

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

Caracterização, Aproveitamento e
Geração de Novos Produtos
de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e
Urbanos

EDITORES

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Ladislau Martin Neto
Wilson Tadeu Lopes da Silva
José Manoel Marconcini
Victor Bertucci Neto

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2010

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Sandra Protter Gouvea
Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento de ilustrações: Camila Fernanda Borges
Capa: Camila Fernanda Borges
Editoração eletrônica: Camila Fernanda Borges

1ª edição

1ª impressão (2010): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

C257 Caracterização, Aproveitamento e Geração de Novos Produtos de Resíduos Agrícolas,
Agroindustriais e Urbanos. / Débora Marcondes B. P. Milori, Ladislau Martin-Neto,
Wilson Tadeu Lopes da Silva, José Manoel Marconcini, Victor Bertucci Neto editores. -- São
Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2010.
154 p.

ISBN:

1. Reciclagem. 2. Meio ambiente. 3. Agricultura. 4. Agroenergia. 5. Novos materiais.
6. Seqüestro de carbono. 7. Solos. 8. Lodo de esgoto. 9. Substância húmicas. 10. Águas
residuárias. I. Milori, Débora Marcondes B. P. II. Martin-Neto, Ladislau.
III. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. IV. Marconcini, José Manoel. V. Bertucci Neto, Victor.

CDD 21 ED 628.4458
631
363.7

© Embrapa 2010



CARACTERIZAÇÃO DE LIGNINA, RESÍDUOS, COMPOSTOS E SOLOS TRATADOS COM RESÍDUOS POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Larissa Macedo dos Santos¹, Lucimar Lopes Fialho², Marcelo Luiz Simões³, Wilson Tadeu Lopes da Silva³, Wanderley José de Melo⁴, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori³, Ladislau Martin-Neto³

¹Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, lmacedos@yahoo.com.br; ²Universidade Federal de São Carlos; ³Embrapa Instrumentação Agropecuária; ⁴Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita.

Plano de Ação: PA 2 n.º: 02.07.06.003.00.02

Resumo - Neste trabalho foram analisados compostos (material in natura), ácidos húmicos extraídos destes compostos e de solos sob adição de lodo de esgoto utilizando a ressonância paramagnética eletrônica para determinação da concentração de radicais livres orgânicos. Os resultados obtidos mostraram aumento na concentração de radicais livres orgânicos durante a compostagem, sugerindo aumento no grau de humificação. Contudo pesquisas mais detalhadas mostraram que a lignina pode ser a principal fonte destes radicais, ocasionando interferências nas análises, no que tange à avaliação do grau de humificação. Para os solos submetidos à adição de lodo observou-se diminuição na concentração de radicais livres orgânicos após a adição do resíduo, sendo esta diminuição mais acentuada para a camada onde o mesmo foi incorporado

Palavras-chave: compostagem, RPE, radicais livres orgânicos, lodo de esgoto

Introdução

O crescimento demográfico das cidades tem ocasionado uma série de problemas sociais, econômicos e ambientais. Dentre estes, a geração de resíduos, cujo descarte na maioria das vezes não tem sido realizado de modo apropriado.

O reaproveitamento e reutilização aparecem como alternativas na maioria dos casos viáveis do ponto de vista ambiental e econômico, visto que minimizam os gastos com formas mais onerosas de disposição final dos resíduos, como incineração, por exemplo. Destacamos aqui a reciclagem agrícola, onde resíduos vegetais e lodo de esgoto podem ser reutilizados como fonte de nutrientes e matéria orgânica (MO), para as plantas e para o solo. Além de nutrientes e MO estes resíduos apresentam, carboidratos, aminoácidos, ácidos graxos, celulose e lignina, elementos potencialmente tóxicos e microrganismos patogênicos (MELO e MARQUES, 2000). Dentre os constituintes, destacamos a lignina, um polímero derivado de grupos fenilpropanóides formada a partir de três precursores básicos: os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (FENGEL e WEGENER, 1984).

