

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

***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. Sequestro 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

EDITORES

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori

Física, Dra., Pesquisadora
Embrapa Instrumentação
C.P 741, CEP 13560-970
São Carlos (SP)
debora@cnpdia.embrapa.br

Ladislau Martin Neto

Físico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
C.P 741, CEP 13560-970
São Carlos (SP)
martin@cnpdia.embrapa.br

Wilson Tadeu Lopes da Silva

Químico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
C.P 741, CEP 13560-970
São Carlos (SP)
wilson@cnpdia.embrapa.br

José Manoel Marconcini

Engenheiro de materiais, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
C.P 741, CEP 13560-970
São Carlos (SP)
marconcini@cnpdia.embrapa.br

Victor Bertucci Neto

Engenheiro elétrico, Dr., Pesquisador
Embrapa Instrumentação
C.P 741, CEP 13560-970
São Carlos (SP)
victor@cnpdia.embrapa.br

AGRADECIMENTOS

A rede AGRORECICLA agradece a todos os seus membros e também aos que deram suporte para que o seu primeiro workshop fosse realizado com sucesso, em especial: Fernando Hiene, Mônica Laurito, Joana Casturina da Silva, Keite Alina Marques da Silva, Elisliene Luciene Morais Negri Solo, Ivan Martucci Franco, Jacqueline Bartolomeu da Silva Barreiro e Marisa Rosana Lourenço da Silva.

Agradecemos igualmente ao Chefe Geral da Embrapa Instrumentação, Dr. Luiz H. C. Mattoso, ao Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento, Dr. João M. Naime, ao gerente da Área de Comunicação&Negócios, Edílson P. Fragalle, à Chefe Adjunta de Administração, Maria do Socorro Monzane, e a gestora do Macroprograma 2, Dra. Daniela Biaggioni Lopes.

Não podemos esquecer-nos de agradecer também a equipe responsável pela confecção e elaboração deste volume, em especial: Valentim Monzane, Fernando Hiene, Valéria de Fátima Cardoso, Manoela Campos e Camila Fernanda Borges.

SÚMARIO

Processo Humifert: fabricação de compostos fertilizantes organo-fosfatados através de rocha fosfática e resíduos orgânico.....	13
Aline Carneiro Silverol e Maria Cristina Motta de Toledo	
Avaliação das propriedades mecânicas em palhas de milho.....	19
André C. Americhi, José M. Marconcini, Flavia F. Teixeira, Maria C. D. Paes	
Avaliação de comportamento de carbono do solo em áreas sob adição de lodo de esgoto.....	25
Bruno Henrique Martins, Sérgio Gaiad, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Ladislau Martin-Neto	
Avaliação de matéria orgânica de solo sob adição de águas residuárias.....	31
Bruno Henrique Martins, Larissa Macedo dos Santos, Célia Regina Montes, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Ladislau Martin-Neto	
Diminuição do tempo de compostagem através da moagem dos resíduos orgânicos.....	35
Caio Souza Pires, Márcio Pereira Borali, Rosalvo Tiago Ruffino	
Nitrogênio total no solo em função da aplicação de lodo de esgoto.....	41
Cíntia Carla Avalhães, Cássio Hamilton Abreu Junior, Carlos Alberto Baca Maldonado, Lúcia Pittol Firme	
Caracterização da matéria orgânica de solos com aplicação de águas residuárias por fluorescência e fluorescência induzida por laser (FIL).....	44
Cleber Hilário dos Santos; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori; Marcelo Camponez do Brasil Cardinali; Ladislau Martin-Neto; Célia Regina Montes; Adolpho José Melfi	
Aplicação da espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) na quantificação de C em amostras de solo inteiro.....	49
Robson Marcel da Silva ; Cleber Hilário dos Santos; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori; Edilene Cristina Ferreira; Ednaldo José Ferreira; Renan Arnon Romano; Camila Miranda Carvalho; Ladislau Martin-Neto; Célia Regina Montes; Adolpho José Melfi	
Caracterização de ácidos húmicos por fluorescência tridimensional em solos sob aplicação de águas residuárias.....	54
Cleber Hilário dos Santos; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori; Marcelo Camponez do Brasil Cardinali; Ladislau Martin-Neto; Célia Regina Montes; Adolpho José Melfi	
Avaliação de método LIBS para determinação multielementar de contaminantes em solos sobre aplicação de lodo de esgoto.....	59
Edilene Cristina Ferreira, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Ednaldo José Ferreira, Larissa Macedo dos Santos, Ladislau Martin-Neto e Ana Rita De Araújo Nogueira	
Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de bagaço de cevada da agroindústria cervejeira.....	63
Daniele Pereira Amaral; Diego Palmiro Ramírez Ascheri; Carlos Wanderlei Piler de Carvalho; José Luis Ramírez Ascheri; Cristina Yoshie Takeiti	
Nanocristais de celulose obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar: um dos principais agro-resíduos do estado de São Paulo.....	69
Franciéli Borges de Oliveira , José Manoel Marconcini, Luiz Henrique Capparelli Mattoso	
Caracterização térmica e morfológica dos materiais utilizados no estudo de compósitos de polietileno de baixa densidade e fibra de côco.....	74
Morsyleide de Freitas Rosa e Edson Noriyuki Ito	
Caracterização de lignina, resíduos, compostos e solos tratados com resíduos por ressonância paramagnética eletrônica.....	81
Larissa Macedo Dos Santos, Lucimar Lopes Fialho, Marcelo Luiz Simões, Wilson Tadeu Lopes da Silva, Wanderley José De Melo, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Ladislau Martin-Neto	

Caracterização de lodos de esgotos e de solos tratados com esse resíduo.....	87
Larissa Macedo dos Santos, Marcelo Luiz Simões, Wilson Tadeu Lopes da Silva, Wanderley José de Melo, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Ana Rita de Araújo Nogueira, Ladislau Martin-Neto	
Humificação da matéria orgânica de solo irrigado com efluente: estudos com espectroscopia de fluorescência e teor de carbono via úmida.....	93
Lilian Fernanda de A. Martelli, Tânia L. de Almeida, Lívia Botacini F. Pigatin; Leandro Augusto G. de Godoi, Mariani Mussi, Wilson Tadeu L. da Silva	
Grau de humificação de solos sob aplicação de compostos orgânicos de origem agroindustrial e urbana.....	97
Lívia B. Favoretto Pigatin; Mariani Mussi de Mattos; Tânia Leme de Almeida; Lilian Fernanda de A. Martelli; Aurélio Vinicius Borsato; Wilson Tadeu L. da Silva; Ladislau Martin-Neto	
Lodo de esgoto como fonte de nitrogênio e fósforo em floresta de eucalipto.....	101
Lucia Pittol Firme, Carlos Maldonado Baca, Cassio Hamilton Abreu Junior, Sebastião Pires de Moraes Neto, Takashi Muraoka, José Luis Gava	
Análise de substâncias húmicas extraídas de solos sob adição de diferentes compostos orgânicos por FTIR.....	106
Mariani Mussi de Mattos; Lívia B. Favoretto Pigatin; Aurélio Vinicius Borsato; Tânia Leme de Almeida; Lilian Fernanda de A. Martelli; Wilson Tadeu L. da Silva; Ladislau Martin-Neto.	
Determinação de matéria orgânica em solos submetidos à adição de efluente De fossa séptica biodigestora.....	111
Natália Galindo, Wilson Tadeu Lopes da Silva	
Utilização de resíduos de construção e de demolição reciclados (RCD-R) como corretivos da acidez do solo.....	116
Paulo Renato Orlandi Lasso; José Renato do Guanor; Rodrigo Donizeti Cardoso; Alberto Carlos de Campos Bernardi; Carlos Manoel Pedro Vaz; Caue Ribeiro; Osny Oliveira Santos Bacchi	
Utilização de resíduos de construção e de demolição reciclados (RCD-R) como corretivos da acidez do solo.....	122
Paulo Renato Orlandi Lasso; José Renato do Guanor; Rodrigo Donizeti Cardoso; Alberto Carlos de Campos Bernardi; Carlos Manoel Pedro Vaz; Caue Ribeiro; Osny Oliveira Santos Bacchi	
Aprimoramento do sistema portátil de espectroscopia de fluorescência induzida por laser para análise de solos e resíduos.....	127
Renan Arnon Romano; Débora Milori; Cleber Hilário dos Santos; Aline Segnini; Ladislau Martin-Neto	
Monitoramento tecnológico mundial em resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos com uso de base de patentes e software bibliométrico.....	131
Sandra Protter Gouvêa	
Amido termoplástico reforçado com fibra de bagaço de cana-de-açúcar.....	136
Talick Canella Gozzoli; Kléber Augusto da Silva; Elisangela Corradini; Eliangela de M. Teixeira; Luiz Henrique Capparelli Mattoso; José Manoel Marconcini	
Caracterização espectroscópica de solo sob aplicação de biossólido: avaliação do potencial de seqüestro de carbono.....	140
Tânia L. de Almeida; Lívia Botacini F. Pigatin; Lilian Fernanda de A. Martelli; Mariani Mussi; Wilson Tadeu L. da Silva; Ladislau Martin-Neto; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori	
Tecnologias de pré-tratamento e seus efeitos na microestrutura do bagaço de cana-de-açúcar.....	145
Ursula F. Rodríguez-Zúñiga, Cristiane S. Farinas, Francielle N. Gonçalves, Victor Bertucci Neto, Sonia Couri, Silvio Crestana	
Automação de processos de fermentação sólida para produção de enzimas com uso de resíduos.....	150
Victor Bertucci Neto, Rafael Frederico Fonseca, Cristiane Sanchez Farinas, Rodrigo Andrade Ramos	



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

Apresentação

Os enormes desafios da sustentabilidade ambiental dos sistemas produtivos requerem alternativas inovadoras e viáveis também dos pontos de vistas econômico e social. Para isto a abordagem necessariamente passa pela incorporação de novos métodos e técnicas em um grande esforço de pesquisa e desenvolvimento visando a geração de inovações a serem incorporadas pelo setor produtivo. Há grande ocorrência de resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos especialmente na região Centro-Sul do País, dada a elevada concentração populacional, com produção de resíduos em grande quantidade, e em grande parte com alternativas de descarte não sustentáveis. A Embrapa vem se dedicando a estas demandas por soluções em problemas ambientais de forma estratégica em suas linhas de pesquisa, sendo esta publicação uma demonstração de como se podem propor alternativas aos resíduos agrícolas, agroindustriais, e urbanos, seja na caracterização, aproveitamento, ou na geração de novos produtos de forma sustentável. A lista de temas e técnicas de abordagem a cada problema é extensa, com propostas para incorporação de novos métodos de reciclagem de resíduos, geração de novos usos e aplicações, efeitos de processos de reciclagem no solo, uso de efluentes de lagoas de tratamento de esgoto e do próprio lodo de esgoto urbanos, caracterização físico-química dos solos e das plantas, considerando-se também aquelas relacionadas a produtos não alimentícios, como cana-de-açúcar, florestas plantadas, oleaginosas para biodiesel entre outros. Além disso, também são avaliados métodos de compostagem combinando resíduos com diferentes composições com o objetivo de gerar materiais com níveis de fertilidade mínimos. Também são considerados os dejetos de bovinos, frangos e suínos, palhas e bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça, resíduos de corte de florestas plantadas e de madeiras, poda de árvores, penas de frangos, com enfoque para uso como combustíveis renováveis e de novos materiais. Acreditamos que os textos apresentados neste livro possam colaborar significativamente no conhecimento do assunto, visando cada vez mais o desenvolvimento da agropecuária, com foco no respeito aos recursos naturais existentes no País, tema este cada vez mais demandado pela sociedade brasileira e mundial.

Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Chefe Geral



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

Prefácio

O avanço da sociedade brasileira na agricultura, pecuária e agroindústria tem fortalecido a economia, gerando emprego, renda e divisas para o Brasil. Um dos aspectos atuais do desenvolvimento econômico é garantir a sustentabilidade na produção de bens e serviços, compatibilizando e permitindo um equilíbrio quanto aos aspectos ambientais, sociais e econômicos da produção agrícola e agroindustrial. Neste cenário, a Embrapa vem desenvolvendo pesquisas que contribuem com soluções para resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos.

No projeto de pesquisa da rede AgreRecicla propôs-se a incorporação de novos métodos de reciclagem de resíduos e da geração de novos usos e aplicações (no conceito internacional de biorrefinarias). Para tal, diversos objetivos foram tratados visando desde o desenvolvimento de metodologias de análise de materiais e produtos, até aplicação de resíduos da atividade agropecuária para melhoria de atributos do solo, como fertilizante ou condicionador; melhoria de novos materiais (polímeros reforçados com fibras vegetais, por exemplo); bem como a geração de energia renovável a partir da biomassa (celulose para produção de etanol de segunda geração e biogás).

Entretanto, sabemos que existe ainda uma série de desafios relevantes dos pontos de vistas científico e especialmente tecnológico a serem superados.

A rede de pesquisa AgreRecicla conta com a organização de Workshops periódicos, sendo o material apresentado neste livro uma coletânea do que foi apresentado no evento que ocorreu nos dias 28 e 29 de outubro de 2010. Nas próximas páginas o leitor poderá se deparar com um relato de resultados obtidos na rede agrerecicla até o momento.

Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Coordenadora da Rede AgreRecicla



PROCESSO HUMIFERT: FABRICAÇÃO DE COMPOSTOS FERTILIZANTES ORGANO-FOSFATADOS ATRAVÉS DE ROCHA FOSFÁTICA E RESÍDUOS ORGÂNICOS

Aline Carneiro SILVEROL¹ e Maria Cristina Motta de TOLEDO^{1,2}

(1) Programa de Pós Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP, São Paulo, SP.

(2) Escola de Artes, Ciências e Humanidades, USP, São Paulo, SP.

Resumo - O processo Humifert de produção de fertilizantes organo-fosfatados constitui-se em uma alternativa de fabricação de fertilizantes, pois utiliza materiais orgânicos descartados e materiais fosfáticos variados, incluindo aqueles considerados inadequados aos processos industriais atualmente em uso, seja por seus baixos teores ou difícil beneficiamento. O material orgânico pode provir de resíduos de origem urbana e/ou agrícola, favorecendo e ampliando o uso desse tipo de material.

Palavras-chave: apatita, fósforo, matéria orgânica, fertilizantes alternativos.

Introdução

O fósforo (P) é um elemento insubstituível e essencial para todos os organismos vivos e para a viabilidade da produção agrícola (CONDRON, 2004; HANRAHAN et al. 2005; SANNIGRAHI et al. 2006; TAKIGUCHI et al. 2007; OELKERS e VALSAMI-JONES, 2008; VACCARI, 2009). A rocha fosfática é uma das únicas fontes econômicas de P devido à presença do mineral apatita $[Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)]$, principal portador de P, para a produção de fertilizantes e outros insumos químicos.

No Brasil, a fabricação de fertilizantes utiliza predominantemente rochas ígneas ou materiais gerados por seu intemperismo, que respondem pela maior parte da produção (Angico dos Dias – BA; Catalão I – GO; Tapira e Araxá – MG; Jacupiranga e Juquiá – SP); pequena parte da produção provém de jazidas sedimentares (Patos de Minas – MG e Irecê – BA). Outros locais apresentam-se em fase de pesquisa de reservas ou de viabilidade de produção (Maicuru – PA; Santa Quitéria e Itatira – CE; Alhandra – PB; Abreu Lima e Igarassu – PE; Patrocínio – MG; Anitápolis – SC; Iperó – SP e Arraias – TO).

A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil baseia-se, principalmente, no tratamento sulfúrico de concentrados de apatita, que requerem teores de aproximadamente 34-37% de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Ao final do processo é gerado um grande volume de rejeitos, como o fosfogesso, que é um co-produto oriundo da neutralização do ácido sulfúrico com o calcário (SUMNER, 2000).

Entretanto, grande parte do minério brasileiro possui muitos problemas de beneficiamento; a maioria do minério utilizado, com exceção de Jacupiranga (SP), que explora a rocha sã, é residual, formado por alteração intempérica, que promove alterações nos grãos de apatita e geração de fosfatos secundários e oxihidróxidos de ferro, todos fatores de dificuldades no beneficiamento. A situação é agravada pelas normas brasileiras de fertilizantes, que, além de demandarem concentrados de alta solubilidade (inadequados ao clima tropical, em que a alta pluviosidade facilita a solubilização do P, que é intensamente lixiviado e/ou fixado pelos minerais, sem aproveitamento pelas plantas), exigem certo grau de pureza, o que é inócuo, pois há impurezas que não prejudicam a eficiência agrônômica, mas necessitam de tratamentos caros e complexos para separação e eliminação do produto final, ocasionando em perdas de P durante o processo de beneficiamento, gerando desperdício de rocha fosfática.

Diversos estudos apontam uma realidade preocupante, visto que as reservas globais de P são finitas e não renováveis, e que este recurso poderá desaparecer em menos de 50 anos (CORDELL et al. 2009; GILBERT, 2009; VACCARI, 2009). Considerando esse quadro, e devido a importância do P na sociedade, é crescente a preocupação com a melhor utilização de suas fontes.

Por outro lado, com o crescimento da população mundial, aumenta a necessidade de produzir mais alimentos. Além disso, com os problemas ambientais relacionados ao aquecimento global, o incentivo e a produção de biocombustíveis têm aumentado rapidamente, também aumentando a demanda por fertilizantes.

O crescimento da população também gera acréscimo substancial na geração de resíduos urbanos, especialmente lodo de esgoto doméstico, justificando a necessidade do estudo de novas alternativas de aproveitamento dos materiais fosfáticos e, adicionalmente, ampliação do uso dos resíduos gerados.

O processo Humifert de produção de fertilizantes (STERNICHA, 1988) organo-fosfatados constitui uma alternativa de fabricação de fertilizantes, utilizando materiais orgânicos descartados e materiais fosfáticos variados, incluindo aqueles considerados inadequados aos processos industriais atualmente em uso, seja por seus baixos teores ou difícil beneficiamento. O material orgânico pode provir de resíduos de origem urbana e/ou agrícola, favorecendo e ampliando o uso desse tipo de material.

Além disso, os compostos Humifert podem apresentar características mais apropriadas ao clima tropical, com liberação mais lenta de P_2O_5 e, ainda, acrescentando matéria orgânica nos solos, melhorando suas características físico-químicas e possibilitando um aumento de produtividade.

O processo Humifert baseia-se no ataque da mistura rocha fosfática mais material orgânico por ácido nítrico nascente, formado a partir do contato da umidade presente na mistura com os óxidos nítricos produzidos pelo reator através da oxidação da amônia por catalizadores de telas de platina. O ácido nítrico nascente ataca a apatita, liberando o P para a fase orgânica; e também ataca a matéria orgânica, degradando-a e transformando-a.

As pesquisas relacionadas ao processo Humifert iniciaram-se na França na década de 80 (AMOROS, 1987; ROUQUET, 1989; BIDEGAIN, 1995; SOUZA, 1998) e, no Brasil, a partir de 2004, com a construção de um reator em escala de bancada, no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Foi produzida uma série de compostos no reator brasileiro, caracterizados por diversas técnicas analíticas e avaliados com relação à sua eficiência agrônômica (SILVEROL et al. 2007; BENEDITO et al. 2010). Entretanto, os resultados obtidos mostraram que o processo ataca a rocha fosfática, tornando o P mais solúvel e disponível; no entanto, o ataque ainda não era satisfatório, já que os compostos ainda apresentavam grãos residuais de apatita e baixa solubilidade em água.

Na tentativa de tornar as reações mais eficientes, foram realizadas uma série de modificações (RODRIGUES, [2010]) com o objetivo de obter compostos Humifert com maior solubilidade de P.

Assim, os objetivos principais deste trabalho, que fazem parte de uma tese de doutorado (SILVEROL, 2007) foram a fabricação de fertilizantes organo-fosfatados a partir de um minério fosfático e de dois tipos de lodo de esgoto doméstico (biossólido), antes e depois das alterações realizadas no reator, para avaliar se as mudanças promoveram alterações na solubilidade dos compostos.

Materiais e métodos

Os compostos foram fabricados a partir do minério fosfático de Angico dos Dias, BA e dois tipos de lodo de esgoto, um não compostado e outro compostado, proveniente da estação de tratamento de esgoto de Jundiaí, SP, gerando dois tipos de mistura: ADLS (Angico dos Dias mais lodo de esgoto não compostado) e ADLC (Angico dos Dias mais lodo de esgoto compostado).

A produção dos compostos consistiu em duas etapas: (Etapa 1) antes das modificações do reator e (Etapa 2) depois das modificações, gerando 4 conjuntos de compostos, respectivamente, ADLS1 e ADLC1, e ADLS2 e ADLC2.

Os compostos foram fabricados em períodos de tempo de exposição crescentes no reator (0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12h), com o objetivo de investigar o comportamento do fósforo e da matéria orgânica e suas associações e, ainda, a solubilidade do P nos compostos antes das modificações no reator.

A solubilidade do P foi determinada de acordo com metodologia sugerida por Brasil (2007), através do P_2O_5 solúvel em citrato neutro de amônio (CNA + H_2O), P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 2% e P_2O_5 solúvel em água.

