ta.is.as@hotmail.com; ⁽⁴⁾ Estudantes, Curso de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias/Universidade Federal de Alagoas - UFAL, Rio Largo, AL; respectivamente, jakson_cavalcante@hotmail.com e uthiago_@hotmail.com; ⁽⁵⁾ Química, Bolsista/FAPEAL, Maceió, AL, karlyl_thay@hotmail.com.

Resumo

Caracterizou-se elementar e espectroscopicamente amostras de ácidos húmicos (AH) de torta de filtro maturada com vinhaça e compostos comerciais de resíduos agroindustriais da cana de açúcar irrigados ou não com vinhaça, como parte do esforço de validação do processo de reciclagem da vinhaça por meio da compostagem. Exceto pelo índice de oxidação (ω), a relação E4/E6, o índice A_{465} , resultantes, respectivamente, da espectroscopia de absorção e fluorescência de UV-vis, bem como do FT-IR, sugerem o maior grau de humificação bem como da torta de filtro e do composto irrigado com vinhaça.

Palavras Chave: Compostagem, reciclagem da vinhaça, resíduos

Introdução

A necessidade da adequação do processo de reciclagem e uso dos resíduos disponíveis, às características do sistema solo-planta canavieiro, bem como a necessidade da inclusão da vinhaça no processo da compostagem, requereu a realização de experimentos entre 2006 e 2011, quando se verificou que os compostos obtidos se mostraram adequados para uso agrícola tanto quanto aqueles nos quais se utilizou água (Gomes, 2011). Os primeiros, no entanto, apresentaram a vantagem de possuir maior capacidade de troca catiônica e de reciclar 5 L de vinhaça por kg da mistura de resíduos sólidos utilizada. No solo, o uso exclusivo de tais compostos proporcionou incrementos de nutrientes, matéria orgânica, C solúvel em água e CTC, os quais se refletiram sobre a produtividade e qualidade da cana cultivada.

Apesar dos resultados promissores obtidos em nível experimental, tal desempenho necessita de validação em escala de produção. O presente estudo teve por objetivo caracterizar elementar e espectroscopicamente amostras de ácidos húmicos (AH) de compostos comerciais de resíduos

agroindustriais da cana de açúcar irrigados ou não com vinhaça, como parte do esforço de validação do processo de reciclagem da vinhaça por meio da compostagem.

Materiais e métodos

As amostras foram coletadas de leiras de 100 m de comprimento (revolvimento por compostadeira mecânica), do pátio de compostagem comercial da Cooperativa Pindorama, no município de Coruripe – AL. Os compostos, formulados com bagaço de cana-de-açúcar e torta de filtro, enriquecidas com fosfato natural de Gafsa e irrigados com água (C1) ou vinhaça (C5) e relação C/N inicial de 50:1, foram processados por 160 dias. Adicionalmente, amostrou-se uma leira exclusivamente de torta de filtro (TF), também irrigada com vinhaça.

Nas amostras secas a 60°C e trituradas, foram determinados o C e N totais (CNHS Thermo Scientific, modelo Flash 2000), CTC e o teor de cinzas (mufla a 550 °C por duas horas). A CE e o pH em água (relação 1:10) foram realizadas nas amostras frescas. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias, comparadas por meio do teste de agrupamento de Scott-Knott, a 5% de probabilidade (ASSISTAT).

Os AH, extraídos e purificados conforme Swift (1996) foram caracterizados mediante análise elementar e espectroscopia. O teor de cinzas foi determinado por combustão em cadinho de platina. Determinou-se a razão E_4/E_6 a partir de espectros de absorção de luz UV-vis obtidos em equipamento Thermo Scientific Genesis6, a partir de soluções de 200 mg L⁻¹ de AH em solução aquosa de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Os espectros de fluorescência de luz UV-Visível, foram obtidos em soluções de 20 mg L⁻¹ de AH em solução aquosa de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹, em fluorímetro Shimadzu RF – 5301PC, na faixa de 480 a 600 nm, com excitação em 465 nm e calculado o índice de humificação A_{465} (Milori et al., 2002). Os espectros de absorbância no infravermelho com transformada de fourrier (FT-IR) foram obtidos a partir de pastilhas com 1 mg de AH e 100 mg de KBr (espectrômetro IRPrestige-21 Shimadzu, 40 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹). As análises espectroscópicas foram realizadas em duplicatas, nos laboratórios do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas-IQB/UFAL.

Resultados e discussões

A análise dos compostos revelou os maiores valores de CE e menores relações C:N das amostras que receberam vinhaça (C5 e TF) bem como os maiores teores do N e CTC da torta de filtro (Tabela 1).

Os AH extraídos do C5 e TF, mostraram menores valores para a relação atômica C/N sugerindo a incorporação de N na estrutura dos AH durante o processo de compostagem ou uma maior perda proporcional de C. A menor relação H/C dos AH derivados de C1 e C5, sugere maior

aromaticidade e, ou, condensação que aqueles derivados da TF (Lima, 2006).