Ambos os resíduos supracitados quando adicionados ao solo podem acarretar em mudanças significativas nas características da MO do solo, as quais podem ser determinadas por meio de técnicas espectroscópicas de análise.

Dentre as técnicas, temos a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) que fornece a concentração de radicais livres orgânicos (RLO) a qual pode inferir sobre o grau de humificação da MO de compostos e do solo (RIFFALDI e SCHNITZER, 1972; MARTIN-NETO et al., 1998). Segundo MARTIN-NETO et al. (1998); OLK et al. (2000) e outros, a concentração de RLO aumenta na medida em que o processo de humificação avança. A RPE é também uma das poucas técnicas que fornece informações estruturais sem artefatos ou condições experimentais restritivas, além de ser uma análise não destrutiva. Esta técnica é sensível também à íons metálicos paramagnéticos (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , VO^{2+} , Mo^{5+} , Cr^{3+} etc.), sendo alguns destes, nutrientes das plantas (SENESI, 1990).

Os objetivos do presente trabalho foram: avaliar a influência da lignina na quantificação de RLO durante o monitoramento do processo de compostagem, a partir da análise dos compostos (material *in natura*) e de ácidos húmicos (AH) extraídos destes compostos, e caracterizar por meio da RPE a MO de dois latossolos submetidos à adição de lodo de esgoto, em experimentos de campo de longa duração.

Materiais e métodos

Os resultados obtidos são procedentes das análises de compostos (material *in natura*) e AH extraídos destes compostos e de solos, conforme a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996).

Os compostos analisados foram: (1) poda de árvores, (2) poda de árvores + esterco bovino, (3) poda de árvores + bagaço de laranja triturado. Constituídos por subamostras, coletadas em pontos aleatórios no interior das leiras de compostagem, misturadas e homogeneizadas. As coletas foram realizadas nos tempos: 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 dias de compostagem. Após coleta as amostras foram secas em estufa a 60 °C até obter massa constante e, em seguida, foram trituradas em moinho de rotor vertical com facas (Tipo Willye), marca Solab, passando por peneira de 0,5 mm (FIALHO et al., 2010).

Os solos estudados foram coletados no 7º ano de um experimento em campo instalado em áreas de monocultura de milho sob sistema de cultivo mínimo e adição de lodo na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da UNESP em Jaboticabal-SP. Os lodos, provenientes da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP, em Barueri-SP, foram adicionados nas doses de 2,5 t ha⁻¹ base seca, nos anos de 1997/98 a 1999/2000 e 20,0 t ha⁻¹ lodo, base seca, nos demais anos agrícolas, perfazendo uma dose acumulada de 87,5t ha⁻¹. As amostras foram coletadas nas camadas de 0-10; 10-20; 20-40 e 40-60 cm. Os solos analisados são classificados conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006), como Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), solos de grande ocorrência no Estado de SP.

As análises por RPE foram realizadas usando potência de microondas de 0,2 mW, amplitude de modulação de 1G_{pp} (Gauss pico a pico), frequência de modulação de 100 kHz, 16 varreduras e a temperatura ambiente.

Para a obtenção das áreas dos sinais foi utilizada a aproximação $I \times (\Delta H_{pp})^2$ (POOLE e FARACH, 1972; MARTIN-NETO et al., 1998), onde I é a intensidade do sinal e H_{pp} é a largura do sinal, tomada pico a pico. Para determinação da concentração relativa de RLO utilizou-se o método do padrão secundário com um cristal de rubi (SINGER, 1959) e o padrão "strong pitch" da Bruker com conhecida concentração de spins.

As análises foram realizadas usando espectrômetro de RPE Bruker-EMX cavidade retangular, banda X ($\approx 9,0$ GHz), pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

Resultados e discussão

As concentrações dos RLO nos compostos, normalizadas pelo teor de carbono, em função do tempo são apresentadas na Figura 1. Observa-se incremento nas concentrações dos RLO em função do tempo de compostagem, sendo o aumento mais pronunciado observado para o composto 1, sugerindo que esse composto era o mais humificado.