Resultados e discussão

Para o primeiro conjunto de compostos, fabricados antes das modificações do reator, os resultados obtidos mostraram que os compostos com lodo não compostado (ADLS1) (Figura 1) e com lodo compostado (ADLC1) (Figura 2) apresentaram valores semelhantes com relação à solubilidade, para todos os extratores utilizados. Os valores mais significativos de solubilidade para os compostos produzidos na primeira etapa foram obtidos no extrator CNA, mostrando que houve uma solubilização do P, tanto para ADLS1 quanto para ADLC1. Entretanto, o lodo compostado apresentou valores um pouco superiores quando comparados com o lodo não compostado. Essa diferença pode ser atribuída à natureza do material orgânico, já que ADLC foi fabricado com um material compostado, que é mais rico em ácidos orgânicos, que podem ter potencializado o ataque ácido, liberando mais P.

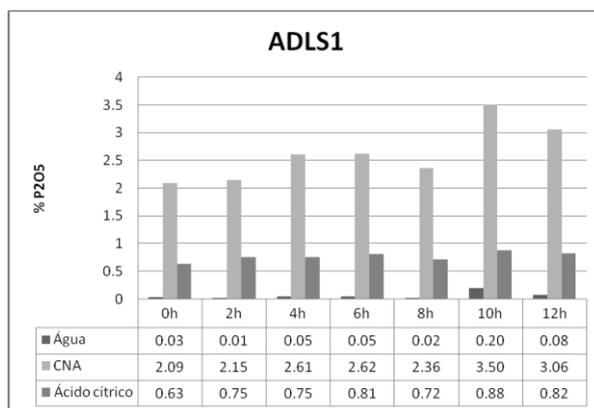


Figura 1 - Solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico para os compostos ADLS1, expressa em % P_2O_5 .

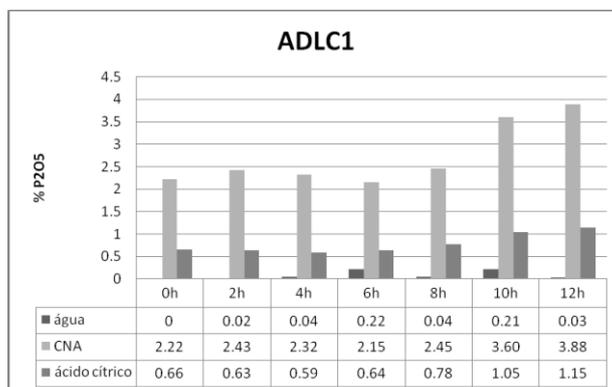


Figura 2 - Solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico para os compostos ADLC1, expressa em % P_2O_5 .

Já os resultados obtidos para os compostos produzidos na segunda etapa, após as modificações no reator, apresentaram mudanças e avanços importantes com relação à disponibilidade do P.

Os compostos produzidos com o lodo de esgoto compostado (ADLC2) (Figura 3) apresentaram resultados um pouco superiores do que os compostos com lodo não compostado (Figura 4). Além disso, os melhores resultados com relação à solubilidade foram obtidos no extrator ácido cítrico 2%, ao contrário do que ocorreu com os compostos produzidos na primeira etapa, para os quais os resultados mais expressivos foram obtidos com o extrator CNA.

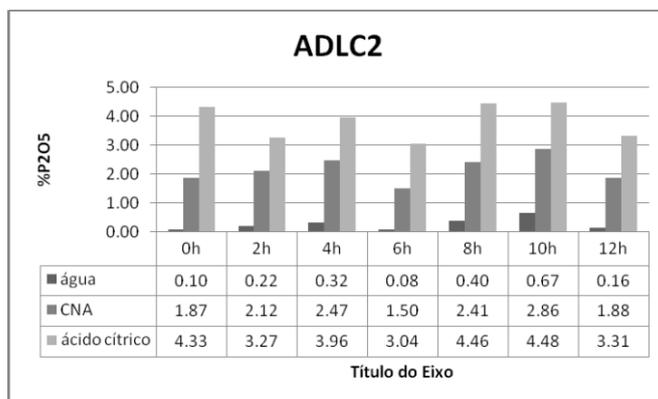


Figura 3 - Solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico para os compostos ADLC2, expressa em % P₂O₅.

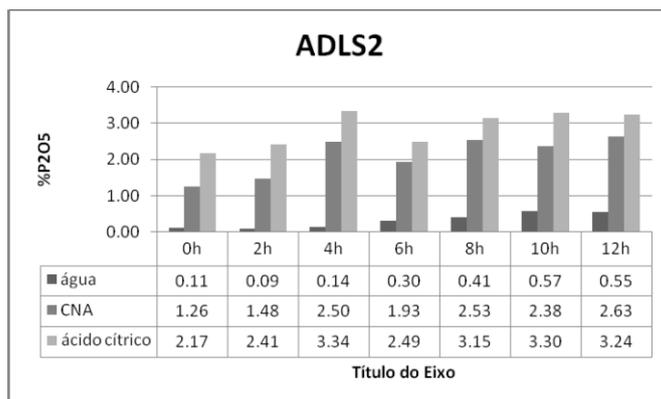


Figura 4 - Solubilidade de P nos extratores água, citrato neutro de amônio e ácido cítrico para os compostos ADLS2, expressa em % P₂O₅.

Para o processo Humifert, esses resultados indicam um importante avanço, já que o P extraído no extrator ácido cítrico 2% representa melhor o P mais disponível às plantas que o P extraído em CNA. Ainda, podemos destacar que houve um importante aumento do P extraído em água, ou seja, o P prontamente disponível às plantas, tanto para os compostos ADLC2 e ADLS2, quando comparados com os compostos produzidos na primeira etapa (ADLC1 e ADLS1), antes das modificações no reator. Isso mostra que as modificações realizadas no reator apresentaram efeitos positivos, possivelmente tornando as reações mais eficientes.

Conclusões

Os resultados obtidos através da análise de solubilidade do P mostraram que as modificações realizadas no reator Humifert causaram importantes mudanças na solubilidade dos compostos quando comparados com a mistura inicial (0h).

Os compostos obtidos na segunda etapa de produção (ADLS2 e ADLC2), ou seja, após as modificações, apresentaram melhores resultados de solubilidade em água e em ácido cítrico 2%, e valores menores para citrato neutro de amônio (CNA), quando comparados com os compostos produzidos na primeira etapa (ADLS1 e ADLC1). Esses resultados sugerem que o ataque pode ter sido mais eficiente após as modificações, aumentando o rendimento das reações e, conseqüentemente, intensificando o ataque da mistura.

Agradecimentos

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP; FAPESP (2008/50057-0); CNPq e CAPES (0099-08-2).

Referências

- AMOROS, B. **Interactions entre des composés humiques et les phosphates monocalcique et dicalcique**. 1987. 191 f. Thèse (doctorat), L`Institut National Polytechnique de Toulouse.
- BENEDITO, D. da S.; PROCHNOW, L. I.; SILVEROL, A. C.; TOLEDO, M. C. M. Eficiência agrônômica de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. **Bragantia**, Campinas, v. 69, p. 191-199, 2010.
- BIDEGAIN, R. **Composition d'un amendement organo-phosphate obtenu par traitement aux oxydes d'azote de composés ligno-cellulosiques. Valeur agronomique comparée à un compost**. 1995. 201 f. Thèse (doctorat), L`Institut National Polytechnique de Toulouse.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília, DF: Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 2007. 141 p.
- CONDRON, L. M. Phosphorus: surplus and deficiency. In: SCHJONNING, P.; ELMHOLT, S.; CHRISTENSEN, B. T. **Managing soil quality: challenges in modern agriculture**. New York, USA: CABI Publishing, 2004. p. 69-84.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J-T., WHITE, S. The history of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, Guildford, v. 19, p. 292-305, 2009.
- GILBERT, N. The disappearing nutrient. **Nature**, London, v. 46, p. 716-718, 2009.
- HANRAHAN, G.; SALMASSI, T. M.; KHACHIKIAN, C. S.; FOSTER, K. L. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. **Talanta**, London, v. 66, p. 435-444, 2005.
- OELKERS, E. H. ; VALSAMI-JONES, E. Phosphate mineral reactivity and global sustainability. **Elements**, Quebec, v. 4, p. 83-87, 2008.
- RODRIGUES, V. L. Dissertação (Mestrado) [2010?]. Engenharia Química, USP. No prelo.
- ROUQUET, N. **Rôle des composés humiques sur la dissolution et la cristallisation du phosphate dicalcique dihydrate (brushite)**. 1989. 145 f. Thèse (Doctorat) - L`Institut National Polytechnique de Toulouse.
- SANNIGRAHI, P.; INGALL, E. D.; BENNER, R. Nature and dynamics of phosphorus-containing components of marine dissolved and particulate organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 70, p. 5868-5882, 2006.
- SANNIGRAHI, P.; INGALL, E. D.; BENNER, R. Nature and dynamics of phosphorus-containing components of marine dissolved and particulate organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 70, p. 5868-5882, 2006.
- SILVEROL, A. C.; TOLEDO, M. C. M. de; BENEDITO, D. da S.; PROCHNOW, L. I. Compostos organo-fosfatados obtidos pelo Processo Humifert. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 21, p. 86-98, 2007.

SOUZA, K. E. Contribution a la valorization de la bagasse par transformations biologique et quimique. Valeur agronomique des composts et propriétés suppressives vis-à-vis du champignon phytopathogène *Fusarium solani*. 1998. 260 f. Thèse (Doctorat) - L`Institut National Polytechnique de Toulouse.

STERNICHA, F. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. **Brevet**, [S. I.], n° 87, p. 13177, 1988.

SUMNER, M. Beneficial use of effluents, wastes and biosolids. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**. [S. I.], v. 31, p. 1701-1715, 2000.

TAKIGUCHI, N.; KISHINO, M.; KURODA, A.; KATO, J.; OHTAKE, H. Effect of mineral elements on phosphorus release from heated sewage sludge. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, p. 2533-2537, 2007.

VACCARI, D. A. Phosphorus: a looming. Scientific American Journal, [S. I.], p. 54-59, Jun. 2009.



AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM PALHAS DE MILHO

André C. Americhi*¹, José M. Marconcini², Flavia F. Teixeira², Maria C. D. Paes²

(1) Laboratório Nacional de Nanotecnologia para a Agricultura (LNNA), Embrapa Instrumentação Agropecuária, P. O Box 741- CEP: 13560-970, São Carlos - SP, Brasil, andrecarara@hotmail.com *

(2) Embrapa Milho e Sorgo, Rod. MG 424 km 45 - P.O Box 285 - CEP 35701-970 Sete Lagoas - MG - Brasil

Plano de Ação: PA-4 n°: 02.07.06.003.00.04

Resumo - Dezenove tipos de palhas de milho foram avaliados por ensaios mecânicos. Através destes ensaios foram medidas as seguintes propriedades: Módulo Elástico, Tensão na Ruptura e Deformação na Ruptura, sendo tais propriedades determinadas tanto na orientação longitudinal quanto transversal das palhas de milho. Foi definida uma metodologia para tratar os dados obtidos nos ensaios mecânicos a fim de se evitar que estes fossem superestimadas ou subestimadas. O Módulo Elástico e a Tensão na Ruptura medidos na orientação longitudinal das fibras foram maiores que na orientação transversal, mostrando anisotropia mecânica das palhas avaliadas.

Palavras-chave: Palha de milho, propriedades mecânicas, Módulo Elástico, Tensão na Ruptura, Deformação na Ruptura

Introdução

O milho é hoje o terceiro grão mais consumido no mundo, perdendo apenas para o arroz e para o trigo. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial deste grão, ficando atrás de EUA e China. Após a colheita, muitos dos resíduos agrícolas, como os caules e palhas, são deixados no solo para se decomporem e com isso, agem como adubo natural. Porém o potencial de uso destes materiais é enorme, sobretudo nas áreas energética (TOLMASQUIM, 2003), têxtil (REDDY e YANG, 2005) e de materiais compósitos (HUDA e YANG, 2008).

Atualmente o maior uso destes materiais é na fabricação de artesanatos (EMATER-DF, 2006). Este trabalho tem como objetivo maior a avaliação de propriedades mecânicas das palhas de milho, para que estas possam vir a ajudar na identificação da melhor palha para uso em artesanato.

Materiais e métodos

Ao todo, foram avaliados dezenove cultivares de palhas de milho do banco de germoplasma da Embrapa Milho e Sorgo.

Dois tipos de corpos de prova foram preparados: com as fibras na direção longitudinal e transversal à direção do ensaio. As amostras foram preparadas manualmente na geometria 9cm x 1cm, com lixas de geometria 2cm x 2cm coladas em cada uma das extremidades. A geometria efetiva da palha de milho, então, foi de 5cm x 1cm., conforme ilustra a imagem a seguir (Figura 1):

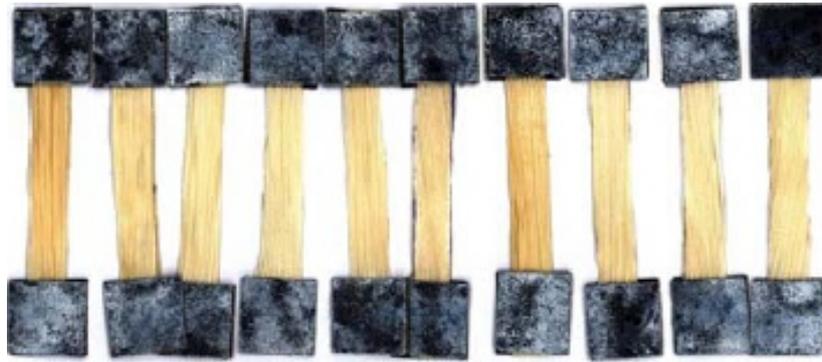


Figura 1 - Amostras na orientação longitudinal das fibras

Os testes de tração foram conduzidos numa máquina universal de ensaio mecânico marca EMIC modelo DL3000 com garras manuais e célula de carga de 50 Kgf. A velocidade do ensaio foi de 5 mm/min. Ao todo, foram avaliados dez corpos de prova de cada cultivar de palha de milho e os dados obtidos dos ensaios foram: Módulo Elástico, Tensão na Ruptura e Deformação na Ruptura.

Na direção transversal, a Deformação na Ruptura e o Módulo Elástico necessitaram correção, pois nesta direção as fibras se apresentam grudadas umas sobre as outras (fenômeno chamado neste trabalho de sanfonamento). No início do ensaio, a alongação da amostra não é aplicada diretamente às fibras, mas é utilizada para o desdobramento das fibras que estão grudadas umas nas outras, e por isso um ajuste é necessário. A Figura 2 mostra o comportamento típico das amostras que apresentam o fenômeno do sanfonamento:

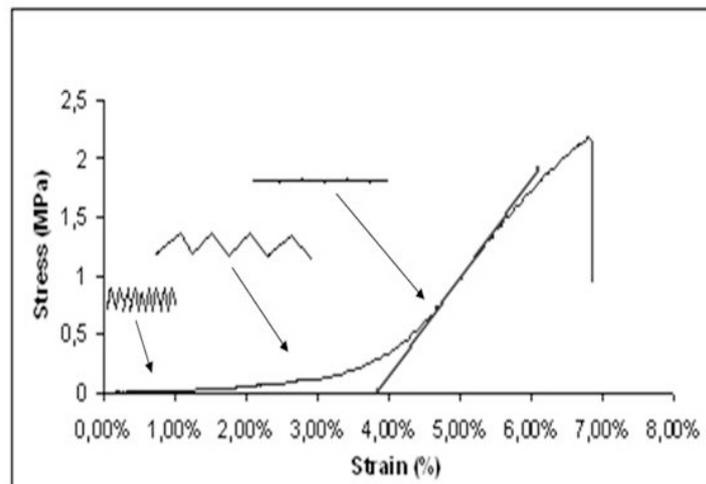


Figura 2 – Esquema do fenômeno do sanfonamento. O ponto em que a linha vermelha toca o eixo x representa o final do fenômeno.

As considerações para o tratamento dos dados obtidos foram as seguintes:

- Para as amostras que não apresentaram o fenômeno, o Módulo Elástico foi obtido para deformações de até 1%, usando a zona com maior inclinação dentro deste intervalo.
- Para as amostras que apresentaram o fenômeno, o tratamento matemático consistiu primeiramente na identificação da região na curva em que o fenômeno aconteceu (pelo relativo baixo nível de tensão comparado ao resto da curva). Após a identificação, traçou-se uma reta tangente à região do gráfico com a maior inclinação. O ponto em que esta reta toca o eixo x representa a deformação que será descontada da deformação final e a inclinação da reta tangente será o Módulo Elástico da amostra (Figura 3).



Figura 3 – Tratamento matemático para as amostras que apresentaram o fenômeno do sanfonamento.

Resultados e discussão

Abaixo são mostradas as tabelas com os dados obtidos a partir dos ensaios. Uma análise estatística foi feita para obter-se a média, desvio padrão, erro padrão da média e valores de máximo e mínimo para cada tipo de palha de milho testada. Todos os dados obtidos foram plotados em gráficos onde as propriedades na longitudinal e transversal são comparadas. A linha $x = y$ representa a região no gráfico onde as propriedades nos dois sentidos das fibras apresentam o mesmo valor (Figuras 4 a 9).

	Módulo Elástico (MPa)											
	Média		D. P.		E. P. M.		Máx.		Mín.		N	
	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T
S1	464	70	82	39	27	12	618	119	382	29	9	10
S2	652	97	168	25	53	9	949	138	454	72	10	8
S3	642	91	142	36	47	11	756	149	381	42	9	10
S4	722	48	194	15	61	5	1072	77	461	29	10	8
S.5	508	96	203	25	64	8	725	124	482	51	10	10
S6	519	87	218	19	69	6	883	123	292	60	10	10
S7	494	37	66	22	22	7	593	83	389	16	9	10
S8	714	69	82	11	26	4	858	85	618	47	10	9
S9	674	133	109	40	35	13	860	181	519	68	10	9
S10	928	47	119	18	38	6	1125	81	680	28	10	10
S11	517	64	83	28	26	11	656	111	395	31	10	7
S12	513	57	106	28	34	9	645	106	358	28	10	10
S13	541	92	116	33	37	11	757	135	421	26	10	10
S14	524	51	157	29	50	9	791	101	256	14	10	10
S15	391	59	87	55	28	17	504	183	270	20	10	10
S16	511	49	118	24	37	8	735	86	365	18	10	8
S17	468	24	120	21	40	8	622	71	261	11	9	7
S18	503	40	100	21	32	7	623	78	295	11	10	9
S19	642	34	37	13	12	4	687	50	578	4	10	10

Figura 4 – Tratamento estatístico descritivo do Módulo Elástico para amostras testadas na longitudinal (L) e transversal (T).

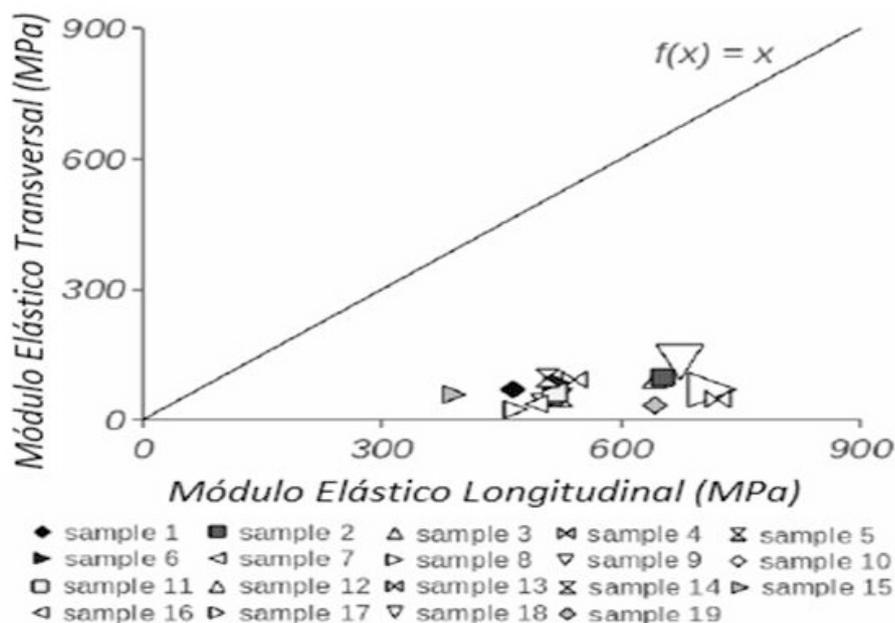


Figura 5 – Gráfico comparando o Módulo Elástico medido na longitudinal (eixo x) e na transversal (eixo y).

