



VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

Matéria Orgânica Ambiental e Sustentabilidade
2009 | Pelotas | RS

Realização:

Embrapa

Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

RS
ESTADO DO RIO GRANDE
GOVERNO FEDERAL



Patrocínio:

Apoio:

Microplástico
Aguarda

ABRICOOLA

FAPEG
FUNDAÇÃO DE APOIO À PESQUISA
E À INOVAÇÃO TECNOLÓGICA

CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS DE SOLOS COM APLICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR ANÁLISE ELEMENTAR E ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C

Cleber Hilário dos Santos¹, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori², Ladislau Martin-Neto², Célia Regina Montes³, Adolpho José Melfi⁴

Resumo

Entre as atividades desenvolvidas pelo homem, a agricultura é sem dúvida um dos setores que mais usa água pela irrigação. Entre as diferentes alternativas utilizadas pelas sociedades contemporâneas para solucionar ou minimizar a falta deste recurso está o uso de águas residuárias (efluentes), provenientes de sistemas de tratamento de esgoto por processos biológicos. Um ponto importante que favorece a utilização de efluente de esgoto tratado na irrigação de culturas é o fato do solo, juntamente com as plantas, atuar como “filtro vivo”, absorvendo e retendo nutrientes e poluentes. Através da análise elementar e da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C^{13} estudou-se as alterações na matéria orgânica de solos submetidos e não submetidos à adição de efluentes gerados na estação de tratamento de esgoto.

Introdução

Em todo o mundo existe uma crescente competição pelo uso de água entre diversos setores da sociedade. No Brasil, a agricultura consome cerca de 61% da água doce total (Christofidis, 2001). Entre as diferentes alternativas utilizadas pela sociedade contemporânea para solucionar ou minimizar este problema, visando à utilização racional e eficiente desse precioso recurso natural, o reuso de águas residuárias (efluentes) é uma opção viável econômica e ambientalmente correta.

A matéria orgânica do solo (MOS) consiste de uma mistura de resíduos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química, biológica, e da atividade sintética dos microrganismos (Stevenson, 1994; Schnitzer, 1982).

Os componentes mais recalcitrantes da MOS, as substâncias húmicas (SH), constituem o maior reservatório de carbono orgânico na Terra e tem um papel importante tanto na fertilidade quanto na estabilização de agregados do solo.

A disposição de efluente de esgoto tratado (EET) no solo altera suas características químicas, físicas e biológicas (Friedel et al., 2000). Os efluentes podem alterar a taxa de decomposição da MOS, ocasionando diminuição nos teores de carbono (C) e nitrogênio (N) (Falkiner & Smith, 1997). Por outro lado, a adição de EET no solo consiste no aporte de C e N nas suas diferentes formas (mineral e orgânica).

¹ Doutorando do PPG Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Av. Trabalhador São Carlense, 400, Cp. 780, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP e Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, Cp. 741, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP. E-mail: cleber@cnpdia.embrapa.br

² Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, Cp. 741, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP.

³ Professora do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. Av. Centenário, 303. Agronomia. CEP: 13416-000 - Piracicaba, SP.

⁴ Professor Titular do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Av. Pádua Dias, 11. Agronomia, Cp. 09. CEP: 13418-900 - Piracicaba, SP.

Apoio financeiro: CAPES, CNPq e FAPESP.

O objetivo do trabalho foi caracterizar os ácidos húmicos (AH) extraídos do solo submetidos ou não a aplicação de águas residuárias, utilizando a análise elementar e a espectroscopia de ^{13}C RMN.

Materiais e métodos

O solo em estudo trata-se de um Argissolo Vermelho Distrófico Latossólico, de textura média argilosa, cultivado com capim-Bermuda Tifton 85 submetido a diferentes tratamentos com e sem aplicação de águas residuárias, coletado no município de Lins, no estado de São Paulo.

O solo foi coletado por meio de trado holandês desde a superfície até, em geral, 100 cm de profundidade. Amostras compostas de solo das camadas superficiais (0-10 e 10-20 cm) e subsuperficiais (20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm) foram coletadas em pontos aleatórios nas parcelas experimentais de um Argissolo Vermelho Distrófico Latossólico de textura média argilosa, cultivado com capim-Bermuda Tifton 85. Foram coletadas doze e seis subamostras para formar uma amostra composta para cada uma das camadas superficiais e subsuperficiais, respectivamente.

O delineamento experimental empregado foi em blocos completos casualizados com seis tratamentos e três repetições. (i) SI (branco) - sem irrigação e sem fertilização nitrogenada mineral - FNM; (ii) E100 - irrigação com efluente e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da dose recomendada de FNM para o capim Tifton - 85; (iii) E66 - irrigação com efluente e 66% ($343,2 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; (iv) E33 - irrigação com efluente e 33% ($171,6 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; (v) E0 - irrigação com efluente e 0% ($0 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; (vi) W100 (controle) - irrigação com água de consumo e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM.