Porém, resultados obtidos por Fialho et al. (2010), por meio do monitoramento da razão atômica C/N, CTC/C dos compostos, análise de fluorescência dos AH, concentração dos RLO dos AH (Figura 2) e acompanhamento da temperatura no decorrer do processo mostraram que o composto 1 não indicava características de material humificado. Segundo Fialho et al. (2010), os resultados indicaram que o composto 1 não atingiu a humificação. Tem-se como hipótese que a maior concentração dos RLO no composto 1 é devido aos RLO da lignina presente na poda de árvores e o aumento nessa concentração, durante o período avaliado, ocorreu possivelmente em função das alterações da lignina e não pode ser relacionado ao processo de humificação, como demonstraram os outros parâmetros avaliados. De acordo

com CZECHOWSKI et al. (2004) a concentração de RLO na lignina é alta e comparável à observada em materiais humificados. Nos compostos 2 e 3 havia menos lignina no início do processo, comparando com o 1, devido à mistura de outros resíduos.

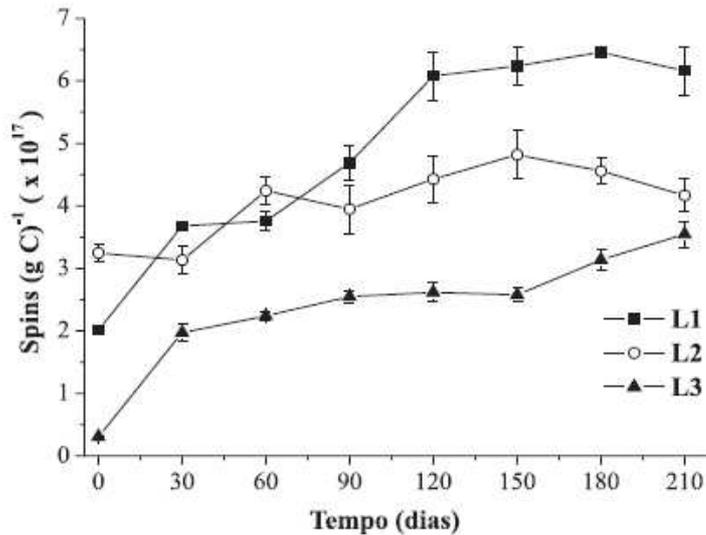


Figura 1 - Concentração de RLO em spins $(g C)^{-1} (\times 10^{17})$ dos materiais *in natura* (1) poda de árvores, (2) poda de árvores + esterco bovino e (3) poda de árvores + bagaço de laranja triturado em função do tempo de compostagem.

Pode-se observar, também, na Figura 1 menor concentração de RLO no composto 3 em relação aos demais, no tempo zero de compostagem. Esse comportamento pode ser consequência da baixa concentração de RLO no bagaço de laranja e ao baixo valor de pH (4,0) da mistura nesse tempo de compostagem. Segundo CZECHOWSKI et al. (2004) a concentração de RLO é altamente sensível ao valor do pH.

A Figura 2 apresenta as concentrações de RLO nos AH normalizadas pelo teor de carbono, em função do tempo de compostagem.