<i>Tensão na Ruptura (MPa)</i>												
	Média		D. P.		E. P. M.		Max		Min		N	
	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T
S1	11,17	2,73	2,52	0,71	0,89	0,22	13,61	3,83	6,55	1,56	8	10
S2	17,46	1,71	5,38	0,78	1,70	0,28	25,90	2,62	10,84	0,57	10	8
S3	19,18	2,51	5,06	1,49	1,79	0,47	23,98	4,33	10,79	0,39	8	10
S4	13,67	1,12	4,09	0,33	1,29	0,12	20,53	1,59	8,44	0,57	10	8
S5	10,26	2,02	2,14	0,57	0,68	0,17	13,86	2,71	7,24	0,63	10	10
S6	7,82	2,56	5,83	1,02	1,84	0,32	20,23	4,00	5,93	1,02	10	10
S7	11,51	0,96	1,80	0,40	0,60	0,13	15,22	1,95	9,29	0,66	9	10
S8	14,64	2,85	3,59	0,59	1,13	0,20	22,27	3,60	9,92	1,97	10	9
S9	13,18	2,73	3,13	1,33	0,99	0,44	17,05	4,53	9,04	1,00	10	9
S10	20,31	1,47	3,21	0,52	1,02	0,16	24,22	2,09	13,96	0,53	10	10
S11	10,27	1,48	2,07	0,73	0,66	0,28	13,52	2,65	7,22	0,85	10	7
S12	10,19	2,05	2,96	0,92	0,94	0,29	15,72	4,14	6,89	1,04	10	10
S13	13,09	1,73	3,20	1,00	1,01	0,32	18,06	3,05	7,66	0,11	10	10
S14	11,60	1,74	3,55	0,51	1,12	0,16	18,27	2,64	6,70	0,92	10	10
S15	9,82	0,97	3,16	0,55	1,00	0,17	13,67	2,13	5,34	0,44	10	10
S16	9,65	0,96	3,75	0,74	1,19	0,26	17,84	2,09	4,54	0,36	10	8
S17	10,27	0,98	2,88	0,52	0,96	0,20	16,84	1,78	7,04	0,25	9	7
S18	11,80	0,86	2,26	0,44	0,71	0,15	14,55	1,60	7,05	0,41	10	9
S19	12,55	0,99	2,70	0,43	0,85	0,14	16,45	1,54	9,19	0,06	10	10

Figura 6 – Tratamento estatístico descritivo da Tensão na Ruptura para amostras testadas na longitudinal (L) e transversal (T).

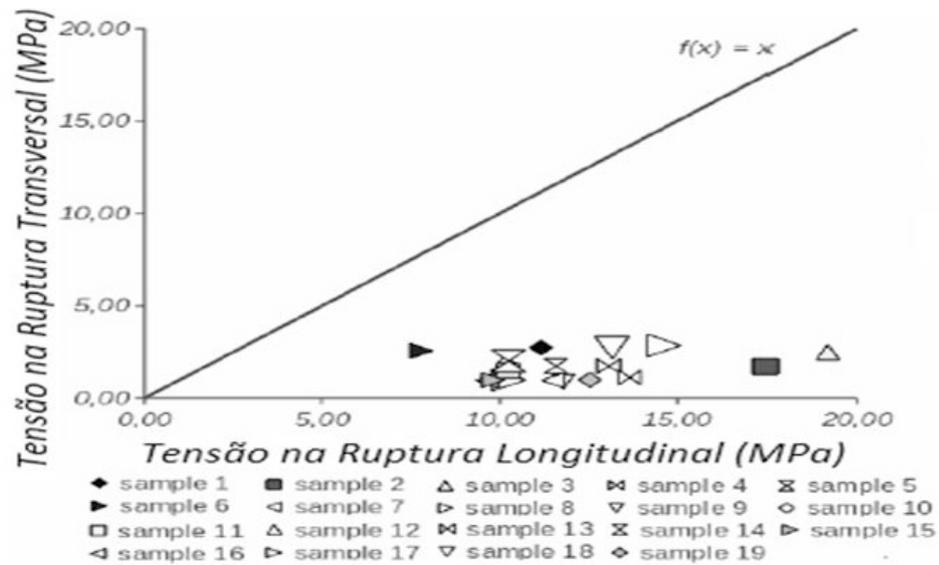


Figura 7 – Gráfico comparando a Tensão na Ruptura medida na longitudinal (eixo x) e na transversal (eixo y).

Deformação na Ruptura (%)												
	Média		D. P.		E. P. M.		Max		Min		N	
	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T	L	T
S1	3,80	5,70	0,98	2,71	0,35	0,86	4,81	8,45	2,22	2,04	8	10
S 2	4,45	1,81	1,25	0,87	0,40	0,31	7,37	3,46	3,01	0,56	10	8
S 3	5,15	3,99	0,66	2,15	0,23	0,68	6,04	7,24	4,02	0,56	8	10
S 4	3,27	2,81	0,91	1,41	0,29	0,50	4,53	4,52	1,73	1,16	10	8
S 5	3,82	2,04	3,61	0,58	1,14	0,18	13,86	3,27	1,65	1,16	10	10
S 6	3,26	3,16	1,95	1,07	0,62	0,34	6,05	4,59	2,75	1,36	10	10
S 7	5,33	3,85	1,53	1,06	0,51	0,34	7,38	5,13	3,37	1,95	9	10
S 8	3,85	4,74	0,96	1,07	0,30	0,36	5,10	6,32	2,59	3,10	10	9
S 9	3,47	1,87	1,02	0,50	0,32	0,17	5,35	2,61	2,30	1,16	10	9
S 10	5,63	3,30	1,27	1,45	0,40	0,46	7,73	5,37	3,99	1,33	10	10
S 11	3,39	2,50	0,70	1,19	0,22	0,45	4,83	4,99	2,05	1,46	10	7
S 12	3,54	3,96	0,84	1,06	0,27	0,33	5,53	5,32	2,78	2,56	10	10
S 13	3,93	1,78	1,10	0,82	0,35	0,26	6,17	3,28	2,30	0,41	10	10
S 14	3,46	4,78	0,58	2,33	0,18	0,74	4,30	8,27	2,70	1,98	10	10
S 15	4,21	3,86	1,14	2,52	0,36	0,80	5,35	8,79	2,22	0,30	10	10
S 16	3,25	2,10	0,99	0,97	0,31	0,34	5,64	3,26	1,61	0,47	10	8
S 17	4,14	6,90	1,36	3,95	0,45	1,49	6,77	10,77	2,41	1,22	9	7
S 18	5,19	3,53	1,27	1,01	0,40	0,34	8,05	4,96	3,62	2,20	10	9
S 19	3,53	3,06	1,08	1,17	0,34	0,37	5,63	5,51	2,00	1,47	10	10

Figura 8 – Tratamento estatístico descritivo da Deformação na Ruptura para amostras testadas na longitudinal (L) e transversal (T).

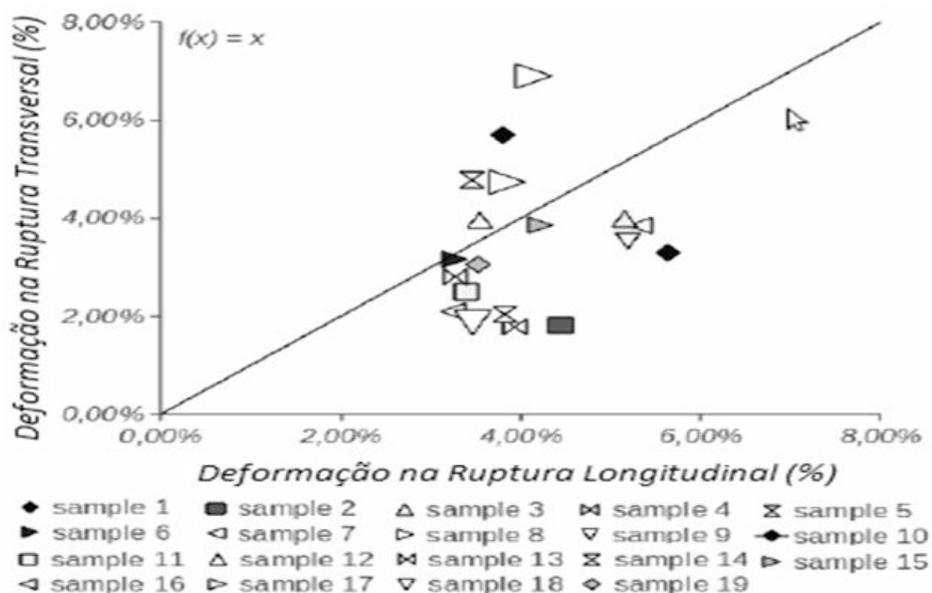


Figura 9 – Gráfico comparando a Deformação na Ruptura medida na longitudinal (eixo x) e na transversal (eixo y).

Pode-se observar que o Módulo Elástico e a Tensão na Ruptura apresentam valores maiores na direção longitudinal das fibras, mas a Deformação na Ruptura apresenta seus pontos no gráfico próximos à região onde $x = y$, mostrando resultados parecidos em ambas as direções. Quanto às correções matemáticas, se estas não tivessem sido feitas, os valores de Módulo Elástico na direção transversal das palhas seriam subestimados e os valores de Deformação na Ruptura seriam superestimados. Isto acontece devido ao fenômeno do sanfonamento.

Conclusões

Uma metodologia foi definida para melhor avaliação dos dados de Módulo Elástico e Deformação na Ruptura obtidos, para que erros associados ao fenômeno do sanfonamento fossem evitados.

Foi verificado no módulo Elástico e Tensão na Ruptura anisotropia mecânica para as palhas testadas. Pela soma das médias em ambas as direções, percebeu-se que o módulo Elástico na direção longitudinal das palhas é quase nove vezes maior que para a direção transversal, e a Tensão na ruptura é mais de sete vezes maior na direção longitudinal.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA

Referências

- EMATER-DF. **Artesanato em palha de milho**. Distrito Federal, 2006. Disponível em: <www.Emater.df.gov.br/sites/200/229/00000106.doc>. Acesso em: 31 maio 2010.
- HUDA, S.; YANG, Y. Chemically Extracted Cornhusk Fibers as Reinforcement in Light-Weight Poly(propylene) Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S. l.], V. 293, N. 3, P. 235-243, 2008.
- REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, Amsterdam, v. 23, n.1, p. 22-27, 2005
- TOLMASQUIM, M. T. Fontes Renováveis de **Energia do Brasil**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2003. p. 1-515.



AVALIAÇÃO DE COMPORTAMENTO DE CARBONO DO SOLO EM ÁREAS SOB ADIÇÃO DE LODO DE ESGOTO

Bruno Henrique Martins^{1,2} Sérgio Gaiad³, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹, Ladislau Martin-Neto⁴

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil; e-mail: brunohm@cnpdia.embrapa.br

(2) Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos, SP, Brasil

(3) Embrapa Florestas, Colombo, PR, Brasil

(4) Embrapa Labex, Beltsville, Maryland, USA

Resumo - Nos últimos anos, a prática de uso de lodo de esgoto (LE) como condicionador de solos em sistemas agro florestais tem se mostrado uma alternativa ambiental, evitando sua disposição em aterros. O presente estudo avalia o comportamento do C (teor e grau de humificação de matéria orgânica de solo (MOS)) em áreas sob adição de LE, comparando com áreas não acondicionadas, em dois campos experimentais, analisando sobre seu uso sustentável como ferramenta de mitigação de gases de efeito estufa e sequestro de carbono. Os dados obtidos demonstram comportamentos inversos entre os parâmetros analisados em ambas as fazendas, denotando a necessidade de continuidade de experimentos de campo.

Palavras-chave: Matéria Orgânica de Solo (MOS), Lodo de Esgoto (LE), Teor de Carbono, Análise Elementar, Fluorescência Induzida por Laser (FIL)

Introdução

De acordo com dados do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC), nos últimos anos a emissão de gases do efeito estufa, na sua maior parte CO₂, tem aumentado em cerca de 70%, conseqüente à ação antropogênica, sendo em grande parte relacionada a manejos agrícolas incorretos, agravando dessa maneira o cenário de aquecimento global. O solo, dependendo do tipo de manejo empregado, tem função tanto de fonte emissora quanto sumidouro de CO₂ atmosférico (SINGH et al., 2009). Segundo Kukal et al. (2009), atividades agrícolas exercem profunda influência no conteúdo de carbono orgânico do solo, tanto em longo quanto em curto prazo.

Plantas terrestres fixam dióxido de carbono (CO₂) na forma de compostos orgânicos através do mecanismo de fotossíntese, também conhecido, em nível de ecossistema, como produção primária bruta (do inglês gross primary production, "GPP"), no que diz respeito ao fluxo de carbono. O GPP terrestre representa o maior fluxo global de carbono, sendo responsável por algumas atribuições tais como respiração e crescimento (BEER et al., 2010).

Ainda, de acordo com os mesmos, juntamente com o processo de respiração, o GPP representa um dos principais mecanismos de controle da troca de CO₂ entre solo e atmosfera, propiciando a capacidade de compensação do montante de dióxido de carbono emitido pelas atividades antropogênicas

Em complemento, Suddick et al. (2010), afirmam que práticas de manejo influenciam tanto a entrada de C orgânico no solo, através de adição de condicionadores orgânicos (input), quanto a saída de C (output), por sua decomposição, e, conseqüente, emissão para atmosfera na forma de CO₂. Contudo, no momento em que o output torna-se maior que o input, existirá uma maior emissão de CO₂ e seguinte declínio no conteúdo de matéria orgânica do solo.

Algumas práticas de uso do solo têm oferecido a possibilidade de redução de emissão e seqüestro de CO₂ (BARRETO et al., 2009). Assim, tem crescido o interesse do homem na capacidade apresentada pelos solos e sistemas agrícolas em seqüestro de carbono em compostos orgânicos, como ferramenta de mitigação e redução da emissão de CO₂ para

atmosfera (BUSSE et al., 2009).

O uso de lodo de esgoto como condicionador de solo e fonte de macro e micro nutrientes tem se mostrado uma técnica promissora como reutilização deste passivo (FERNANDEZ et al., 2009). Segundo os mesmos, tal material é rico em carbono orgânico e representa, dentre outros atributos, fonte de matéria orgânica, e, se manejado corretamente, tem a capacidade de restaurar a fertilidade em solos agrícolas degradados sob atividade intensa de plantio de culturas.

A influência do lodo de esgoto junto à fertilidade ocorre por sua ação em propriedades químicas, físicas e biológicas do solo; além de ter o potencial de recuperação de estrutura solo pela incorporação de material orgânico (RATHOD et al., 2009).

Assim sendo, tendo em vista seu teor de matéria orgânica e elementos químicos, o lodo de esgoto tem sido estudado como fonte de carbono e nutrientes na agricultura, sendo considerada uma alternativa de baixo custo para sua disposição (PATHAK, et al., 2009; LIMA, et al., 2009).

Dessa maneira, o propósito deste estudo é avaliar o comportamento de carbono do solo, em termos de conteúdo e grau de humificação de MOS, em áreas sob adição de LE (em comparação com áreas de controle, sem adição), analisando sobre benefícios e sustentabilidade de seu uso em sistemas agro florestais como ferramenta de acondicionamento de solo e sequestro de carbono atmosférico.

Materiais e métodos

O estudo realizado desenvolve-se em dois campos experimentais, consistindo de duas fazendas sob plantação de eucalipto, com perfis de solo diferentes, instaladas em Itatinga, interior de São Paulo e financiadas pela empresa Suzano Papel e Celulose. A primeira fazenda (Entre Rios) apresenta solo do tipo latossolo vermelho-amarelo distrófico típico, com teor de argila variando entre 16 e 20%, enquanto a segunda (Areona) apresenta-se como neossolo quartzarênico órtico típico, com teor de argila variando entre 5 e 12%.

O plantio de eucalipto iniciou-se em 2004 na primeira fazenda, ao passo que, na segunda, iniciou-se em 2008.

Ambas as fazendas receberam aplicação de lodo na dosagem entre 1500 e 2000 kg/ha, dez dias antes do início das atividades.

As amostras analisadas foram coletadas nas profundidades 0-10 e 10-20 cm, nas duas fazendas, em triplicata, em áreas submetidas e não submetidas à adição de lodo de esgoto.

A identificação das amostras, em cada fazenda, foi feita de acordo com a adição de LE, como se segue: ER 60 (fazenda Entre Rios com adição de LE), ER 228 (fazenda Entre Rios sem adição de LE), AN 254 (fazenda Areona com adição de LE) e AN 36 (fazenda Areona sem adição de LE).

As determinações de teor de carbono foram realizadas por análise elementar e as análises de FIL (fluorescência induzida por laser) foram realizadas de acordo com metodologia de Milori et al. (2006).

Resultados e discussão

Os dados obtidos demonstram comportamentos inversos entre os parâmetros analisados em ambas as fazendas. No caso da fazenda Entre Rios, a adição de LE provavelmente aumentou a atividade microbiana no solo pelo incremento de matéria orgânica fresca, o que, em um segundo estágio, deve ter desencadeado decréscimo no teor de C do solo pela degradação de frações mais lábeis (FONTAINE et al. 2007).

Ainda de acordo com Fontaine et al. (2007), em seu estudo sobre estabilidade de carbono orgânico no solo, o aumento de matéria orgânica fresca em profundidade pode

levar à perda de carbono mais antigo (estabilizado) do solo, o acarreta em decréscimo do conteúdo total de C em função do tempo, levando à ocorrência de priming effect no solo. Contudo este comportamento observado é alarmante, pois pode trazer limitações à estrutura e fertilidade do solo.

Os resultados obtidos para as amostras da fazenda Areona mostraram um comportamento inverso ao apresentado pelas amostras da fazenda Entre Rios. Foi observado que o valor de conteúdo de C nas áreas sob adição de LE é maior do que as áreas sem adição, nas profundidades analisadas.

A característica principal do perfil de solo apresentado nesta fazenda é a maior fração de areia e menor fração de carbono. Dessa maneira, não é esperada uma interação forte entre o LE aplicado e o conteúdo de matéria orgânica deste solo. Assim, o maior conteúdo de C verificado nas áreas submetidas à adição de C, provavelmente deve-se ao acúmulo de fração mais lábil de C.

Contudo, de acordo com os dados obtidos, o manejo com adição de lodo de esgoto na fazenda Areona promove um melhor acúmulo de carbono, em comparação com o mesmo manejo na fazenda Entre Rios.

Os resultados obtidos de teor de C para amostras de ambas as fazendas estão ilustrados pela Figura 1.

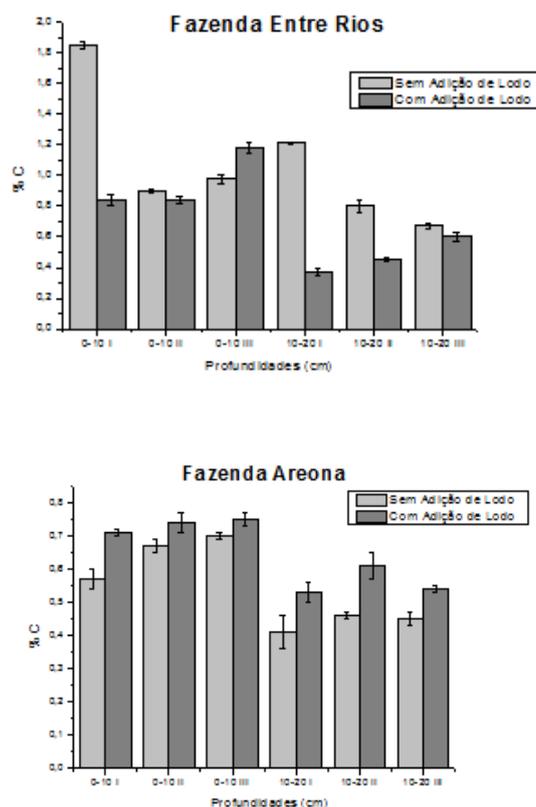


Figura 1 – Valores de teor de C (%C) obtidos para as amostras analisadas

Os resultados de grau de humificação obtidos para as amostras da fazenda Entre Rios mostram aumento em torno de 100 % nas áreas submetidas à adição de LE, em comparação às áreas de controle (sem LE). Uma hipótese para explicar tal comportamento é a alteração de atividade microbiana no solo, pela adição de LE, levando a degradação de frações mais lábeis de C, e conseqüentemente, permanência de frações recalcitrantes (menos suscetíveis à degradação microbiana), e, portanto,

maior grau de humificação (complementando os dados de teor de C para a área). Ainda, a adição de LE em si pode agregar frações recalcitrantes ao solo, tornando-se parte integral da MOS (uma vez que LE possui elevado conteúdo de matéria orgânica), levando ao aumento de grau de humificação. Os resultados de grau de humificação (H_{FIL}) obtidos para as amostras analisadas, em ambas as fazendas, são ilustrados pela Figura 2.

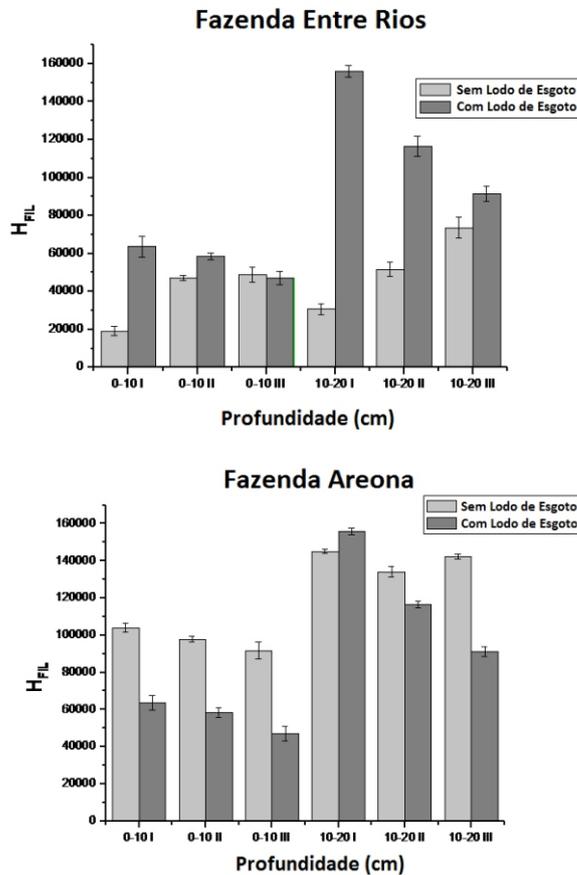


Figura 2 – Valores de grau de humificação (H_{FIL}) obtidos para as amostras analisadas

Os resultados de grau de humificação obtidos para as amostras da fazenda Areona mostram decréscimo em torno de 29% nas áreas submetidas à adição de LE, em comparação às áreas sem adição.