Tabela 1. pH em H₂O, condutividade elétrica (CE), carbono total (C total), nitrogênio total (N total), relação C:N, teor de cinzas e capacidade de troca catiônica (CTC) de amostras de compostos orgânicos (C1 e C5, irrigados, respectivamente com água e vinhaça) e torta de filtro maturada (TF, irrigada com vinhaça). Médias seguidas de mesma letra na linha, não diferem estatisticamente entre si pelo teste Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Tratamento	C1	C5	TF	CV (%)
pH H ₂ O ^{1/2}	6,93a	6,20b	6,84a	1,24
CE (mS cm ⁻¹) ^{1/2}	273,03b	1087,78a	1015,15a	8,44
C total (g kg ⁻¹)	283,4a	253,5a	316,2a	11,2
N total (g kg ⁻¹)	1,84b	1,98b	2,54a	8,13
C:N	15,46a	12,75b	12,42b	6,18
Cinzas (%)	53,01a	53,21a	49,98a	8,59
CTC (mmol. Kg ⁻¹)	422,81b	478,17b	652,03a	8,37

Por sua vez, a relação O/C, indicativa da presença de grupos O-alquil e ácidos carboxílicos na estrutura química das SH, não variou muito entre os três materiais analisados (0,48 a 0,51). O índice de oxidação (ω) negativo, comum a substâncias húmicas oriundas de fontes não pedogênicas (Lima, 2006), quanto menores valores assumem, se referem a estados mais reduzidos e a maior presença de átomos de hidrogênio (H), sugerindo o menor grau de oxidação da TF.

Tabela 2. Composição elementar, relação atômica e índice de oxidação de ácidos húmicos extraídos de compostos orgânicos (C1 e C5, irrigados, respectivamente com água e vinhaça) e de torta de filtro maturada (TF, irrigada com vinhaça).

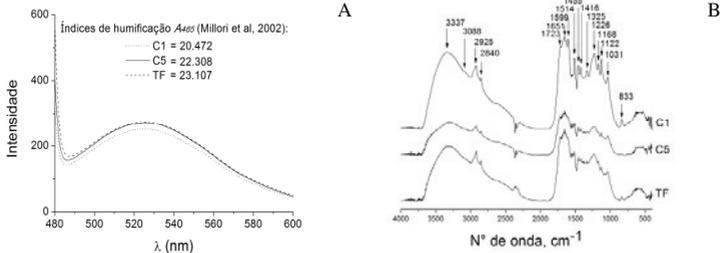
Tratamento	C	H	N	S	O	Cinzas	Relação Atômica			Índice de Oxidação (ω)
							C/N	H/C	O/C	
	(dag kg ⁻¹)									
C1	53,90	5,29	4,34	-	36,47	0,74	14,49	1,17	0,51	-0,15
C5	53,83	5,30	5,77	-	35,10	1,27	10,87	1,17	0,49	-0,19
TF	53,90	5,51	6,11	-	34,49	0,63	10,29	1,22	0,48	-0,26

Os valores E₄/E₆ dos AH extraídos de C1, C5 e TF (respectivamente, 6,41, para 6,31 e 5,84) apontam para a menor condensação aromática, a presença de altas proporções de estruturas alifáticas e o menor grau de humificação do composto irrigado com água (C1), em relação aos que receberam vinhaça (C5 e TF). Concordantemente, os espectros de emissão com excitação em 465 nm (Figura 1.A) ocuparam níveis de intensidade semelhantes. Os valores de A₄₆₅ obtidos sugerem que o grau de humificação do composto C1 se mostra pouco menor que C5 e TF.

O espectro de FI-IT dos AH do composto C1 mostrou picos mais agudos que os demais (Figura 1B). Na comparação dos espectros observa-se a diminuição da absorção na região de 2930 cm⁻¹ e 1300 a 1000 cm⁻¹ no C5 e TF em relação aos C1, sugerindo a perda de estruturas alifáticas e polissacarídeos, bem como o nivelamento dos agudos picos existentes na região dos aromáticos, de 1620 a 1420 cm⁻¹ (Fialho et al.,

2010; Canelas & Rumjanek, 2005). Nos três espectros observa-se a dominância do pico em 1651 cm^{-1} correspondente aos grupos COO- em relação ao ombro em 1723 cm^{-1} , correspondentes a grupos COOH.

Figura 1. Espectros de emissão de fluorescência com $\lambda_{exc} = 465\text{ nm}$ (A) e FT-IR (B) dos ácidos húmicos (AH) extraídos de compostos orgânicos (C1 e C5, irrigados, respectivamente com água e vinhaça) e de torta de filtro maturada (TF, irrigada com vinhaça).



Conclusões

Exceto pelo índice de oxidação (ω), a relação $E4/E6$, o índice A_{465} , resultantes, respectivamente, da espectroscopia de absorção e fluorescência de UV-vis, bem como do FT-IR, sugerem o maior grau de humificação bem como da torta de filtro e do composto irrigado com vinhaça.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, na pessoa do Prof. Antônio Euzébio Goulart Sant'Ana.

Referências

- CANELLAS, L.P.; RUMJANEK, V.M. Espectroscopia na região do Infravermelho. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005. P.143-159.
- FIALHO, L. L. Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2007.170p. **Tese** (Doutorado em Ciências - Química Analítica).
- GOMES, T. C. de A. Resíduos orgânicos no processo de compostagem e sua influência sobre a matéria orgânica do solo em cultivo de cana-de-açúcar. p. 133, Recife, 2011 **Tese** (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- LIMA, C.C.de. Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006.167p. **Tese** (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).
- MILORI, , D.M.B.P.; MARTIN NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICKZUC, J.; BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determinate by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v.167, n.11, p.739-749, 2002.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L. ed. **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Soil. Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil. Sci. Soc. Am. Madison, 1996. P.1018-1020.