O material analisado (AH) foi extraído segundo metodologia de extração de AH, sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). A partir das amostras liofilizadas procedeu-se a determinação dos grupos funcionais dos AH.

Análise elementar (CHNS)

As análises químicas da composição elementar (C, H, N, S) para as amostras de AH foram realizadas em duplicata usando o equipamento CE - Instruments EA 1110, pertencente ao CAQUI (Centro de Análises Químicas), do Instituto de Química de São Carlos (USP) - SP. O teor de oxigênio foi obtido por diferença [%O = 100% - (C+H+N+S) - % de cinzas]. Esse tipo de análise tem sido muito empregado na identificação de alterações na composição dos AH extraídos dos solos.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Para a realização dos espectros de ^{13}C RMN foi utilizado em torno de 100 mg da amostra de AH. Foram feitas medidas com amostras sólidas utilizando-se as técnicas de rotação segundo o ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada com amplitude variável (VACP) monitorando os núcleos do isótopo ^{13}C .

Resultados e discussão

Os valores obtidos de porcentagem em massa de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), e as razões atômicas C/N, O/C e H/C das amostras de AH, estão mostrados na Tabela 1.

Os parâmetros H/C, O/C e C/N foram determinados pelas razões atômicas, ou seja, dividindo-se previamente as porcentagens em massa dos elementos por suas respectivas massas atômicas.

Tabela 1. Teor (em massa) de C, H, N, S e O das amostras de ácidos húmicos determinados pelo método de análise elementar.

Tratamentos ⁽¹⁾	Profundidade (cm)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
SI	0 - 10	48,7±0,9	5,2±0,4	5,2±0,1	1,1±0,7	38±2
	10 - 20	48,5±0,1	5,4±0,1	5,3±0,1	1,2±0,6	37,5±0,6
	20 - 40	48,6±0,3	5,4±0,3	5,9±0,2	1±1	37±2
	40 - 60	48,4±0,4	5,4±0,1	5,0±0,2	0,6±0,8	38,5±0,2
	60 - 80	46,0±0,2	4,9±0,4	5,5±0,6	2±1	-
	80 - 100	45,6±0,1	4,7±0,6	5,5±1,0	0	-
W100	0 - 10	48,2±0,1	5,5±0,1	5,0±0,1	1±2	37±2
	10 - 20	48,3±0,1	4,7±1,1	5,1±0,1	2,2±0,1	37±1
	20 - 40	47,9±0,4	5,9±0,5	5,3±0,1	2,1±0,9	35,0±0,9
	40 - 60	47,7±0,2	5,8±0,1	5,8±0,1	2,5±0,1	34,3±0,3
	60 - 80	47,3±0,1	5,8±0,1	5,8±0,1	2,4±0,3	-
	80 - 100	46,3±0,6	5,4±0,4	5,6±0,1	2,8±0,3	-
E0	0 - 10	49,5±0,2	6,8±0,1	5,2±0,1	0	35,5±0,4
	10 - 20	49,3±0,2	6,0±0,8	5,0±0,1	2,4±0,3	33,9±0,8
	20 - 40	47,7±0,9	5,9±0,7	5,1±0,5	1±2	36,9±0,2
	40 - 60	47,8±0,7	5,8±0,5	5,0±0,6	2,1±0,6	37±1
	60 - 80	46,9±0,1	5±2	4,9±0,1	1±2	-
	80 - 100	42,9±0,1	5±1	4,5±0,1	2,4±0,1	-
E33	0 - 10	47,5±0,1	5,3±0,7	5,2±0,1	2,0±0,2	36,8±0,8
	10 - 20	48,0±0,2	5,7±0,2	5,2±0,2	2,4±0,3	37±1
	20 - 40	46,4±0,1	4,7±0,2	5,5±0,1	1,4±0,7	39,0±0,3
	40 - 60	47,1±0,3	5,5±0,2	5,8±0,3	1,5±0,9	37,2±0,5
	60 - 80	46,5±0,9	5±1	5,0±0,7	1,5±0,8	-
	80 - 100	45,3±0,3	5,0±0,4	4,7±0,4	2±1	-
E66	0 - 10	49,4±0,2	5,7±0,2	5,1±0,1	2,4±0,3	36,4±0,2
	10 - 20	48,2±0,7	5,7±0,1	5,2±0,1	2,5±0,9	36±2
	20 - 40	48,3±0,1	6,1±0,5	5,6±0,1	2,3±0,8	35,7±0,4
	40 - 60	47,4±0,1	5,6±0,2	5,7±0,1	2,5±0,6	35,9±0,3
	60 - 80	47,0±0,5	5,3±0,6	5,1±0,5	2,5±0,1	-
	80 - 100	46,2±0,1	5,2±0,3	4,7±0,1	1±2	-
E100	0 - 10	49,0±0,1	5,9±0,5	4,9±0,1	1,8±0,3	36,3±0,1
	10 - 20	49,4±0,6	5,6±0,2	5,0±0,1	1,7±0,7	35±1
	20 - 40	48,4±0,1	6,1±0,3	5,3±0,2	1,5±0,3	34,4±0,8
	40 - 60	47,8±0,3	5,9±0,5	5,3±0,1	1±2	37,6±0,9
	60 - 80	47,1±0,1	5,8±0,4	5,2±0,1	1±2	-
	80 - 100	42,7±0,2	5,4±0,4	4,5±0,1	0	-

⁽¹⁾SI: sem irrigação e sem fertilização nitrogenada mineral (FNM); W100: irrigação com água de consumo e 100% da FNM; E0: irrigação com efluente e 0% da FNM; E33: irrigação com efluente e 33% da FNM; E66: irrigação com efluente e 66% da FNM; E100: irrigação com efluente e 100% da FNM.