Este comportamento pode ser atribuído a um possível acúmulo de frações lábeis de C no lugar de frações mais recalcitrantes, após a adição de LE. Outra hipótese para o comportamento seria o fato de que, como mencionado anteriormente, o solo desta fazenda ser um neossolo quartzarênico (com uma maior fração de areia em sua constituição), ou seja, não espera-se que haja características de interação forte entre seu conteúdo de matéria orgânica e o LE.

Dessa forma, o resultado de decréscimo nos valores de grau de humificação nas áreas sob adição de LE complementa os valores de teor de C obtidos.

Conclusões

A problemática abordada é contemporânea e desperta interesse tanto nacional quanto internacional (MAHECHA et al., 2010), uma vez que a quantificação e entendimento da intensidade de mecanismos de interação entre atividades agrícolas (além de demais ecossistemas terrestres) e insumos orgânicos constituem os maiores desafios no que diz respeito à compreensão do ciclo global de carbono.

O condicionamento de solos com lodo de esgoto pode ser positivo em determinadas condições, e por esta razão, cada caso deve ser estudado a fundo detalhadamente. Contudo, estudos visando seu uso de forma correta, evitando conseqüências negativas ao ambiente onde aplicado, tais como contaminação de solo e perda de conteúdo de C, devem ser continuamente realizados.

Dessa maneira, os estudos de campo devem continuar em ambas fazendas para validar e confirmar as tendências iniciais observadas. Novas alternativas de manejo de solo em sistemas florestais podem ser obtidas para condicionamento de solo em condições sustentáveis com benefícios ambientais.

Agradecimentos

CAPES, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, EMBRAPA FLORESTAS e IQSC/USP.

Referências

- BARRETO, R. C.; MADARI, B. E.; MADDOCK, J. E. L.; MACHADO, P. L. O. A.; TORRES, E.; FRANCHINI, J.; COSTA, A. R. The impact of soil management on aggregation, carbon stabilization and carbon loss as CO₂ in the surface layer of a Rhodic Ferralsol in Southern Brazil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 132, p. 243–251, 2009.
- BEER, C.; REICHSTEIN, M.; TOMELLERI, E.; CIAIS, P.; JUNG, M.; CARVALHAIS, N.; RÖDENBECK, C.; ARAIN, M. A.; BALDOCCHI, D.; BONAN, G. B.; BONDEAU, A.; CESCATTI, A.; LASSLOP, G.; LINDROTH, A.; LOMAS, M.; LUYSSAERT, S.; MARGOLIS, H.; OLESON, K. W.; ROUPSARD, O.; VEENENDAAL, E.; VIOVY, N.; WILLIAMS, C.; WOODWARD, F. I.; PAPALE, D. Terrestrial gross carbon dioxide uptake: global distribution and covariation with climate. **Science**, [S. l.], v. 329, p. 834-838, 2010.
- BUSSE, M. D.; SANCHEZ, F. G.; RATCLIFF, A. W.; BUTNOR, J. R.; CARTER, E. A.; POWERS, R. F. Soil carbon sequestration and changes in fungal and bacterial biomass following incorporation of forest residues. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 41, p. 220–227, 2009.
- FERNÁNDEZ, J. M.; PLAZA, C.; GARCÍA-GIL, J. C.; PÓLO, A. Biochemical properties and barley yield in a semiarid Mediterranean soil amended with two kinds of sewage sludge. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 42, p. 18-24, 2009.
- FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; BDIQUI, N.; MARY, B.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. **Nature**, London, v. 450, p. 277-281, 2007.
- KUKAL, S. S.; BENBI, D. K. Soil organic carbon sequestration in relation to organic and inorganic fertilization in rice–wheat and maize–wheat systems. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 102, p. 87-92, 2009.
- LIMA, D. L. D.; SANTOS, S. M.; SCHERER, H. W.; SCHNEIDER, R. J.; DUARTE, A. C.; SANTOS, E. B. H.; ESTEVES, V. I. Effects of organic and inorganic amendments on soil organic matter properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 150, p. 38-45, 2009.
- MAHECHA, M. D.; REICHSTEIN, M.; CARVALHAIS, N.; LASSLOP, G.; LANGE, H.; SENEVIRATNE, S. I.; VARGAS, R.; AMMANN, C.; ARAIN, M. A.; CESCATTI, A.; JANSSENS, I. A.; MIGLIAVACCA, M.; MONTAGNANI, L.; RICHARDSON, A. D. Global convergence in the temperature sensitivity of respiration at ecosystem level. **Science**, [S. l.], v. 329, p. 838-840, 2010.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 70, p. 57-63, 2006.

- PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. **Journal of Environmental Management**, London, v. 90, p. 2343-2353, 2009.
- RATHOD, P. H.; PATEL, J. C.; SHAH, M. R.; JHALA, A.J. Recycling gamma irradiated sewage sludge as fertilizer: A case study using onion (*Alium cepa*). **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 41, p. 223-233, 2009.
- SINGH, K.P.; GHOSHAL, N.; SINGH, S. Soil carbon dioxide flux, carbon sequestration and crop productivity in a tropical dryland agroecosystem: Influence of organic inputs of varying resource quality. **Applied Soil Ecology, Amsterdam**, v. 42, p. 243-253, 2009.
- SUDDICK, E. C.; SCOW, K. M.; HORWATH, H. R.; JACKSON, L. E.; SMART, D. R.; MITCHELL, J.; SIX, J. The potential for California agricultural crop soils to reduce greenhouse gas emissions: a holistic evaluation. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 107, p. 123-162, 2010.



AVALIAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLO SOB ADIÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Bruno Henrique Martins^{1,2}, Larissa Macedo dos Santos³, Célia Regina Montes⁴,
Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹, Ladislau Martin-Neto⁵

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil; e-mail: brunohm@cnpdia.embrapa.br

(2) Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos, SP, Brasil

(3) Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Química, São Carlos, SP, Brasil

(4) Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba, SP, Brasil

(5) Embrapa Labex, Beltsville, Maryland, USA

Plano de Ação: PA 2 n°: 02.07.06.003.00.02

Resumo - A busca por novas fontes de irrigação de culturas em substituição à água utilizada tem se tornado uma crescente em diversos países. No Brasil, país que tem na agricultura um dos principais pilares de sua economia, tal busca revela-se de primeira importância. O presente trabalho avalia a possibilidade do uso de efluente de esgoto tratado (EET) como fonte de irrigação em sistemas agrícolas, utilizando campo experimental. Os dados obtidos demonstram decréscimo de teor de carbono e aumento de grau de humificação em amostras de áreas submetidas à irrigação com EET. Os resultados mostraram-se alarmantes, sugerindo a necessidade de continuidade de experimentos de campo.

Palavras-chave: Matéria Orgânica de Solo (MOS), Efluente de Esgoto Tratado (EET), Teor de Carbono, Fluorescência Induzida por Laser (FIL)

Introdução

A crescente demanda de água nas cidades tem feito o homem buscar diferentes fontes para a irrigação de culturas, uma vez que a atividade agrícola consome uma grande quantidade deste recurso.

Conforme MONTES et al. (2004) a água representa um recurso natural limitante do desenvolvimento, tanto em atividades industriais quanto agrícolas e tem tido sua qualidade avariada pelo mau uso e poluição, em grande parte gerada pelo descarte direto de efluentes brutos e tratados em cursos d'água.

De acordo com levantamento realizado pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo), somente o município de São Paulo, através de sua ETE (estação de tratamento de esgoto), gera 3.000 L.s⁻¹ de EET (efluente de esgoto tratado).

Entretanto, dentro da Política Nacional de Recursos Hídricos ainda não existe regulamentação para o uso de águas residuárias (como o EET) em quaisquer atividades.

Neste contexto, o uso de EET, industrial ou doméstico, substituindo a água hoje utilizada em práticas de irrigação de culturas, tem se mostrado uma medida promissora.

Dessa maneira, o presente estudo tem por objetivo avaliar o comportamento da matéria orgânica do solo submetido ou não à irrigação com EET, ponderando sobre a sustentabilidade de seu uso em solos agrícolas em substituição à água empregada, como contribuição inédita de um amplo projeto temático.

Materiais e métodos

O estudo realizado é parte de projeto temático, financiado pela FAPESP e sob coordenação do Prof. Dr. Adolpho Jose Melfi, sobre uso de efluentes de esgoto tratado por meio de processo

biológico em solos agrícolas. O projeto é constituído por grupo multidisciplinar de pesquisa e teve início em Janeiro de 2003.

O campo experimental foi instalado em local adjacente à estação de tratamento de esgoto, do tipo australiano e operada pela Sabesp, na cidade de Lins, interior de São Paulo (49°50'W, 22°21'S), constituindo área de cultivo de cana-de-açúcar.

As amostras foram coletadas no perfil de 0-10 cm a 80-100 cm, em três repetições por condição avaliada, de acordo com a adição de EET na seguinte forma: SI – sem irrigação, 100 – irrigação com EET e umidade de solo na capacidade de campo e 200 – irrigação com EET e umidade de solo 100% acima da capacidade de solo.

As determinações de teor de carbono foram realizadas por análise elementar (NELSON e SOMMERS, 1996) e as análises de FIL (fluorescência induzida por laser) foram realizadas de acordo com metodologia de MILORI et al., (2006).

Resultados e discussão

Os resultados de teor de C obtidos para as amostras analisadas demonstram decréscimo de conteúdo nas áreas sob adição de EET, quando em comparação à área de controle (SI). O decréscimo mostrou-se mais pronunciado em amostras correspondentes à condição de irrigação 200 (umidade de solo 100% acima da capacidade de campo), conforme mostra a Figura 1.

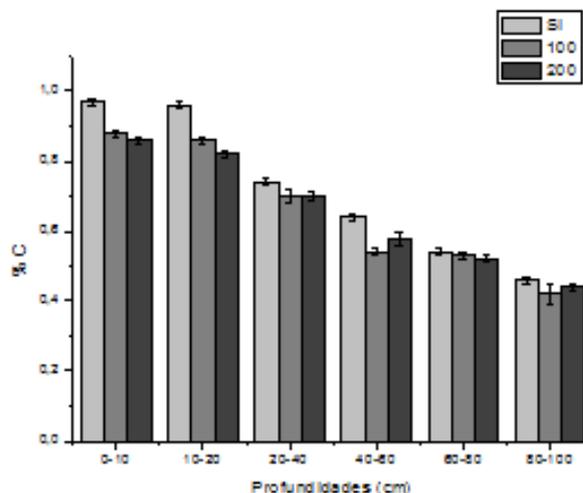


Figura 1 – Valores de teor de C (%C) obtidos para as amostras analisadas

O comportamento apresentado sugere uma possível diminuição do conteúdo de C correspondente à fração lábil, causado pelo provável aumento de atividade microbiana no solo, devido à ação do EET junto ao solo.

Estudos prévios realizados sobre o uso de EET como fonte de irrigação em sistemas agrícolas, denotam que a aplicação pode levar a alteração na taxa de degradação da MOS (FALKINER e SMITH, 1997), podendo ainda vir a causar alteração no ciclo de carbono no solo.

Contudo, a mesma resposta de diminuição de teor de C foi observada, no mesmo campo experimental, quando da irrigação convencional (água) (GLOAGUEN, 2006). Dessa forma, sugere-se que o próprio solo apresente característica intrínseca de perda de C, mostrando-se mais acentuada pela adição de EET.

Todavia, o resultado apresentado é alarmante, em se tratando de um solo que apresenta menos de 1% de C, uma vez que o resultado também pode ser indício da ocorrência de priming effect no local (FONTAINE et al, 2007), levando à perda de C mais antigo (estabilizado) no solo pela ação microbiana acelerada pelo aumento de disponibilidade de matéria orgânica fresca (causada pela adição do EET).

Os resultados de grau de humificação obtidos através de fluorescência induzida por laser (FIL) para as amostras analisadas são ilustrados pela Figura 2.

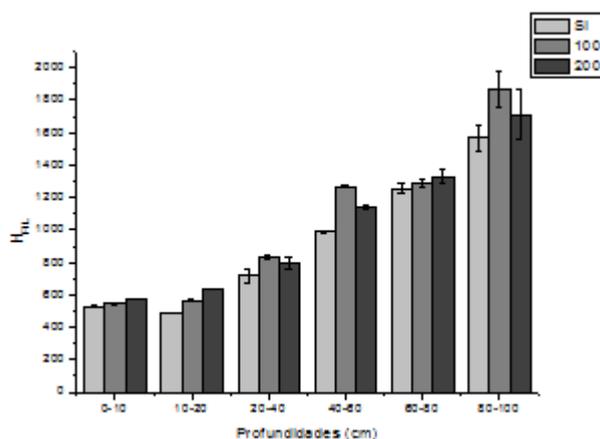


Figura 2 – Valores de grau de humificação (H_{FIL}) obtidos para as amostras analisadas

Os resultados obtidos denotam maiores valores de grau de humificação em amostras referentes às áreas submetidas à adição de EET, sobretudo à área de condição 200.

O perfil apresentado complementa os dados de teor de carbono obtidos, uma vez que, observam-se os maiores reflexos da irrigação com EET na condição 200.

Dessa maneira, pode-se atribuir tal comportamento de aumento de grau de humificação à elevação de atividade microbiana, de acordo com a condição de irrigação, levando à diminuição no conteúdo de C pela degradação de frações mais lábeis, predominando frações mais recalcitrantes (menos suscetíveis à ação de degradação microbiana), conforme verificado pela espectroscopia de FIL, sendo coerente com os resultados anteriores.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, pode-se notar que o uso de EET como fonte de irrigação, em substituição à água, deve ser feito com parcimônia, pois pode trazer limitações à estrutura e fertilidade do solo, levando-se em consideração se tratar de um solo com menos de 1% de conteúdo de C.

Todavia, experimentos de campo devem ser continuados a fim de confirmar e validar as tendências iniciais detectadas, bem como para buscar alternativas de manejos de solos e culturas para viabilizar a aplicação de EET em condições que sejam sustentáveis.

Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, CENA, ESALQ e IQSC/USP.

Referências

- FALKINER, R. A.; SMITH, C. J. Change in soil chemistry in effluent-irrigated *Pinus radiata* and *Eucalyptus grandis*. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, p. 131-147, 1997.
- FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; BDIQUI, N.; MARY, B.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. **Nature**, London, v. 450, p. 277-281, 2007.
- GLOAGUEN, T. V. **Transferências de espécies químicas através de um solo cultivado com milho e girassol e fertirrigado com efluente de esgoto doméstico**. 2006. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.;
GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples
using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society America Journal**,
Madison, v. 70, p. 57-63, 2006.

MONTES, C. R.; FONSECA, A. F.; MELFI, A. J.; GLOAGUEN, T.; MENDONÇA, F. C.; PIVELLI,
R. P.; HERPIN, U.; SANTOS, A. P. R.; FORTI, M. C.; LUCAS, Y.; MOUNIER, S.; CARVALHO,
A.; ALMEIDA, V. V.; CARDINALLI, C. G.; STEFFEN, T.; MONTEIRO R. C. Agricultural use of
stabilization pond effluent: a case study in the city of Lins (SP, Brazil). In: MARTIN-NETO, L.;
MILORI, D. M. B. P.; SILVA, W. T. L. (Ed.). **Humic substances and soil and water environment**.
São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004. p. 732-734.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In:
SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison: SSSA/ASA, 1996.
p. 961-1010.



DIMINUIÇÃO DO TEMPO DE COMPOSTAGEM ATRAVÉS DA MOAGEM DOS RESÍDUOS ORGÂNICOS

Caio Souza Pires^{1,2}, Márcio Pereira Borali², Rosalvo Tiago Ruffino²

(1) Escola de Engenharia de São Carlos, USP

(2) Aliança Orgânica Soluções Ambientais Ltda.

E-mail de contato: caio.pires@usp.br; marcioborali@gmail.com; rosalvo.tiago@terra.com.br

PA 3 n° 02.07.06.003.00.03

Resumo - Esse trabalho teve como objetivo avaliar se a diminuição da granulometria dos resíduos orgânicos acarretaria na diminuição do tempo de compostagem. Foram montadas 5 leiras, sendo uma de testemunha e as outras 4 foram trituradas em um moinho. Foram acompanhadas a Aeração, pH, Temperatura, Massa, Relação C/N, Umidade das leiras e a Abertura das peneiras utilizadas na moagem. As leiras trituradas atingiram a bioestabilização em menos tempo e o composto apresentou um aspecto (cor e odor) melhor.

Palavras-chave: Resíduos Urbanos, Resíduos Sólidos Domiciliares, Resíduos Orgânicos, Compostagem

Introdução

De acordo com Frésca (2007, p.115) os Resíduos Sólidos Domiciliares (RSD) produzidos pelo município de São Carlos possuem, em massa, 59,08% de Matéria Orgânica. O município de São Carlos produz 152 toneladas de RSD por dia (MASSUKADO, 2008, p.152), sendo 59% a fração orgânica, todos os dias são gerados, aproximadamente, 90 toneladas de resíduos orgânicos. De acordo com Kiehl (2004) a matéria orgânica demora de 60 a 90 dias para se bioestabilizar, se considerarmos o tratamento através de métodos de compostagem tradicionais. É uma quantidade significativa de resíduos para um tempo muito extenso de tratamento.

É necessário buscar formas de diminuir o tempo de realização da compostagem para assim viabilizar a compostagem da fração orgânica dos RSD em escala Municipal.

É preciso encontrar formas de melhorar o processo de compostagem em escala municipal de forma a obter um composto de boa qualidade em menos tempo. Nesse trabalho, referente ao processo FAPESP PIPE n° 07/51771-6 da Aliança Orgânica Soluções Ambientais Ltda., estudamos as variações do tempo do processo de compostagem através do controle da granulometria da fração orgânica dos RSD a ser compostada.

Materiais e métodos

Os RSD utilizados foram provenientes de estabelecimento alimentício da cidade de São Carlos, havendo certa predominância de cascas de laranja. Nas atividades desenvolvidas foi investigado o uso de moinho de facas na trituração da fração orgânica dos RSD com a intenção de diminuir a granulometria do material a ser compostado e assim diminuir o tempo de decomposição da matéria orgânica. Para controlar a granulometria dos resíduos triturados foi estudado o emprego de peneiras de diferentes granulometrias: 5 mm, 10 mm e 20 mm acopladas ao moinho.

Foram montadas cinco leiras de compostagem: LA (testemunha), LB, LC, LD e LE. A leira testemunha (LA) não foi triturada.

As fotos das leiras no início e final do processo estão apresentadas na Tabela 2.

Foram observadas as variáveis envolvidas no processo de compostagem (Aeração, Temperatura, Umidade, Relação C/N, Granulometria, pH e Massa):

Aeração e revolvimento: A aeração das leiras de compostagem foi realizada três vezes por semana através de revolvimento manual com o auxílio de enxadas e pás.

Temperatura: O acompanhamento da variação da temperatura foi realizado através da medição com termômetro digital em cinco pontos amostrais em cada leira. Esses pontos de medição foram distribuídos de maneira a ter-se uma temperatura média em cada leira, sendo quatro medições ao redor da pilha e uma no centro. As medições de temperatura foram realizadas três vezes por semana sempre antes do revolvimento das leiras.

Umidade: A umidade foi controlada, empiricamente, através da adição de água, a qual era realizada após o revolvimento.

Relação C/N: Foi realizada uma análise da relação C/N de cada leira após dois meses do início do processo. As análises foram realizadas no Laboratório de Hidráulica e Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento da USP campus São Carlos.

Granulometria: As análises granulométricas foram realizadas no laboratório de Geotecnia da USP campus São Carlos.

Moagem: A operação de moagem foi realizada em um moinho granulador para plástico. Esta máquina tem acoplada uma peneira por onde passa o produto da moagem que pode ser substituída por outra com diâmetro dos furos diferente, como os resíduos eram muito úmidos no início do processo foi utilizado como primeira trituração o moinho sem peneiras e depois foi utilizada uma peneira com furo de diâmetro de 10 mm, evitando assim que os resíduos emplasstrassem na peneira.

pH: As medições de pH foram realizadas no Laboratório de Hidráulica e Saneamento da USP campus São Carlos

Massa: A massa das leiras foi determinada no início do processo de compostagem. A pesagem foi realizada com balança eletrônica.