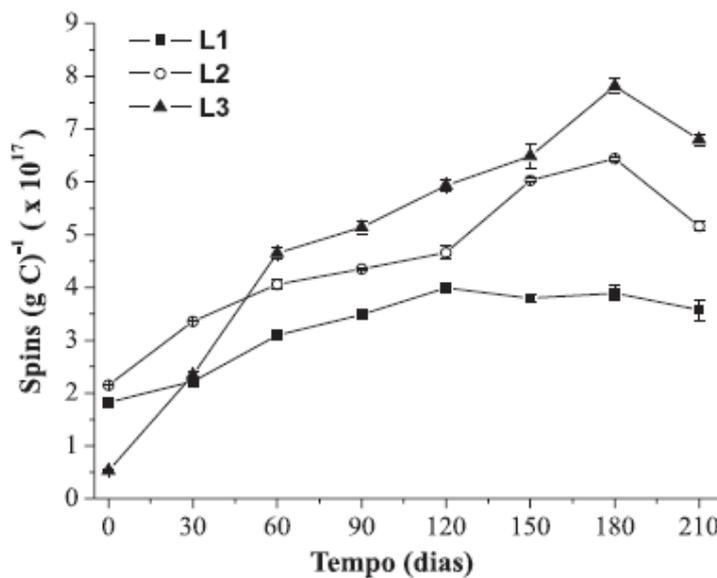


Figura 2 - Concentração de RLO em spins $(g C)^{-1} (\times 10^{17})$ dos AH extraídos dos compostos 1) poda de árvores, (2) poda de árvores + esterco bovino e (3) poda de árvores + bagaço de laranja triturado em função do tempo de compostagem.

Observa-se que em todos os compostos houve aumento dos RLO, sendo obtido os menores valores para o composto 1. Esse fato pode ser devido à menor formação de AH nesse composto, por representar um material menos susceptível ao ataque microbiano, enquanto que nos demais a mistura de resíduos, ricos em polissacarídeos e N, favoreceu o processo de humificação, com maior formação de AH (Figura 2).

Avaliou-se os mesmos parâmetros, contudo em amostras de AH extraídas de solos sob aplicação de resíduo (lodo de esgoto).

A Figura 3 apresenta a concentração de RLO em AH extraídos de dois solos sob aplicação de lodo de esgoto. A partir destes pode-se observar que a incorporação de lodo alterou significativamente a concentração de RLO em ambos os solos.

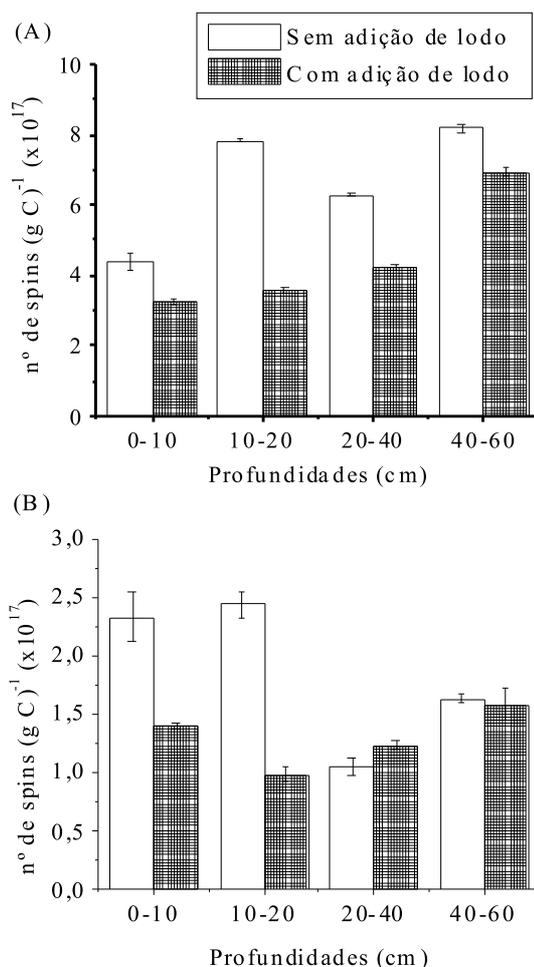


Figura 3 - Concentração de RLO em spins (g C)⁻¹ (× 10¹⁷) dos AH extraídos do (A) LVEf e (B) LVd sem e com adição de lodo de esgoto, em diferentes profundidades.