O conteúdo dos principais elementos constituintes encontrados nas amostras de AH sob os diferentes tratamentos variaram entre 42,7 - 49,5% para o C, 4,7 - 6,8% para o H, 4,5 - 5,8% para o N, 0 - 2,5% para o S e 33,9 - 38,5% para o O, de acordo com a Tabela 1. Estes resultados estão de acordo com os resultados mostrados na literatura para AHs extraídos de solos (Xiaoli et al., 2008).

A razão C/N fornece informações sobre o grau de incorporação de nitrogênio na estrutura húmica, e sobre o processo de humificação da MO. Pela razão C/N obtida a partir dos dados da Tabela 1, observou-se que os valores encontrados para todos os diferentes tratamentos encontram-se próximos dos intervalos referidos na literatura, que é constante para solos entre 10-12:1 (Stevenson, 1994).

O espectro de ¹³C RMN VACP/MAS das amostras de AH obtido para os diferentes tratamentos é apresentado na Figura 1.

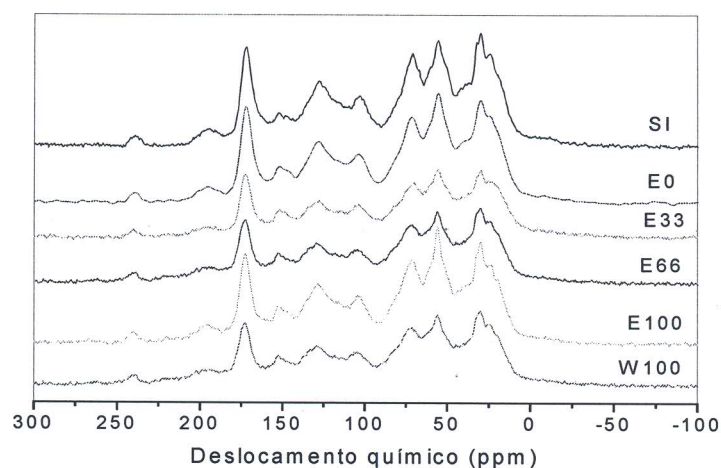


Figura 1: Espectros de ^{13}C RMN das amostras de AH extraídos dos solos submetidos e não submetidos à aplicação de águas residuárias e submetidos à aplicação de água de consumo, na camada de 0-10 cm.

Através dos dados obtidos pela espectroscopia de ^{13}C RMN VACP/MAS observou-se variações mínimas nas porcentagens de aromáticos e alifáticos. Também não foram observadas variações significativas nos grupos funcionais dos AH extraídos dos solos irrigados com EET em relação ao solo sem irrigação e irrigado com água de consumo, como mostrado na Figura 1.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pela análise elementar e espectroscopia de ^{13}C RMN VACP/MAS não foi possível observar alterações significativas na composição dos AH extraídos dos solos irrigados com águas residuárias em relação ao solo sem irrigação e irrigado com água de consumo, pois estas técnicas não foram sensíveis para detectar as mudanças.

Agradecimentos

CAPES pela bolsa concedida, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Instituto de Química de São Carlos - USP, FAPESP (98/14270-8 e 04/14315-4).

Referências

- CHRISTOFIDIS, D. Olhares sobre a política de recursos hídricos no Brasil: o caso da bacia do rio São Francisco. Brasília: Universidade de Brasília, Brasília DF, 2001. 424p.
- FALKINER, R.A.; SMITH, C.J. Changes in soil chemistry in effluent-irrigated *Pinus radiata* and *Eucalyptus grandis*. *Australian Journal of Soil Research*, v. 35, p. 131-147, 1997.
- FRIEDEL, J.K.; LANGER, T.; SIEBE, C.; STAHR, K. Effects of long-term waste water irrigation on soil organic matter, soil microbial biomass and its activities in central Mexico. *Biology and Fertility Soils*, v. 31, p. 414-421, 2000.
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: *METHODS of soil analysis: chemical and microbiological properties*. Madison: ASA-SSSA, 1982. p. 582-594 (Agronomy monograph, 9).
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reaction*. New York: Wiley Interscience, 1994. 443 p.
- XIAOLI, C.; SHIMAOKA, T.; QIANG, G.; YOUCAI, Z. Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ^{13}C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS. *Waste Management*, v. 28, p. 896-903, 2008.