Resultados e discussão

Os gráficos com a variação da temperatura das leiras são apresentados abaixo

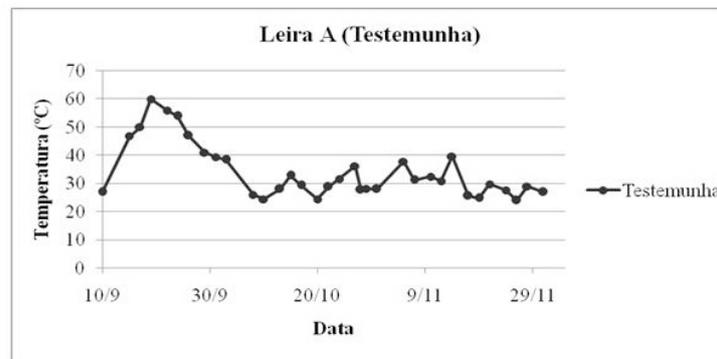


Gráfico 1: Variação da temperatura da Leira A - Testemunha

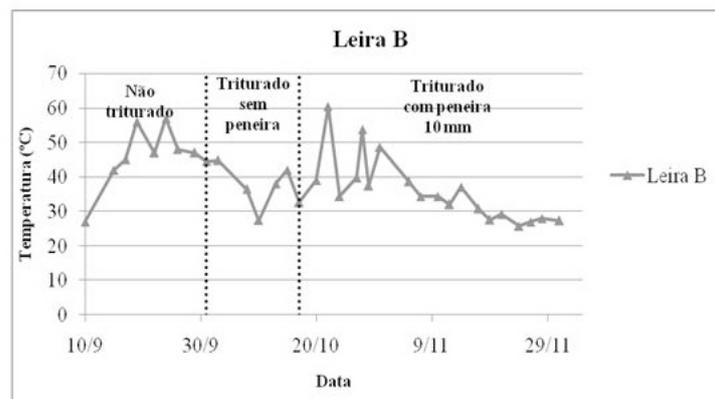


Gráfico 2: Variação da temperatura da Leira B

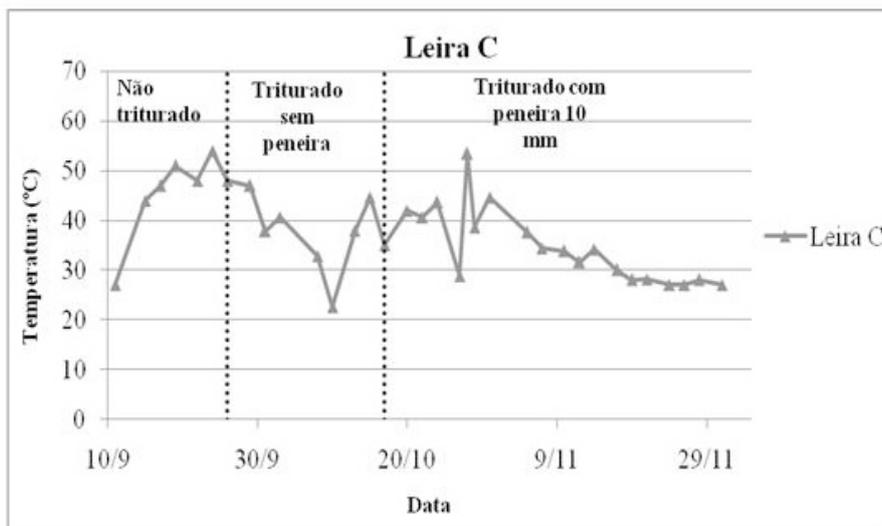


Gráfico 3: Variação da temperatura da Leira C

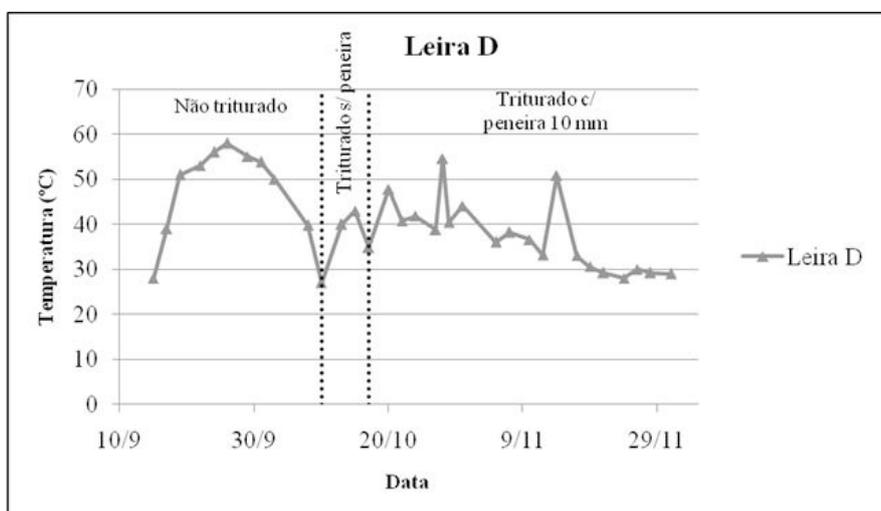


Gráfico 4: Variação da temperatura da Leira D

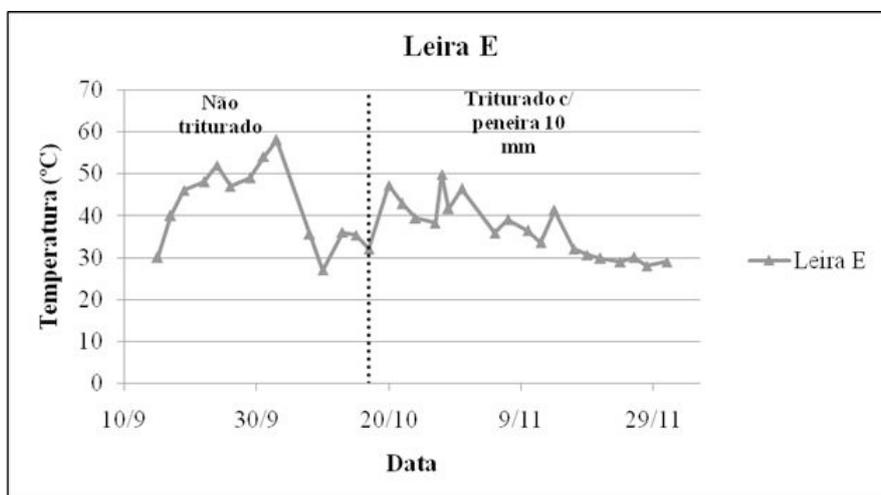


Gráfico 5: Variação da temperatura da Leira E

A linha pontilhada nos gráficos representa o dia em que a leira foi triturada, o texto representa qual granulometria da peneira que foi utilizada.

Podemos observar que, apesar de os gráficos das leiras apresentarem uma tendência parecida de elevação da temperatura no começo do processo e gradual queda com o passar do tempo, após a trituração das leiras, as leiras tiveram um relativo aumento de temperatura, principalmente após a segunda trituração com a peneira de 10 mm. Já a leira A (Testemunha) não apresentou grandes variações na temperatura.

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises laboratoriais realizados 2 meses após a montagem das leiras.

O cálculo da relação C/N da leira E não foi realizado em razão de um erro no procedimento de medição do valor de Nitrogênio (N). Como a compostagem nas leiras D e E tiveram início no mesmo dia e com o mesmo material, presumiremos que a relação C/N das duas leiras era semelhante.

Após dois meses da montagem das leiras, foram realizados os testes laboratoriais. De acordo com Kiehl (2004), o tempo ideal para o composto ser considerado bioestabilizado é de 30 a 60 dias, quando a relação C/N está próxima a 18/1 e o tempo ideal para o composto estar humificado é de 90 a 120 dias, quando a relação C/N está entre 8/1 a 12/1. As análises das leiras foram feitas, aproximadamente, 60 dias após o início do processo. Podemos ver nos resultados na que a leira A (Testemunha) apresentou uma relação C/N (22/1) bem maior em relação às outras leiras, podendo ser considerado um composto bioestabilizado, mesmo que visualmente ainda podíamos distinguir a matéria orgânica como bagaços de cana-de-açúcar e laranja (Tabela 2).

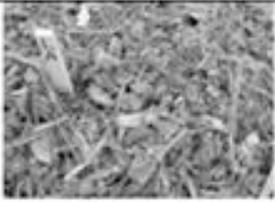
O composto das leiras B, C, D apresentaram, em 60 dias, uma relação C/N de 12/1 o que indicaria um composto humificado.

Os resultados de pH de todas as leiras já caracterizavam que o processo de compostagem já estava acabado, apesar de, como já dito anteriormente, visualmente a Leira A (Testemunha) ainda apresentava materiais pouco modificados.

Tabela 1: Resultados das análises laboratoriais realizadas em 19/11/2008

Análise/Amostra	Leira A	Leira B	Leira C	Leira D	Leira E
Umidade (%)	28,75	22,33	22,27	23,97	24,82
pH	8,88	9,01	9,30	8,86	9,30
Sólidos Totais (%)	71,25	77,67	77,73	76,03	75,18
Sólidos Fixos (%)	46,21	73,44	70,76	57,02	61,20
Sólidos Voláteis (%)	53,79	26,56	29,24	42,98	38,80
Matéria Orgânica (%)	53,79	26,56	29,24	42,98	38,80
Carbono Total (%)	28,88	14,75	16,24	23,88	21,56
Nitrogênio Total (%)	1,32	1,25	1,43	1,99	-
Relação C/N	22,59	11,78	11,38	12,03	-

Tabela 2: Fotos das leiras no início e final do processo no pátio de compostagem localizado na Horta Municipal de São Carlos, SP

Leira	26/09/2008 (Início)	12/11/2008 (Fim)
A		
B		
C		
D		
E		

Conclusões

Pode-se concluir que, se controlados alguns dos fatores que influenciam a compostagem, como umidade, aeração, relação C/N e pH, é possível se trabalhar a granulometria da matéria orgânica para se atingir mais rapidamente a bioestabilização do composto, sem comprometer a qualidade do composto.

Visualmente, ficou claro que por meio do controle granulométrico o composto se torna bioestabilizado em um período muito menor e apresenta um aspecto (cor e odor) melhor.

O método de análise da relação C/N utilizado não foi muito eficiente na leira A (Testemunha), pois ela não foi triturada e, assim, o material presente nela não era homogêneo, dificultando a obtenção de uma amostra que representasse bem a leira. Podemos dizer, então, que o resultado das análises laboratoriais (Relação C/N e pH) realizadas foi otimista, já que visualmente era possível distinguir o material originário do composto, como bagaços de laranja e cana-de-açúcar.

O composto produzido é muito mais homogêneo que o feito por processos tradicionais de compostagem. A granulometria do composto pode ser determinada pelo processo de moagem e assim o composto produzido pode ser utilizado para outros fins.

Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA, USP

Referências

FRÉSCA, F. R. C. **Estudo da geração de resíduos sólidos domiciliares no município de São Carlos, SP, a partir da caracterização física.** 133 f. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto.** 4. Ed. Piracicaba, SP, 2004. 173 p.

MASSUKADO, L. M. **Desenvolvimento do processo de compostagem em unidade descentralizada e proposta de software livre para o gerenciamento municipal dos resíduos sólidos domiciliares.** 182 f. 2008. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.



NITROGÊNIO TOTAL NO SOLO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO

Cíntia Carla Avalhães, Cássio Hamilton Abreu Junior, Carlos Alberto Baca
Maldonado, Lúcia Pittol Firme

Centro de Energia Nuclear na Agricultura
E-mail: cintiavalhaes@hotmail.com
Plano de Ação: PA 3 no 07.06.003.00.03

Resumo - Objetivou-se avaliar o efeito da aplicação de lodo de esgoto, com ou sem adubo nitrogenado e, ou, fosfatado, sobre os teores de nitrogênio total no solo até 46 meses após aplicação do resíduo. Em dezembro de 2004 foi estabelecido um experimento de campo com quatro doses de lodo de esgoto (0; 7,7; 15,1 e 23,1 t ha⁻¹, base seca, equivalentes a 0, 50, 100 e 150% do recomendado, com base no critério do N), nitrogênio (0; 46,9; 95,1 e 142 kg ha⁻¹, equivalentes a 0, 33, 67 e 100% do N recomendado) e fósforo (0; 27,7; 53,6 e 84 kg ha⁻¹, equivalentes a 0, 33, 67 e 100% do P₂O₅ recomendado), em esquema fatorial 4x4x4, com duas repetições. Os teores de N total aumentaram com as doses de lodo e de fertilizante nitrogenado, com maior acúmulo na camada de 0-10 cm.

Palavras-chave: Lodo de esgoto; nitrogênio; reciclagem de resíduos urbanos

Introdução

O tratamento do esgoto gera um resíduo chamado lodo de esgoto. Para as ETEs a disposição do lodo é um dos problemas mais críticos devido aos custos elevados de gerenciamento.

Nos últimos anos, a aplicação de lodo de esgoto no cultivo do eucalipto vem se posicionando como uma alternativa viável para a disposição desse resíduo. Estudos realizados para observar o efeito do lodo de esgoto sobre a ciclagem de nutrientes, as concentrações de nutrientes na fitomassa e na serapilheira e as alterações na fertilidade do solo mostraram efeitos positivos tanto nas características físicas e químicas dos solos como nas características agrônômicas das espécies cultivadas.

Nesse contexto, a hipótese de trabalho é que a aplicação de lodo de esgoto poderia melhorar a disponibilidade dos nutrientes no solo, potencializando o aporte de nutrientes às plantas, bem como o seu desenvolvimento.

O objetivo deste trabalho foi avaliar, com ou sem adição de nitrogênio e fósforo mineral, os teores de N total do solo, em função da aplicação do lodo de esgoto, até 34 meses após sua aplicação no solo.

Material e métodos

O experimento foi instalado em dezembro de 2004, em área de 3,2 ha, na fazenda Entre Rios, da empresa Suzano Bahia Sul Papel e Celulose S.A., localizada no município de Angatuba (SP). Para caracterização do solo da área experimental, em outubro de 2004, foi realizada a amostragem de solo utilizando-se trado tipo sonda, nas camadas 0-20 e 20-40 cm de profundidade, obtendo-se três amostras compostas por cada uma das profundidades, a partir de 10 subamostras. Os teores de N total no solo foram: 430 e 340 mg kg⁻¹ de N, nas camadas de 0-20 e 20-40 cm de profundidade, respectivamente.

Resultados e discussão

Aos 4 meses após plantio, os teores de N-total do solo não mostraram diferenças significativas devida aos fatores doses de lodo, de nitrogênio e de fósforo, observando-se valores médios de 0,50 a 0,63 g kg⁻¹ para a camada 0-10 cm, de 0,39 e 0,43 g kg⁻¹ para 10-20 cm e de 0,30 e 0,36 g kg⁻¹ para 20-40 cm de profundidade, em função das doses de lodo de esgoto. No entanto o modelo estatístico não propiciou ajuste de equação, uma vez que os valores dos coeficientes de determinação foram baixos, como no caso do efeito linear da aplicação de lodo para a profundidade 0-10 cm ($R^2 = 0,37$), e 10-20 cm e quadrático na profundidade 20-40 cm. Aos 34 meses após o plantio, de maneira geral, o fator doses de lodo foi o que causou maior variação nos teores de N-total em todas as profundidades analisadas (0-10; 10-20 e 20-40 cm), seguido pelo fator doses de nitrogênio.

Os teores de N-total, na profundidade de 0 a 10 cm, variaram de 0,13 a 0,40; de 0,23 a 0,67; de 0,26 a 0,76 e de 0,37 a 0,78 g kg⁻¹, para as doses de lodo 0; 7,7; 15,4 e 23,1 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, respectivamente. Os teores de N-total na camada de 0-10 cm variaram de 0,15 a 0,76; de 0,15 a 0,76; de 0,13 a 0,65 e de 0,20 a 0,81 em g kg⁻¹, respectivamente, em função do adubo nitrogenado. Com relação ao adubo fosfatado os teores para a camada 0-10 cm, variaram de 0,13 a 0,68; de 0,22 a 0,75, de 0,15 a 0,76 e de 0,15 a 0,78 g kg⁻¹, respectivamente.

Dentre os fatores estudados aos 34 meses, doses de lodo foram o que causou maior variação nos teores de N-total na camada 0-10 cm, seguido pelo fator dose de N, conforme observado por Boeira e Maximiliano (2009), Boeira e Souza (2007). O modelo de superfície de resposta que melhor se ajustou aos dados foi: $Nt_{0-10} = 0,332 + 0,0154L - 0,0025N + 0,000013N^2 + 0,000012NP - 0,000011P^2$; $R^2 = 0,57$ e $p < 0,0001$. Para as doses de lodo, houve efeito dos parâmetros de primeira ordem ($p < 0,0001$), para as doses de N, houve efeito dos parâmetros de primeira ordem ($p < 0,0016$) e de segunda ordem ($p < 0,0111$), enquanto para as doses de P houve efeito somente dos parâmetros de segunda ordem ($p < 0,0911$).

Também aos 34 meses, os teores de N-total, na profundidade de 10-20 cm do solo, variaram de 0,09 a 0,36; de 0,15 a 0,54; de 0,22 a 0,85 e de 0,29 a 0,57 em g kg⁻¹, para as doses de lodo 0; 7,7; 15,4 e 23,1 t ha⁻¹, respectivamente. Para as doses de adubo mineral nitrogenado 0; 46,9; 95,1 e 142 kg ha⁻¹, os teores de N-total variaram de 0,15 a 0,50; de 0,09 a 0,43; de 0,11 a 0,82 e de 0,13 a 0,85 em g kg⁻¹, respectivamente. Com relação às doses de adubo mineral fosfatado 0; 28; 55,9 e 84 kg ha⁻¹, os teores de N-total variaram de 0,13 a 0,85; de 0,11 a 0,82, de 0,12 a 0,62 e de 0,11 a 0,58 em g kg⁻¹, respectivamente, corroborando os resultados encontrados por Gonçalves et al. (2001) e por Oliveira (2000).

Dentre os fatores estudados, o fator doses de lodo foi o que propiciou maior variação nos teores de N-total, seguido pelo fator doses de N. O modelo de superfície de resposta que melhor se ajustou aos dados foi: $Nt_{10-20} = 0,148 + 0,024L - 0,000068L^2 + 0,000041NL$; $R^2 = 0,43$ e $p < 0,0001$. Para as doses de lodo, houve efeito significativo dos parâmetros de primeira ordem ($p < 0,0001$), e de segunda ordem ($p < 0,0002$).

Os teores de N-total na profundidade 20-40 cm do solo variaram de 0,09 a 0,32; de 0,19 a 0,33; de 0,12 a 0,47 e de 0,30 a 0,44 em g kg⁻¹, para as doses de lodo 0; 7,7; 15,4 e 23,1 t ha⁻¹, respectivamente. Para as doses de adubo mineral nitrogenado 0; 46,9; 95,1 e 142 kg ha⁻¹, na forma de uréia, os teores de N-total variaram de 0,12 a 0,44; de 0,09 a 0,43; de 0,09 a 0,47 e de 0,09 a 0,40 em g kg⁻¹, respectivamente. Com relação às doses de adubo mineral fosfatado 0; 28; 55,9 e 84 kg ha⁻¹, na forma de superfosfato triplo, os teores de N-total variaram de 0,09 a 0,47; de 0,11 a 0,44, de 0,09 a 0,44 e de 0,09 a 0,44 em g kg⁻¹, respectivamente.

Dentre os fatores estudados, dose de lodo foi o que propiciou maior variação nos teores de N-total, seguido pelo fator doses de N. O modelo de superfície de resposta que melhor se ajustou aos dados foi: $N\text{-total } 20-40 = 0,224 + 0,0065L - 0,00065N + 0,000035NL$; $R^2 = 0,52$ e $p < 0,0001$. Para as doses de lodo, houve efeito dos parâmetros de primeira ordem ($p < 0,0420$), e de segunda ordem ($p < 0,1048$).

Conclusões

A aplicação do lodo de esgoto, com base no critério do nitrogênio, promove aumentos nos teores de N-total do solo, na camada de 0 a 10 cm de profundidade.

Referências

BOEIRA, R. C.; SOUZA, M. D. Estoques de carbono orgânico e de nitrogênio, pH e densidade de um Latossolo após três aplicações de lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 581-590, 2007.

BOEIRA, R. C.; MAXIMILIANO, V. B. Mineralização de compostos nitrogenados após aplicações de lodos de esgoto em quatro cultivos de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 207-218, 2009.

GONÇALVES, J. L. M.; MENDES, K. C. F. S.; SASAKI, C. M. Mineralização de nitrogênio em ecossistemas florestais naturais implantados do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 601-616, 2001.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. P. 247.



CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS COM APLICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR FLUORESCÊNCIA E FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (FIL)

Cleber Hilário dos Santos^{1,2*}; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹; Marcelo Camponez do Brasil Cardinali^{1,3}; Ladislau Martin-Neto¹; Célia Regina Montes⁴; Adolpho José Melfi⁵

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. ²Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, SP. ³Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP. ⁴Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP. ⁵Universidade de São Paulo, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP. E-mail: cleber@cnpdia.embrapa.br
Plano de Ação: PA2 n°: 02.07.06.003.00.02

Resumo - Através da espectroscopia de fluorescência e fluorescência induzida por laser (FIL) de bancada e portátil estudou-se as alterações na matéria orgânica de solos submetidos e não submetidos à aplicação de águas residuárias. As correlações entre os índices de humificação obtidos por fluorescência e FIL portátil foram altas e significativas mostrando que a metodologia proposta tem um grande potencial de aplicação para análises de solos. A correlação entre os sistemas portátil e de bancada foi superior a 98%, concluindo-se que o equipamento portátil atingiu as expectativas, gerando resultados confiáveis da estabilidade do C, possuindo a portabilidade necessária para ser utilizado futuramente em campo.

Palavras-chave: matéria orgânica, grau de humificação, águas residuárias, fluorescência e fluorescência induzida por laser.