Na Figura 3 observa-se uma redução de mais de 50% na concentração de RLO para os solos submetidos à adição de lodo, quando comparada aos solos sem à adição, essa diminuição é mais acentuada nas primeiras camadas do solo e menos acentuada em profundidades maiores, visto que o resíduo foi aplicado e incorporado na camada de 0-10 cm. Resultados similares foram observados com o emprego de outras técnicas espectroscópicas, como ressonância magnética nuclear, fluorescência e infravermelho com transformada de Fourier (SANTOS et al., 2010a; 2010b).

Os resultados de RLO, mostram, concentração maior desses no LVEf se comparado ao LVd, indicando que o LVEf apresenta-se como mais humificado (Figura 3). Parte desse comportamento pode ser atribuída a diferença textural apresentada pelos solos, sendo o LVEf

um solo argiloso, com teores maiores de carbono, se comparado ao LVd que apresenta uma textura arenosa (SANTOS et al., 2010a; 2010b).

Conclusões

Dos resultados obtidos com os compostos (material *in natura*) pode-se concluir que houve aumento na concentração dos RLO durante o processo de compostagem, em todas as leiras analisadas, porém no material *in natura* 1 observou-se um aumento mais significativo que nos demais, sugerindo que esse composto seria o mais humificado. Esse fato foi contraditório em relação ao processo de humificação dessa leira, avaliado por outras ferramentas analíticas. O estudo mais detalhado desse composto permitiu constatar que a lignina é a principal fonte dos RLO. Assim, a determinação desses radicais livres em material *in natura*, que contenha alto teor de lignina, como poda de árvores, ou grande variação de pH, como no caso do composto 3, não é um bom indicador para monitorar o processo de humificação na compostagem. Para a análise por RPE deve-se fazer a extração da fração AH dos compostos a serem analisados (FIALHO et al., 2010).

A adição de lodo de esgoto aos solos diminuiu a concentração de RLO, conseqüentemente o grau de humificação da MO. Essa diminuição foi mais significativa na superfície do solo, camada onde o resíduo foi aplicado e incorporado. Tais resultados corroboram com os obtidos por meio de outras técnicas espectroscópicas, como fluorescência, ressonância magnética nuclear e infravermelho com transformada de Fourier (SANTOS et al., 2010ab).

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA.

Referências

- CZECHOWSKI, F.; GOLONKA, I.; JEZERSKI, A. Organic matter transformation in the environment investigated by quantitative electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy: studies on lignins. **Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 60, p. 1387-1394, 2004.
- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984. 613 p.
- FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Interferência da lignina na quantificação de radicais livres no processo de compostagem. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 364, 2010.
- MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 81, p. 305-311, 1998.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 109-141.
- OLK, D. C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. Decrease in Humication of Organic Matter with Intensified Lowland Rice Cropping: A Wet Chemical and Spectroscopic Investigation. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 64, p. 1337-1347, 2000.
- POOLE, C. P.; FARACH, H. A. **The theory of magnetic resonance**. New York: John Wiley, 1972. 452 p.
- RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 36, p. 301-305, 1972.

SANTOS, L. M.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L.; PEREIRA-FILHO, E. R.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Fluorescence of Organic Matter from Oxisols under Sewage Sludge Applications. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 74, p. 104, 2010a.

RIFFALDI, R.; SCHNITZER, M. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 36, p. 301-305, 1972.

SANTOS, L. M.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L.; PEREIRA-FILHO, E. R.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Fluorescence of Organic Matter from Oxisols under Sewage Sludge Applications. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 74, p. 104, 2010a.

SANTOS, L. M.; SIMÕES, M. L.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L.; PEREIRA-FILHO, E. R. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from Oxisols in sewage sludge applications. **Geoderma**, Amsterdam, v. 155, p. 121-127, 2010b.

SENESE, N. Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. **Advances in Soil Science**, [S. l.], v. 14, p. 77-127, 1990.

SINGER, L. S. Synthetic ruby as a secondary standard for the measurement of intensities in electron paramagnetic resonance. **Journal Applied Physiology**, Bethesda, v. 30, p. 1463-1464, 1959.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, O. L. (Ed). **Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods**. Madison: SSSA, 1996.