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 60% da água doce total (CHRISTOFIDIS, 2001). Diferentes alternativas foram utilizadas pelas sociedades contemporâneas para solucionar ou minimizar a falta deste recurso, porém o uso de águas residuárias provenientes de sistemas de tratamento de esgoto por processos biológicos tem-se mostrado uma das soluções mais interessantes. A matéria orgânica do solo (MOS) consiste de uma mistura de produtos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química, biológica, e da atividade sintética dos microrganismos (STEVENSON, 1994).

Os componentes mais recalcitrantes da matéria orgânica do solo (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 espectroscopia de fluorescência por luz UV-Visível fornece informações que podem ser usadas para diferenciar e classificar a matéria orgânica (MO) natural de acordo com a sua origem, gênese e natureza, também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades, sendo sensível à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos

A fluorescência induzida por laser (FIL) aplicada a solos é uma nova metodologia, que tem se mostrado eficiente na análise da MO de solos, fornecendo resultados de uma maneira ágil, limpa, e em condições próximas das naturais (MILORI et al., 2006).

O equipamento portátil para a detecção e análise da MO de solos, que faz uso de espectroscopia de FIL, é constituído por um laser de diodo emitindo em 405 nm, acoplado a um cabo óptico responsável por conduzir a luz laser e excitar a amostra de solo inteiro. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtêm-se o espectro de emissão que será enviado para um computador.

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 objetivo deste trabalho foi caracterizar a MO de solos agrícolas submetidos ou não à aplicação de águas residuárias através da espectroscopia de fluorescência, fluorescência induzida por laser de bancada e portátil.

Materiais e métodos

O solo estudado é um Argissolo Vermelho Distrófico Latossólico, cultivado com capim-Bermuda Tifton 85, submetido a diferentes tratamentos: SI-sem irrigação e sem fertilização nitrogenada mineral (FNM); W100-irrigação com água de consumo e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da dose recomendada de FNM para o capim Tifton - 85; E0-irrigação com efluente e 0% ($0 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E33-irrigação com efluente e 33% ($171,6 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E66-irrigação com efluente e 66% ($343,2 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E100-irrigação com efluente e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM.

Para obtenção do ácido húmico (AH) foi realizada a extração e fracionamento dos componentes húmicos do solo, utilizando o procedimento padrão sugerido pela International Humic Substances Society (IHSS).

Cada amostra de AH foi dissolvida em uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com concentração de 20 mg L^{-1} . O pH final das soluções ficou em torno de 8,0. Após a preparação das soluções, os espectros de fluorescência foram obtidos nos modos de emissão e varredura sincronizada, segundo as metodologias proposta por Milori et al. (2002), Zsolnay et al. (1999) e Kalbitz et al. (1999).

A determinação da porcentagem de carbono orgânico total (COT) foi realizada em triplicata para as amostras de solo inteiro.

Foram realizadas medidas tanto no espectrômetro de LIFS de bancada como no portátil.

Tanto para o sistema LIFS de bancada como para o portátil, as amostras de solo foram secas ao ar, moídas e peneiradas em malha de $212 \mu\text{m}$. Antes de serem submetidas à espectroscopia de LIFS as amostras foram colocadas em uma janela de quartzo, a fim de facilitar a colocação das mesmas no sistema utilizado para análise.

Resultados e discussão

A análise espectroscópica dos AH permitiu a obtenção de índices de humificação pela técnica de fluorescência utilizando as metodologias de Milori (A_{465}), Zsolnay (A_4/A_1) e Kalbitz (I_{468}/I_{374}). As correlações entre as metodologias utilizadas estão apresentadas na Figura 1.

As três metodologias empregadas, Zsolnay, Milori e Kalbitz, apresentaram correlações acima de 95%.

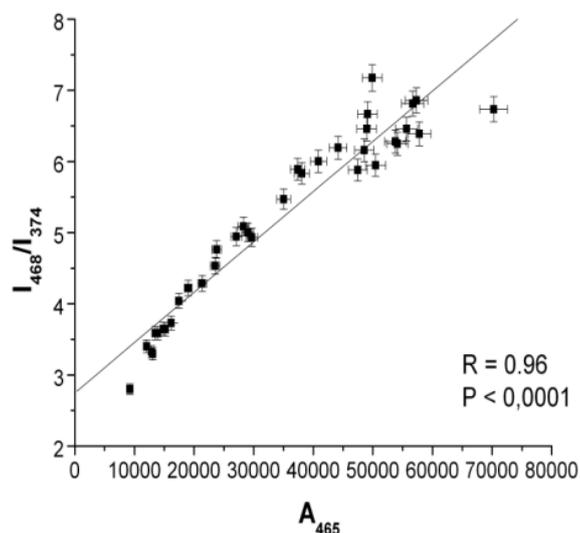


Figura 1 - Correlação entre as metodologias utilizadas de Milori (A_{465}) x Kalbitz (I_{468}/I_{374}).

Os valores obtidos de COT são mostrados na Figura 2. O resultado final foi obtido a partir da média aritmética de experimentos realizados em triplicata.

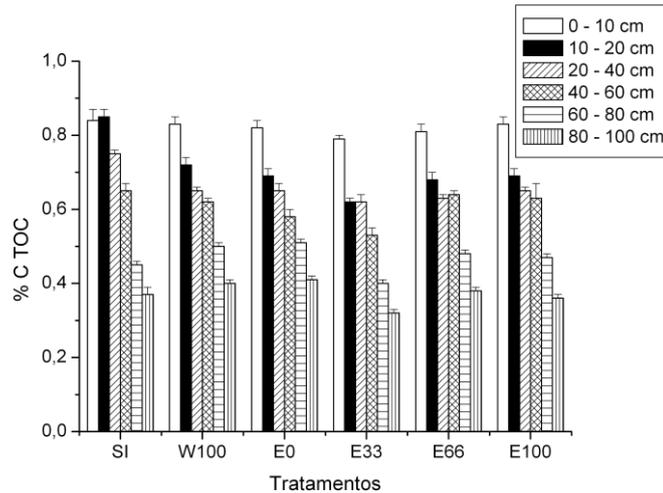


Figura 2 - Dados dos teores de carbono para as amostras de solo inteiro determinadas pelo método de COT.

Como pode ser observado na Figura 2, houve uma redução na quantidade de COT com a profundidade do solo. No experimento com águas residuárias, não houve variações significativas nos teores de carbono dos solos irrigados em relação ao solo sem irrigação, observando apenas um ligeiro decréscimo nos teores de carbono das camadas superficiais do solo.

Os efluentes podem alterar a taxa de decomposição da MO do solo, ocasionando diminuição nos teores de carbono, devido, o fato da taxa de mineralização ser altamente dependente do potencial de água no solo.

Assim, a irrigação com efluente, tem o potencial de modificar os processos de ciclagem do N e também do C, pelo fato de aumentar a água no solo para teores que estimulam a atividade de decomposição da matéria orgânica.

Os resultados do grau de humificação obtido através da técnica de FIL das amostras de solo nas diferentes profundidades dos tratamentos analisados estão representados na Figura 3.

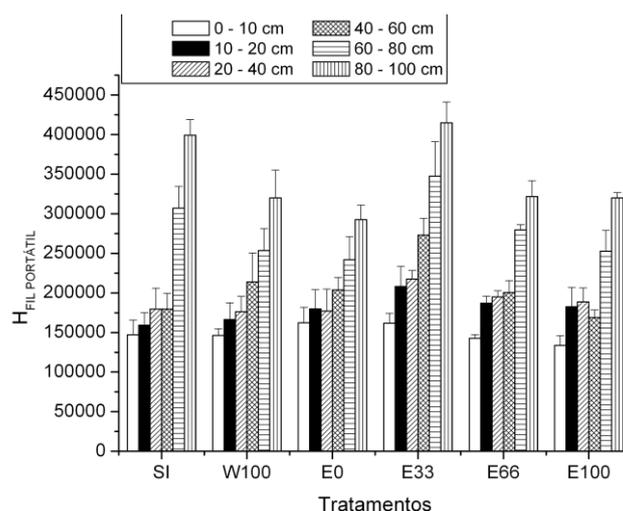


Figura 3 - Valores de $H_{FIL\ PORTÁTIL}$ obtidos para todas as amostras de solo inteiro de Argissolo Vermelho no perfil da amostragem.

Os resultados obtidos pela espectroscopia de FIL de bancada e portátil aplicada aos solos inteiros mostraram um incremento no grau de humificação da matéria orgânica com a profundidade do solo.

De uma maneira geral, a irrigação com águas residuárias durante um período de aplicação de aproximadamente quatro anos não afetou de maneira significativa a MOS, exceto para o tratamento E33 onde foi observado um significativo aumento do grau de humificação da matéria orgânica.

Na Figura 4 temos uma comparação entre o grau de humificação avaliado por FIL portátil utilizando amostras de solo inteiro e por fluorescência convencional utilizando AH em solução e índices de humificação já estabelecidos na literatura.

Em todos os casos os índices de humificação refletem de maneira satisfatória as características da MO e as correlações obtidas foram altas e significativas mostrando que a metodologia proposta tem um grande potencial de aplicação para análises de solos.

Para a validação do sistema de FIL portátil as amostras de solo inteiro analisadas foram previamente avaliadas por um espectrômetro de FIL de bancada.

Na Figura 5 temos uma comparação entre o grau de humificação avaliado por FIL portátil e de bancada.

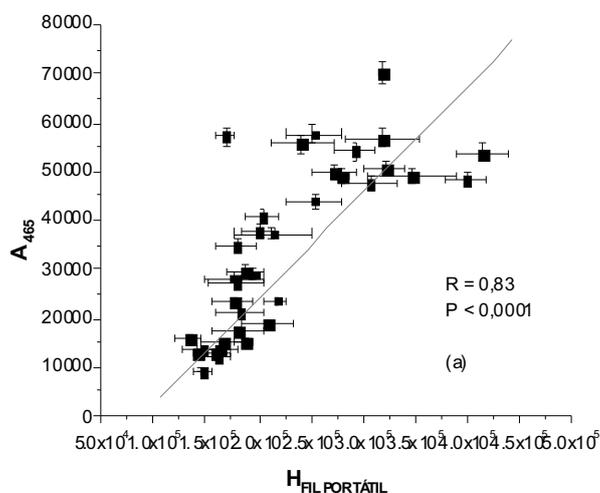


Figura 4 - Correlação entre o grau de humificação determinado por FIL portátil ($H_{FIL\ PORTÁTIL}$) e a metodologia de Milori (A_{465}).

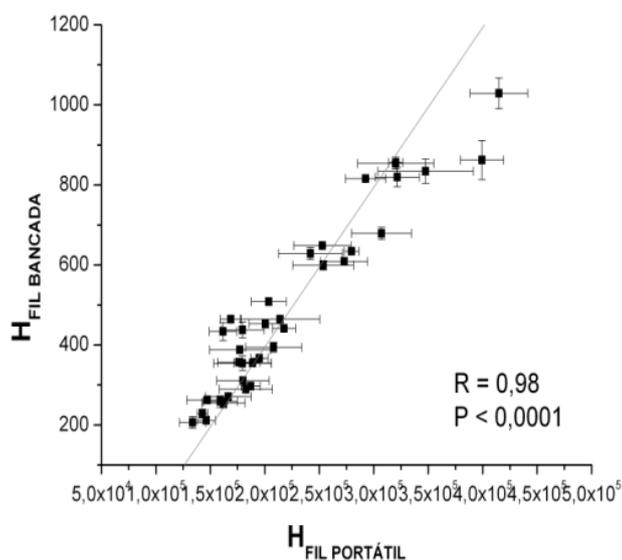


Figura 5 - Correlação entre o grau de humificação determinado por FIL portátil ($H_{FIL\ PORTÁTIL}$) e por FIL de bancada (H_{FIL})

Os resultados obtidos a partir destas análises apresentaram uma alta e significativa correlação em torno de 98% entre o espectrômetro de FIL portátil e o de bancada, mostrando que a

metodologia proposta tem um grande potencial de aplicação para análises de solos.

Conclusões

Não houve variações significativas nos teores de carbono dos solos irrigados com águas residuárias em relação ao solo sem irrigação, observando-se apenas um ligeiro decréscimo nos teores de carbono das camadas superficiais do solo.

As três metodologias de fluorescência empregadas, Zsolnay, Milori e Kalbitz, apresentaram correlações acima de 95%.

Os resultados obtidos pela espectroscopia de FIL de bancada e portátil aplicada aos solos inteiros mostraram um incremento no grau de humificação da matéria orgânica com a profundidade do solo e que a irrigação com águas residuárias durante um período de aplicação de aproximadamente quatro anos não afetou de maneira significativa a MOS.

A correlação entre os sistemas portátil e de bancada foi superior a 98%, concluindo-se que o equipamento portátil atingiu as expectativas, gerando resultados confiáveis da estabilidade do C, possuindo a portabilidade necessária para ser utilizado futuramente em campo.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, CENA, ESALQ e IQSC/USP.

Referências

- CHRISTOFIDIS, D. **Olhares sobre a política de recursos hídricos no Brasil: O caso da bacia do rio São Francisco**. 2001. Tese (Doutorado) -Universidade de Brasília, Brasília DF. p. 424.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, p. 739-749, 2002.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Journal / Soil Science Society of America**, Madison, n. 1, p. 57-63, 2006.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. New York: Wiley Interscience, 1994. p. 443.
- ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 38, p. 45-50, 1999.



APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) NA QUANTIFICAÇÃO DE C EM AMOSTRAS DE SOLO INTEIRO

Robson Marcel da Silva^{1,2}; Cleber Hilário dos Santos^{1,2*}; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹; Edilene Cristina Ferreira¹; Ednaldo José Ferreira¹; Renan Arnon Romano³; Camila Miranda Carvalho^{1,3}; Ladislau Martin-Neto¹; Célia Regina Montes⁴; Adolpho José Melfi⁵

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária. ²Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos. ³Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos. ⁴Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. ⁵Universidade de São Paulo, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. E-mail: rmsilva75@yahoo.com.br
Plano de Ação: PA2 **nº:** 02.07.06.003.00.02

Resumo - A quantificação de carbono do solo em condições de campo é um tema importante para estudos do ciclo de carbono relacionado às mudanças climáticas globais. O objetivo deste trabalho foi calibrar um sistema LIBS para realizar medidas quantitativas de carbono em solos tropicais com o mínimo de preparo de amostra, o mais próximo possível do seu estado natural. A linha de emissão atômica de C utilizada foi em 193,03 nm. Os resultados obtidos com o método LIBS proposto, utilizando amostras naturais de solo para calibração, foram concordantes com os obtidos por TOC (correlação 0,85), com erro médio de 0,1%.

Palavras-chave: LIBS, solo inteiro, quantificação de carbono e análise de solos.

Introdução

Os solos representam um importante componente no ciclo biogeoquímico do carbono, armazenando cerca de quatro vezes mais carbono que a biomassa vegetal e quase três vezes mais que a atmosfera (CLIMATE..., 2001). Por isso os solos podem atuar como fonte ou dreno de carbono para a atmosfera, dependendo das condições naturais e, sobretudo, do tipo de manejo adotado.

A quantificação de carbono do solo em condições de campo é um tema importante para estudos do ciclo de carbono relacionado às mudanças climáticas globais. Além disso, a quantidade de carbono total no solo está diretamente ligada à capacidade de retenção de água, fertilidade entre outras propriedades relevantes.

Os métodos utilizados para determinação de carbono em amostras de solos são baseados na destruição da matéria orgânica para conversão de todo o carbono da amostra em CO₂, o qual é medido direta ou indiretamente. Essa oxidação pode ser feita por via seca ou via úmida.

Utilizando-se a espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) pode-se fazer análise elementar qualitativas sem necessidade de tratamento prévio da amostra e em curtos períodos de tempo enquanto métodos convencionais de análise como “combustão seca”, requerem longos períodos de tempo para preparação das amostras e longos períodos de tempo para as análises.

A técnica LIBS - Laser Induced Breakdown Spectroscopy é uma técnica espectroanalítica que emprega um laser pulsado de alta irradiância, da ordem de GW.cm⁻², o qual focalizado sobre a superfície da amostra promove uma microamostragem por ablação e subsequente excitação dos átomos presentes em um microplasma induzido durante a ablação. O termo “breakdown” refere-se a um fenômeno coletivo relacionado à ruptura dielétrica das ligações moleculares do material, que ocorre anteriormente à formação do plasma e envolve propriedades da amostra, tais como elasticidade e compressibilidade (SANTOS JUNIOR et al., 2006).

O microplasma formado atinge temperaturas da ordem de 10000 K. Átomos, íons e fragmentos de moléculas, que foram excitados no microplasma, durante a relaxação emitem radiação em comprimentos de onda característicos o que possibilita a descrição qualitativa dos componentes da amostra.

A utilização de pequenas massas de amostras (tipicamente 1g), bem como a possibilidade de realizar determinações rápidas (0,5 min) de forma direta e *in situ* são características que colocam LIBS no alvo dos interesses analíticos atuais (SANTOS JUNIOR et al., 2006). Outra característica atraente da técnica é a possibilidade de fazer medidas a distância utilizando-se sondas e/ou telescópios, já que a distância focal entre o laser incidente e amostra pode variar grandemente, possibilitando maior segurança ao analista em ambientes de alta periculosidade e em locais geralmente impeditivos para outras técnicas analíticas (BULAJIC et al., 2002; SALLE et al., 2005; DELUCIA et al., 2005; POTTS et al., 2003).

O objetivo deste trabalho foi calibrar um sistema LIBS para realizar medidas quantitativas de carbono em solos tropicais com o mínimo de preparo de amostra, o mais próximo possível do seu estado natural. Para tanto, foram utilizadas amostras de solo do Cerrado brasileiro (Argisolo) com concentrações inferiores a 1%.

Materiais e métodos

O solo analisado é um Argissolo Vermelho submetido a diferentes tratamentos: S1-sem irrigação e sem fertilização nitrogenada mineral (FNM); W100-irrigação com água de consumo e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da dose recomendada de FNM para o capim Tifton - 85; E0-irrigação com efluente e 0% ($0 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E33-irrigação com efluente e 33% ($171,6 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E66-irrigação com efluente e 66% ($343,2 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E100-irrigação com efluente e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM.

Depois de coletadas, as amostras de solos passaram por uma limpeza manual cuidadosa para retirar as raízes, restos de folhas. A seguir as amostras foram secas à temperatura ambiente e passadas em peneira de malha de $212 \mu\text{m}$ para a obtenção da fração da chamada terra fina seca ao ar.

Para obtenção de amostras mais homogêneas um procedimento de moagem criogênica foi utilizado. Após a moagem, foram feitas pastilhas com massa de aproximadamente 0,5 g de todas as amostras de solo utilizando-se uma prensa hidráulica aplicando-se uma carga de 14 ton.

Para se determinar a quantidade total de carbono nas amostras de solo foi utilizado um aparelho de combustão seca da Shimadzu (TOC-V) acoplado ao módulo para amostragem de sólidos.

Os espectros de emissão das amostras foram obtidos utilizando um sistema LIBS de bancada da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus. Para cada amostra foram feitas 60 medidas, sendo que cada uma correspondia ao acúmulo de 10 tiros utilizando o laser com energia de 50 mJ. Cada uma dessas 60 medidas foi feita em área diferente da pastilha.

O carbono apresenta duas linhas de emissão intensas visualizadas nos espectros LIBS das amostras de solos: 193,03 e 247,80 nm (CREMERS et al., 2001; EBINGER et al., 2003). A linha em 247,80 nm sofre interferência espectral de intensas linhas de ferro de difícil resolução (EBINGER et al., 2003). Como os solos tropicais, em particular os Latossolos são solos ricos em ferro, nesse trabalho optou-se por monitorar a linha em 193,03 nm.

A região de trabalho, selecionada em função da linha de carbono, foi a faixa de 190 a 203 nm. Todavia a linha 193,03 nm sofre também interferência espectral de uma linha de Al atômico (193,16 nm) de intensidade muito próxima a da linha do C monitorada. Para solucionar essa interferência o espectro foi normalizado pela intensidade de uma linha de Al atômico em 193,53 nm, cuja intensidade dada pela base de dados do "National Institute of Standards and Technology (NIST)", é muito semelhante a da linha interferente.

As amostras utilizadas para gerar a curva de calibração foram as dos tratamentos E0, E33,

E66, E100 e as amostras dos tratamentos SI e W100 foram utilizadas para validar os modelos..

Resultados e discussão

Neste trabalho, além das flutuações do sinal de fundo, a região de interesse apresentava uma inclinação positiva devida (Figura 1), provavelmente, à resposta do detector. Desta forma, dois tratamentos do sinal foram realizados: correção do sinal de fundo (offset) e correção da linha de base.

Na Figura 1 é mostrado o espectro médio obtido para a amostra de solo SI na profundidade de 0-10 cm obtido utilizando-se a energia máxima do laser (50 mJ) e acúmulo de 10 tiros.

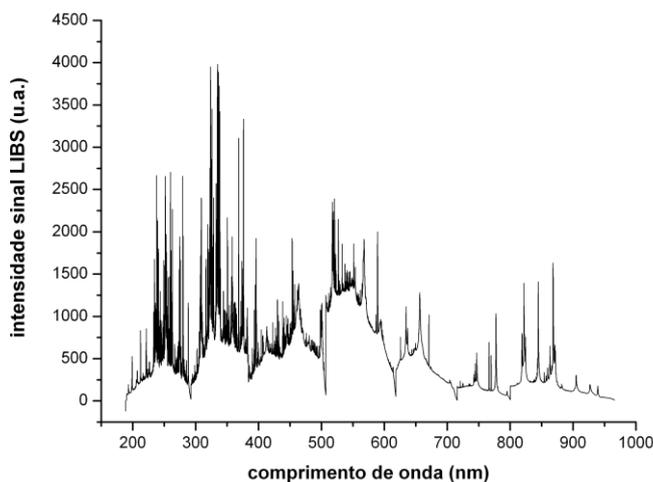


Figura 1 - Espectro obtido para o tratamento SI na profundidade 0-10 cm.

Pela Figura 1 é possível visualizar o grande número de linhas de emissão que são obtidas em um espectro de amostra de solo. O elevado número de linhas de emissão observado é característico e reflete a grande diversidade elementar de sua composição. Para facilitar a visualização do pico de carbono em 193,03 nm, foi somente utilizada a faixa espectral de 190 a 203 nm.

Na Figura 2 é mostrada a correlação entre as intensidades obtidas por LIBS e o carbono orgânico tota

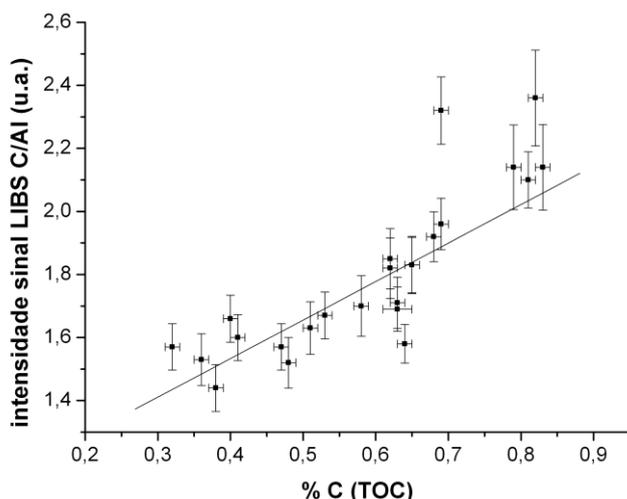


Figura 2 - Regressão linear obtida com os tratamentos E0, E33, E66 e E100.

A equação obtida por essa curva foi $Intensidade = 0,93559 + 1,45777 (\%C)$, e o coeficiente de correlação foi 0,85. O modelo ajustado foi utilizado para determinação de carbono nas amostras dos tratamentos SI e W100. Na tabela 1 são mostradas as concentrações obtidas pelo método proposto comparados ao valor de referência (determinado por TOC).

Considerando que a suposição foi aceita, pois a probabilidade do coeficiente de correlação ser zero foi muito baixa (o P-valor, $P < 0,0001$), tem-se que o modelo pode ser aplicado para se estimar a quantidade de carbono nas amostras de solo. Foram utilizadas as amostras dos tratamentos SI e W100 para validar o método, como pode ser visto na Figura 3.

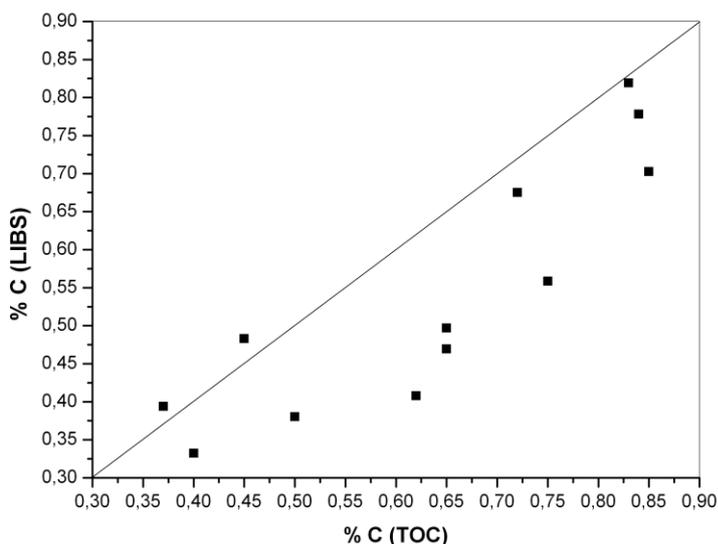


Figura 3 - Validação da análise de regressão linear simples dos dados obtidos com LIBS para amostras dos tratamentos SI e W100 utilizando energia do laser em 50 mJ e acúmulo de 10 tiros.

Conclusões

O método proposto utilizando a técnica LIBS para quantificação do teor de carbono em amostras de solo apresenta vantagens sobre os métodos convencionais, por ser um método limpo e rápido, dispensando as etapas prévias de oxidação do carbono para posterior quantificação. Além disso, quantidades reduzidas de amostras são necessárias para análise.

Os resultados obtidos com o método LIBS proposto, utilizando amostras naturais de solo para calibração, foram concordantes com os obtidos por TOC (correlação 0,85), com erro médio de 0,1%.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, CENA, ESALQ e IQSC/USP.

Referências

- BULAJIC, D.; CRISTOFORRETTI, G.; CORSI, M.; HIDALGO, M.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCI, V.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E.; GREEN, S.; BATES, D.; STEIGER, A.; FONSECA, J.; MARTINS, J.; MCKAY, J.; TOZER, B.; WELLS, D.; WELLS, R.; HARITH, M.A. Diagnostics of high-temperature steel pipes in industrial environment by laser-induced breakdown spectroscopy technique: the LIBSGRAIN project. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 57, p. 1181-1192, 2002.
- CLIMATE Change 2001: the scientific basis (intergovernmental panel climate change). Disponível em: < > . Acesso em: 28 set. 2010.

- CREMERS, D. A.; EBINGER, M. H.; BRESHEARS, D. D.; UNKEFER, P. J.; KAMMERDIENER, S. A.; FERRIS, M. J.; CATLETT, K. M.; BROWN, J. R. Measuring Total Soil Carbon with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). **Journal Of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 2202-2206, 2001.
- DELUCIA, F. C.; SAMUELS, A. C.; HARMON, R. S.; WALTERS, R. A.; MCNESBY, K. L.; LAPOINTE, A.; WINKEL JUNIOR.; R. J.; MIZIOLEK, A. W. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection. **IEEE Sensors Journal**, New York, v. 5, p. 681-689, 2005.
- EBINGER, M. H.; NORFLEET, M. L.; BRESHEARS, D. D.; CREMERS, D. A.; FERRIS, M. J.; UNKEFER, P. J.; LAMB, M. S.; GODDARD, K. L.; MEYER, C. W. Extending the Applicability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Total Soil Carbon Measurement. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 67, p. 1616-1619, 2003.
- POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; KREGSAMER, P.; MARSHALL, J.; STRELI, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 18, p. 1297-1316, 2003.
- SALLÉ, B.; CREMERS, D. A.; MAURICE, S.; WIENS, R. C. Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 60, p. 479-490, 2005.
- SANTOS JUNIOR, D.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; VIEIRA JUNIOR, N. D. Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS): fundamentos, aplicações e perspectivas. **Analytica**, São Paulo, v. 24, p. 72-81, 2006.

CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS POR FLUORESCÊNCIA TRIDIMENSIONAL EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Cleber Hilário dos Santos^{1,2*}; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹; Marcelo Camponez do Brasil Cardinali^{1,3}; Ladislau Martin-Neto¹; Célia Regina Montes⁴; Adolpho José Melfi⁵

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. ²Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, SP. ³Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, SP. ⁴Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP. ⁵Universidade de São Paulo, Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP. E-mail: cleber@cnpdia.embrapa.br

Plano de Ação: PA2 n^o: 02.07.06.003.00.02

Resumo - Estudou-se através da espectroscopia de fluorescência no modo matriz excitação-emissão (3D) as alterações nos ácidos húmicos extraídos do solo submetidos ou não a aplicação de águas residuárias. Os resultados obtidos demonstraram que a irrigação com águas residuárias promoveu um aumento na concentração de estruturas fluorescentes em geral, privilegiando a concentração de estruturas mais complexas ou humificadas na superfície, possivelmente acarretado por um aumento na atividade microbiana e conseqüente degradação da matéria orgânica do solo.

Palavras-chave: ácido húmico, fluorescência no modo matriz excitação-emissão, águas residuárias e matéria orgânica.

Introdução

Em todo o mundo, devido a sua escassez, existe uma crescente competição pelo uso de água entre diversos setores da sociedade. O consumo de água na agricultura é grande em relação a outros tipos de uso, podendo afetar a disponibilidade deste recurso para a população urbana se este não for bem administrado. No Brasil, a agricultura consome cerca de 61% da água doce total (CHRISTOFIDIS, 2001). Portanto, é desejável uma realocação dos recursos hídricos usados na agricultura para outros setores.

Entre as diferentes alternativas utilizadas pelas sociedades contemporâneas para solucionar ou minimizar este problema, visando à utilização racional e eficiente desse precioso recurso natural, o reuso de águas residuárias é uma opção viável econômica e ambientalmente correta. Um ponto importante que favorece a utilização de efluente de esgoto tratado (EET) na irrigação de culturas é o fato do solo, juntamente com as plantas, atuar como "filtro vivo", absorvendo e retendo nutrientes e poluentes.

A matéria orgânica do solo (MOS) consiste de uma mistura de produtos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química, biológica, e da atividade sintética dos microrganismos. A matéria orgânica (MO) inclui todos os constituintes orgânicos do solo, inclusive tecidos de plantas e animais não decompostos, seus produtos de decomposição parcial e a biomassa do solo (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.

As SH, por sua vez, são macromoléculas ou estruturas supramoleculares, com massa molecular e estruturas variáveis. Possuem características físicas e químicas não bem definidas e que podem ser divididos em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas, com base nas suas características de solubilidade (STEVENSON, 1994).

A espectroscopia de fluorescência por luz UV-Visível fornece informações que podem ser usadas para diferenciar e classificar MO natural de acordo com a sua origem, gênese e natureza, também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades, sendo sensível à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos.

Espectroscopia tridimensional de matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE) ou do inglês Excitation-Emission Matrix (EEM), são geradas pela obtenção de espectros de excitação e de espectros de emissão de uma amostra. Os espectros de excitação são produzidos pela medida da intensidade de luminescência mantendo-se constante o comprimento de onda de emissão e varrendo-se o de excitação. Espectros de emissão são obtidos de forma contrária, mas através do mesmo princípio, mantendo-se a excitação constante e varrendo-se o modo de emissão (TREVISAN, 2003).

A modalidade de MEE baseia-se na obtenção de um espectro tridimensional a partir de vários espectros individuais de emissão. Os diferentes laboratórios, que estudam SH por fluorescência, utilizam freqüentemente diferentes valores de comprimentos de onda de excitação e de emissão, dificultando uma comparação entre distintos estudos. Por esta razão, ainda não foi bem estabelecida uma "impressão digital" consistente das SH obtidas por fluorescência (SIERRA et al., 2005).

Esta técnica tem sido utilizada, com sucesso, na diferenciação estrutural de SH extraídas de solos, com e sem adubação com rejeitos orgânicos (lodos) (BERTONCINI et al., 2005; PLAZA et al., 2006), no estudo das reações de metais, como o Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} por SH extraídas de turfas, compostos e solos (PLAZA et al., 2005; PROVENZANO et al., 2004).

O objetivo do trabalho foi caracterizar os ácidos húmicos extraídos do solo submetidos ou não a aplicação de águas residuárias, utilizando a espectroscopia de fluorescência tridimensional.

Materiais e métodos

O solo analisado é um Argissolo Vermelho submetido a diferentes tratamentos: SI-sem irrigação e sem fertilização nitrogenada mineral (FNM); W100-irrigação com água de consumo e 100% ($520 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da dose recomendada de FNM para o capim Tifton - 85; E0-irrigação com efluente e 0% ($0 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E33-irrigação com efluente e 33% ($171,6 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E66-irrigação com efluente e 66% ($343,2 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) da FNM; E100-irrigação com efluente 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).

Os AH foram dissolvidos em uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com concentração de 20 mg L^{-1} e o pH igual a 8 (MILORI et al., 2002). Essa concentração foi utilizada para minimizar o efeito de reabsorção de fluorescência e reduzir interação entre moléculas. Após o preparo das soluções, os espectros de fluorescência no modo excitação-emissão (3D) foram medidos utilizando-se o espectrômetro de luminescência Perkin Elmer modelo LS-50B. A abertura das fendas de entrada e de saída foi 10 nm e a velocidade de varredura foi de 500 nm/min.

Os espectros de excitação-emissão (3D) foram adquiridos no intervalo de varredura entre 240 a 700 nm para emissão e 220 a 510 nm para excitação. Foram obtidos sem filtro, com um incremento de excitação de 10 nm totalizando 30 varreduras.

O índice R_{3D} obtido através da MEE foi baseado no cálculo da razão entre a intensidade máxima de fluorescência relativa situada no centro das curvas de nível (470 nm) e a intensidade de fluorescência relativa (IFR) da última curva de nível (320 nm), dos pares de comprimentos de onda excitação-emissão (PCEE) do máximo do pico principal da região característica para avaliação do grau de humificação.

Resultados e discussão

Os espectros de fluorescência tridimensionais no modo matriz excitação-emissão (ou curvas de nível) dos AH estão representados nas Figuras 1 e 2.

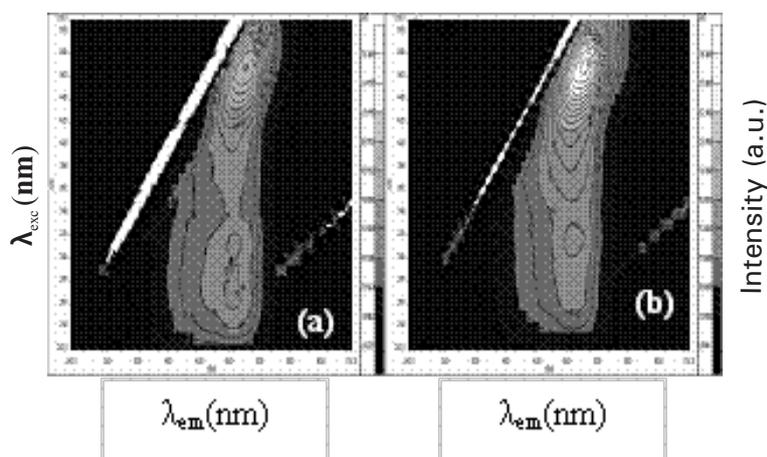


Figura 1 - Espectro de fluorescência no modo matriz excitação-emissão (EEM) obtidos para os AH na camada de 0-10 cm: (a) W100 - irrigação com água de consumo e 100% da FNM; e (b) E100-irrigação com efluente e 100% da FNM.

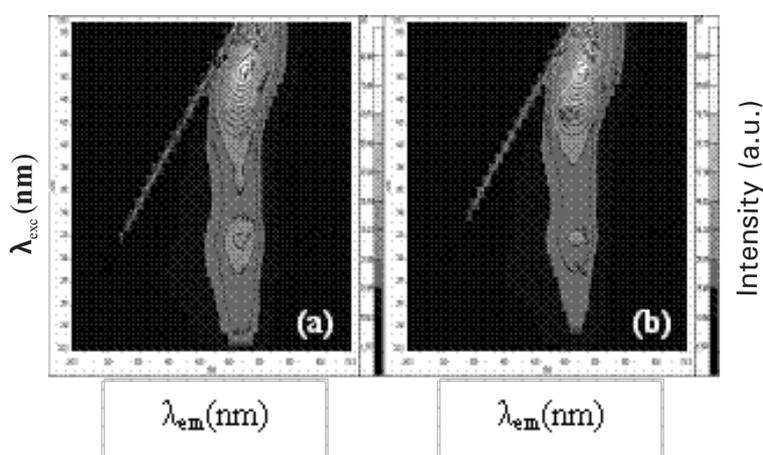


Figura 2 - Espectro de fluorescência no modo matriz excitação-emissão (EEM) obtidos para os AH na camada de 80-100 cm: (a) W100 - irrigação com água de consumo e 100% da FNM; e (b) E100-irrigação com efluente e 100% da FNM.

Comparando-se os tratamentos W100 e E100, observou-se que a irrigação com águas residuárias leva a um aumento significativo na intensidade de emissão de fluorescência em todas as profundidades (~ 30%).

Os resultados do índice R_{3D} obtido através da MEE das amostras de AH extraídos do solo submetidos ou não a aplicação de águas residuárias estão representados na Figura 3.

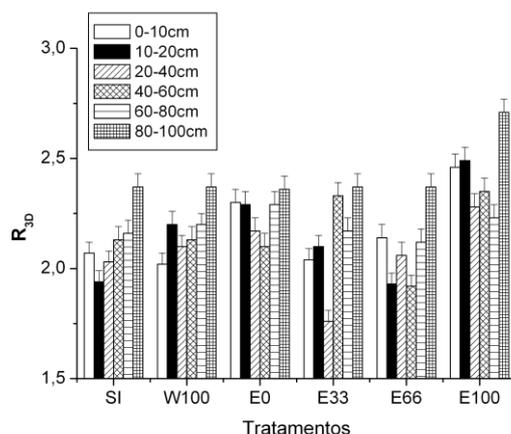


Figura 3 - Valores do índice R_{3D} obtidos para os AH extraídos dos solos submetidos e não submetidos à aplicação de águas residuárias e submetidos à aplicação de água de consumo pela MEE.

Pela relação entre os picos (R_{3D}), mostrada na Figura 3, a irrigação com águas residuárias modifica as estruturas nas camadas superficiais, promovendo um aumento de estruturas mais complexas cuja excitação é em 470 nm. Portanto, a irrigação com águas residuárias acarreta um aumento na concentração de estruturas fluorescentes em geral, e privilegia a concentração de estruturas mais complexas ou humificadas na superfície.

A irrigação com águas residuárias leva a um aumento mais significativo da atividade microbiana e conseqüente degradação da matéria orgânica do solo, aumentando a quantidade e o grau de humificação dos AH do solo. Embora, também ocorra o deslocamento de substâncias húmicas solúveis em função da irrigação, os ácidos húmicos parecem ficar mais retidos nas camadas superficiais, provavelmente em função da formação de complexos de MO e argila originados pela presença mais abundante de metais nas águas residuárias, e este é o efeito dominante neste processo.

Conclusões

Os espectros tridimensionais mostraram que a fluorescência dos AH de um mesmo tratamento aumenta com a profundidade. Ambas as excitações em 470 e 320 nm levam a um máximo de emissão em 530 nm, entretanto a excitação em 470 nm, mais relacionada com estruturas complexas, tem uma contribuição bem mais significativa para a fluorescência.

Comparando-se os tratamentos W100 e E100, observou-se que a irrigação com águas residuárias promoveu um aumento na concentração de estruturas fluorescentes em geral, possivelmente acarretado por um aumento na atividade microbiana e conseqüente degradação da matéria orgânica do solo.

Mudanças estruturais também foram observadas pela espectroscopia 3D através da razão entre os máximos de excitação em 470 e 320 nm. Os AH dos solos irrigados com águas residuárias mostraram alterações estruturais muito mais significativas do que os solos irrigados com água de consumo.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO, CENA, ESALQ e IQSC/USP.

Referências

- BERTONCINI, E. I.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N.; MATTIAZZO, M. E. Fluorescent analysis of humic and fulvic acids from two Brazilian oxisols as affected by biosolid amendment. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 381, p. 1281-1288, 2005.
- CHRISTOFIDIS, D. **Olhares sobre a política de recursos hídricos no Brasil: O caso da bacia do rio São Francisco**. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília, Brasília DF. p. 424.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, p. 739-749, 2002.
- PLAZA, C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N.; POLO, A. Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to humic acids from sewage sludge and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 40, p. 917-923, 2006.
- PLAZA, C.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N. Copper (II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOLS by total luminescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, n. 1-2, p. 177-186, 2005.
- PROVENZANO, M.R.; D'ORAZIO, V.; JERZYKIEWICZ, M.; SENESI, N. Fluorescence behavior of Zn and Ni complexes of humic acids from different sources. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 55, n. 6, p. 885-892, 2004.
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: **METHODS of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: ASA-SSSA, 1982. p. 582-594. (Agronomy monograph, 9).

SIERRA, M. M. D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E. J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 58, p. 715-733, 2005.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. New York: Wiley Interscience, 1994. 443 p.

TREVISAN, M. G. **Aplicação de métodos quimiométricos de ordem superior e fluorescência molecular na análise em matrizes biológicas**. 2003. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.



AVALIAÇÃO DE MÉTODO LIBS PARA DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE CONTAMINANTES EM SOLOS SOBRE APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO

Edilene Cristina Ferreira¹, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori¹, Ednaldo José Ferreira¹, Larissa Macedo dos Santos², Ladislau Martin-Neto¹ e Ana Rita de Araújo Nogueira²

1. Embrapa Instrumentação Agropecuária. E-mail: edilene@cnpdia.embrapa.br

2. Embrapa Pecuária Sudeste

Plano de Ação: PA-2 n°: 02.07.06.003.00.02

Resumo - Atualmente a grande demanda por reciclagem tem conduzindo estudos sobre o uso de lodo de esgoto como fertilizante para o solo. No entanto, este tipo de prática deve ser feita com cuidado, pois o lodo de esgoto pode conter contaminantes, os quais podem ser incorporados no solo e, conseqüentemente, na produção agrícola. Assim, o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de fornecer respostas rápidas é essencial para avaliação da aplicação de lodo em solos agrícolas. Nesse contexto a presente proposta consiste no desenvolvimento de um método analítico para determinação de elementos contaminantes em amostras de solos submetidas à aplicação de lodo de esgoto. Para isso, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) será avaliada devido suas intrínsecas características de portabilidade, rapidez e sustentabilidade.

Palavras-chave: Lodo de esgoto, solo, contaminantes, LIBS, MLP

Introdução

O lodo de esgoto é rico em matéria orgânica e nutrientes para as plantas, por isso como alternativa de reciclagem é amplamente recomendada a aplicação do lodo para condicionamento e ou fertilização do solo. Entretanto, o lodo de esgoto apresenta, em sua composição, diversos poluentes como, metais pesados e organismos patogênicos. Dessa forma, a prática de sua reutilização para fins agrícolas deve ser ponderada. Um dos cuidados na reutilização para a agricultura consiste no acompanhamento periódico das modificações ocorridas no solo após a aplicação desse material (WANG et al., 2003).

A avaliação dos contaminantes inorgânicos é fundamental para evitar que metais pesados, potencialmente tóxicos, provenientes do lodo, possam ser absorvidos pelas plantas. Uma alternativa para a avaliação multielementar de contaminantes inorgânicos é a utilização da técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS). LIBS é uma técnica multielementar simultânea que permite a análise direta do solo dispensando complicadas etapas de preparo da amostra. A técnica tem como princípio básico a coleta de emissão óptica dos componentes da amostra em estado excitado, após a formação de um microplasma induzido pela incidência de um pulso de laser (GAUDIUSO et al, 2010).

LIBS é empregada com sucesso para análise qualitativa de diferentes tipos de amostras, entretanto, os métodos quantitativos ainda demandam esforços investigativos. Devido à concomitante presença dos componentes da matriz na etapa de excitação, a dificuldade de estabelecimento de padrões analíticos para calibração de métodos LIBS é bastante elevada. Alguns autores verificaram que em determinados casos o efeito de matriz pode ser superado utilizando técnicas de calibração multivariada (DOUCET et al., 2008; SIRVEN et al., 2006; LAVILLE et al. 2007). Nesse contexto, a presente proposta teve por objetivo avaliar a utilização de redes neurais artificiais para calibração de LIBS visando a determinação quantitativa de possíveis contaminantes em amostras de solo sobre a aplicação de lodo de esgoto.

Materiais e métodos

Foi utilizado um conjunto constituído por 28 amostras de dois tipos de solos tropicais, classificado como LVef (ex Latossolo Roxo) e LVd (ex Latossolo Vermelho escuro), os quais apresentam características de textura diferentes. As amostras foram coletadas em uma área experimental, submetida à aplicação de lodo de esgoto em quantidades diferentes. Após a coleta as amostras foram secas à temperatura ambiente e passadas por uma peneira de 5 mm.

Um método analítico validado utilizando a técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi aplicado para a determinação das concentrações de referência dos analitos : Ba, Co, Cu, Mn, Ni, V e Zn. Uma etapa de preparo das amostras envolvendo dissolução com ácidos concentrados e energia microondas foi necessária para adequar a forma da amostra à técnica de análise.

Para o desenvolvimento do método LIBS o conjunto de 28 amostras foi aleatoriamente dividido em 2 subconjuntos, sendo um conjunto denominado calibração (composto por 19 amostras) e outro, validação (composto por 9 amostras). As amostras foram submetidas a uma pressão de 10 ton para obtenção de pastilhas, sendo preparadas 3 pastilhas de cada amostra do conjunto de calibração e 2 do conjunto de validação.

Vinte espectros LIBS foram capturados em cada pastilha, sendo cada espectro referente a dois pulsos de laser acumulados. Um pulso prévio sempre foi utilizado para limpeza da superfície da pastilha, antes da captura dos espectros. Após a captura, os espectros foram individualmente corrigidos para regularização da linha base. Uma média dos espectros foi feita em cada pastilha, e em seguida mais uma média foi calculada com as pastilhas da mesma amostra. Dessa forma, medidas em triplicatas foram obtidas para os padrões de calibração e duplicatas para as amostras de validação.

Uma rede neural artificial do tipo MultiLayer Perceptron (MLP) foi treinada para cada analito, utilizando as amostras do conjunto de calibração. As variáveis de entrada fornecidas para o processo de treinamento/aprendizagem da MLP foram as intensidades de diferentes linhas de emissão dos analitos extraídas dos espectros e as suas respectivas concentrações de referência, previamente determinadas. Após o treinamento, e conseqüente geração do modelo de calibração as amostras de validação foram preditas.

Resultados e discussão

Atualmente os estudos sobre sustentabilidade, que envolvem determinações elementares em solos demandam métodos limpos e confiáveis de análise. Os métodos tradicionais utilizados para determinar elementos no solo são desenvolvidos através de técnicas como espectroscopia de absorção atômica (AAS) ou de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Por essas técnicas, as amostras de solo devem ser convertidas ao estado líquido através de decomposição ácida, altas temperaturas e, às vezes altas pressões (SENESI et al., 2009).

Considerando as interessantes características analíticas da técnica LIBS, especialmente no tocante à possibilidade de análise direta, um método para determinação multielementar em solo sob aplicação de lodo de esgoto foi estudado.

Uma MLP para cada analito foi treinada com amostras do conjunto de calibração e os modelos matemáticos obtidos após o treinamento foram aplicados para as predições das concentrações nas amostras do conjunto de validação. Na Figura 1 são mostrados os resultados das concentrações determinadas para cada analito utilizando LIBS-MLP e os valores de referência.

Conforme pode ser observado as concentrações determinadas por LIBS-MLP são concordantes com aquelas determinadas pelo método de referência. Os coeficientes de correlação calculados para a comparação dos resultados foram todos superiores a 98% (0,99 para Ba, 0,99 para Cu, 0,99 para Co, 0,99 para Mn, 0,98 para Ni, 0,99 para V e 0,98 para Zn).

Os erros médios absolutos calculados para as predições nas amostras de validação foram: 5,8% para Ba, 5,5% para Cu, 12% para Co, 7,0% para Mn, 13% para Ni, 3,5% para V and 12% para Zn.

Considerando as amostras dos dois tipos de solos avaliados, não foram observadas variações significativas dos erros. Esses resultados indicam que o método de calibração utilizando MLP supera os efeitos de matriz, comumente presentes nos espectros LIBS, e que portanto apresenta grande potencial para aplicação com diferentes tipos de solos.

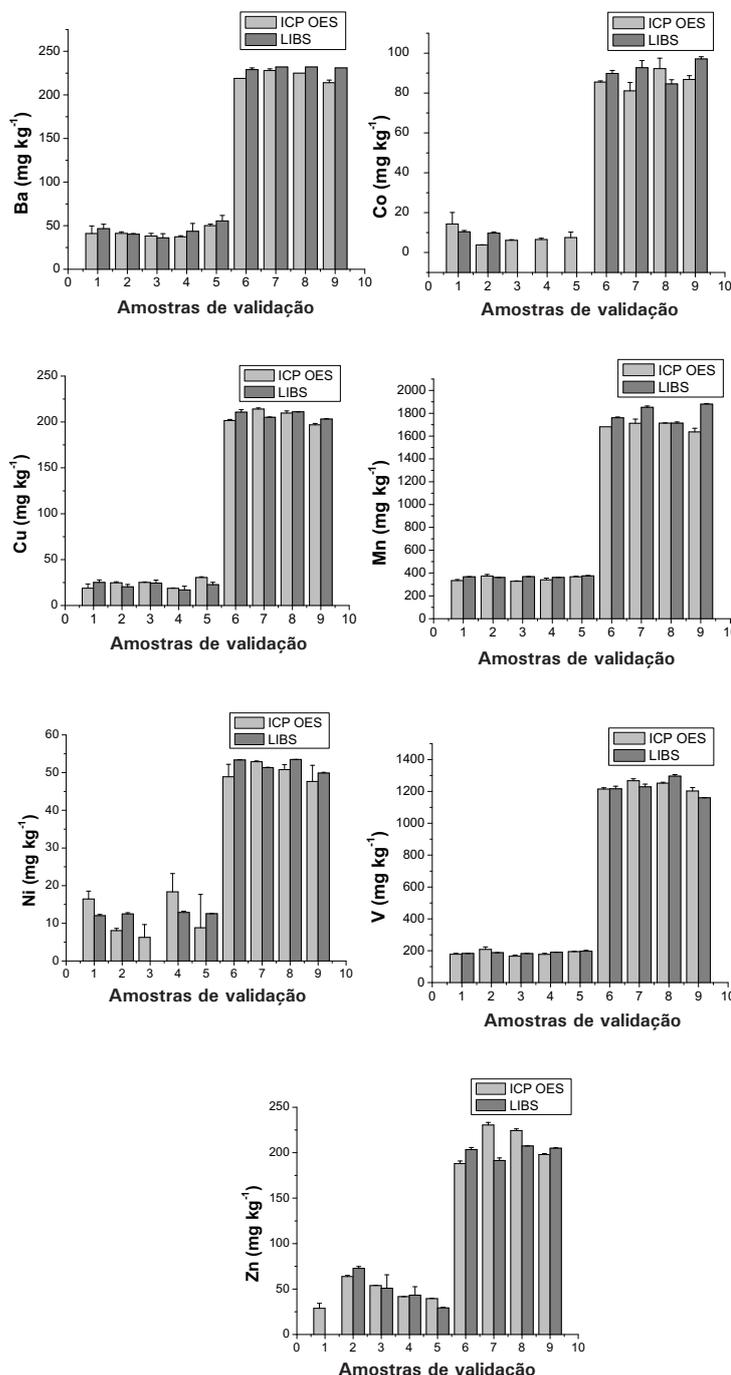


Figura 1 – Comparação das concentrações das amostras de validação determinadas por LIBS-MLP e por ICP OES.

Conclusões

A utilização de MLP para a calibração da técnica LIBS permitiu o desenvolvimento de um método analítico simples, rápido, de baixo custo e altamente sustentável para aplicação na determinação multielementar de contaminantes em amostras de solos. A aplicação do método em amostras submetidas a adição de lodo de esgoto apresentou resultados similares aos obtidos com método de referência utilizando ICP OES.

Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA

Referências

- DOUCET, F.R.; FAUSTINO, P. J.; SABSABI, M.; LYON, R. C. Quantitative molecular analysis with molecular bands emission using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics. **J. Anal. At. Spectrom.**, London, v. 23, n. 5, p. 694-701, 2008.
- GAUDIUSO, R.; DELL'AGLIO, M.; DE PASCALE, O.; SENESI, G. S.; DE GIACOMO, A. Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results. **Sensors**, [S. l.], v. 10, p. 7434-7468, 2010.
- LAVILLE, S. et al. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration. **Spectrochim. Acta Part B**, Oxford, v. 62, p. 1557–1566, 2007.
- SENESE, G. S.; DELL'AGLIO, M.; GAUDIUSO, R.; DE GIACOMO, A.; ZACCONE, C.; DE PASCALE, O.; MIANO, T. M.; CAPITELLI, M. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), with special emphasis on chromium. **Environ. Res**, San Diego, v. 109, p. 413-420, 2009.
- SIRVEN, J.B.; BOUSQUET, B.; CANIONI, L.; SARGER, L.; TELLIER, S.; POTIN-GAUTIER, M.; LE HECHO, I. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis. **Anal. Bioanal. Chem**, Heidelberg, v. 385, p. 256–262, 2006.
- WANG, Z.; CHANG, A. C.; WU, L.; CROWLEY, D. Assessing the soil quality of longterm reclaimed wastewater-irrigated cropland. **Geoderma**, Amsterdam, v. 114, p. 261-278, 2003.



Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de bagaço de cevada da agroindústria cervejeira

Daniele Pereira Amaral¹; Diego Palmiro Ramírez Ascheri²; Carlos Wanderlei Piler de Carvalho³; José Luis Ramírez Ascheri³; Cristina Yoshie Takeiti³

¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ; ²Universidade Estadual de Goiás, GO; ³Embrapa Agroindústria de Alimentos. E-mail: cristina@ctaa.embrapa.br

Plano de Ação: PA-04 n^o: 02.07.06.003.00.04

Resumo - O aproveitamento de coprodutos gerados pela agroindústria faz-se necessário tanto pela correta destinação ambiental, como pela sua transformação em produtos de maior valor agregado. Misturas de bagaço de cevada de cervejarias (0 a 30%) e amido de mandioca foram processadas por extrusão e termomoldadas em filmes flexíveis, sendo suas propriedades mecânicas, óticas e de superfície determinadas. A adição de cevada nos filmes levou ao aumento da espessura média e da opacidade, entretanto, o alongamento foi reduzido. O filme com 20% de cevada apresentou o melhor desempenho.

Palavras-chave: extrusão termoplástica, filmes flexíveis, bagaço de cevada, amido de mandioca

Introdução

A cada dia que passa a busca por materiais alternativos e de fontes renováveis é crescente, uma vez que, as embalagens produzidas com plástico sintético se tornaram um problema ambiental pela deposição inadequada nos aterros sanitários após a utilização das mesmas.

Além da conscientização por parte da população para que se tenha a reciclagem dos materiais de embalagem, o desenvolvimento de novos materiais a partir de biopolímeros e de compósitos agroindustriais que apresentem características semelhantes aos polímeros sintéticos é um desafio.

No processo de fabricação de cerveja gera-se considerável quantidade de coprodutos. O bagaço de cevada apresenta-se na forma de casca ou de farelo, com umidade ao redor de 80% e sendo rico em proteína, além de possuir alto teor de fibra bruta (fibra insolúvel) (GRUPO CABRERA, 2010), que ao serem adicionados na matriz polimérica podem contribuir como carga reforçando as propriedades mecânicas de filmes flexíveis, além de agregar valor a este coproduto agroindustrial.

O objetivo deste trabalho foi elaborar filmes flexíveis de amido de mandioca adicionados de bagaço de cevada por extrusão termoplástica afim de se avaliar as propriedades mecânicas, de barreira à luz (opacidade) e superficiais.

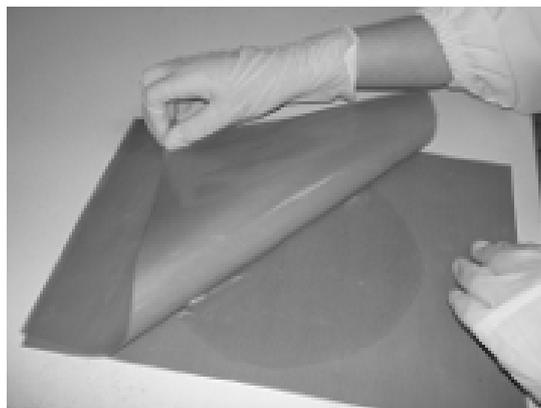
Materiais e métodos

Bagaço de cevada com 90% de umidade foi doado por uma indústria cervejeira e seco em estufa de circulação de ar a 80°C, sendo posteriormente moído em um moinho planetário de bolas Fritsch (Idar-Oberstein, Alemanha) por 60 min, obtendo-se particulados micronizados com diâmetro médio de 20µm. Misturas de cevada micronizada e de amido de mandioca (polvilho doce, Yoki Alimentos, Cambará, PR) nas proporções de 0:100, 5:95, 10:90, 20:80, 30:70 foram submetidas ao processamento termomecânico em uma extrusora de dupla rosca com 3 zonas de aquecimento da marca Clextral, modelo Evolun HT25 (Firminy, França), equipada com uma matriz laminar de 1 mm de espessura e com uma bomba de líquido utilizada para injetar uma mistura de água destilada e glicerol (P.A) de 1:1, de forma a plastificar as misturas.

O material extrudado em formato de fita, foi cortado em pedaços regulares com 5g cada um e depositado entre duas lâminas de Teflon® e termo-prensados em prensa hidráulica manual de 30 ton (GJR Comércio e Usinagem Mecânica Ltda, São Carlos, Brasil) a 5 ton de força por 30 segundos sob temperatura de 95°C (Figura 1A). Posteriormente, o material termoprensado foi resfriado por 5 minutos em freezer, o que permitiu uma remoção mais fácil das lâminas de Teflon® (Figura 1B).



(A)



(B)

Figura 1 – Termomoldagem do filme de amido de mandioca e cevada (A); remoção do filme do Teflon® (B).

Os filmes termomoldados foram colocados entre folhas de papel manteiga, sendo imediatamente acondicionados em dessecador contendo solução saturada de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) por 7 dias até que atingissem a umidade relativa de equilíbrio de 53%. Este material foi submetido à determinação da espessura, das propriedades mecânicas (teste de tração e perfuração), das propriedades óticas (opacidade) e das propriedades de escoamento (medida do ângulo de contato). A análise de espessura foi realizada em micrômetro digital Fowler IP54 (Newton, EUA), medindo-se a espessura em 3 pontos aleatórios para cada filme, com três repetições para cada amostra. As análises mecânicas foram realizadas no Texturômetro TA.XTPplus (Stable Microsystem, Sussex, England), onde determinou-se o ensaio de tração determinando-se os valores da tensão (σ), do alongamento (ϵ) e do módulo de elasticidade (E) dos filmes produzidos. A determinação da opacidade dos filmes foi realizada de acordo com a método espectrofotométrico (GONTARD et al., 1992). A medida do ângulo de contato foi determinada utilizando um medidor de ângulo de contato CAM 101 (KSV Instruments, Helsink, Finland) de acordo com a metodologia descrita por Bengtsson et al. (2003) utilizando uma gotícula de $3\mu L$ de água destilada depositada por uma seringa sobre o filme à temperatura ambiente de 25°C e umidade relativa de 43%. O ângulo de contato foi medido em ambos os lados da gotícula aos 59 s, em triplicata.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta a espessura média dos filmes extrudados e termoprensados adicionados de 0%, 5%, 10%, 20% e 30% de cevada micronizada.

Tabela 1- Espessura média dos filmes extrudados e termoprensados de cevada e amido de mandioca.

Filme (Cevada: Amido)	Espessura média (μm)
0:100	0,150 \pm 0,020
5:95	0,141 \pm 0,007
10:90	0,161 \pm 0,012
20:80	0,162 \pm 0,007
30:70	0,184 \pm 0,019

Observa-se que a adição de cevada nos filmes de amido levou ao aumento da espessura média. Este comportamento foi similar ao encontrado no trabalho de Ferreira et al. (2009) em filmes de amido de mandioca adicionados de torta de girassol micronizada.

No ensaio de tração (Figura 2), observou-se que nas amostras contendo até 20% de cevada micronizada, houve um aumento considerável na tensão, sendo duas vezes mais resistente à ruptura quando comparado ao filme elaborado com 100% de amido de mandioca. No entanto, o alongamento do filme com 20% de cevada foi reduzido em cerca de 125%. Os filmes com 30% de cevada apresentaram queda acentuada na tensão com o menor valor de alongamento. Este comportamento pode ser devido a descontinuidade da matriz amilácea, causada pelas fibras insolúveis da cevada, dispersas no filme.

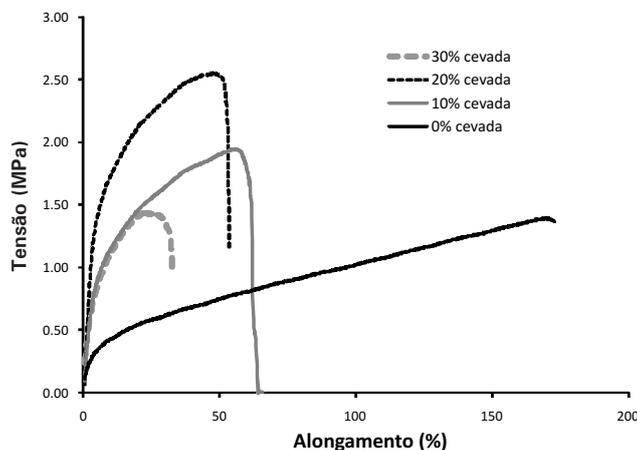


Figura 2 – Curva de ensaio de tração a 25°C de filmes flexíveis de amido de mandioca adicionados de cevada micronizada.

Na análise de opacidade podemos observar que com o aumento no percentual de bagaço de cevada adicionado, houve um aumento de aproximadamente cinco vezes na opacidade dos filmes obtidos (adição de 30% de cevada) quando comparados com os filmes elaborados com 100% de amido (Tabela 2). Resultado similar foi encontrado por Cho e Rhee (2004) em filmes comestíveis elaborados a partir de diferentes frações protéicas de um isolado de soja plasticizados com glicerol. Estes autores atribuíram o aumento da opacidade a maior concentração de antocianinas (pigmentos) presentes nas diferentes frações utilizadas. Este pigmento também é encontrado nos grãos de cevada.

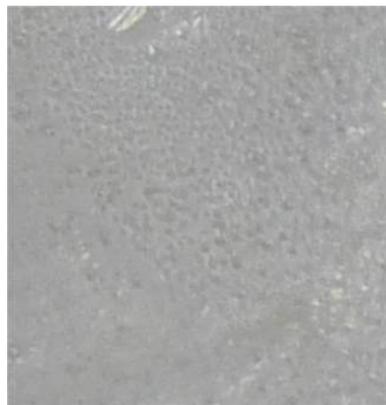
Tabela 2 - Opacidade média dos filmes flexíveis extrudados e termoprensados de cevada e amido de mandioca.

Filme (Cevada: Amido)	Opacidade (nm DO ³ /μm)
0:100	0,581±0,007
5:95	1,094±0,108
10:90	1,096±0,340
20:80	2,168±0,460
30:70	2,817±0,340

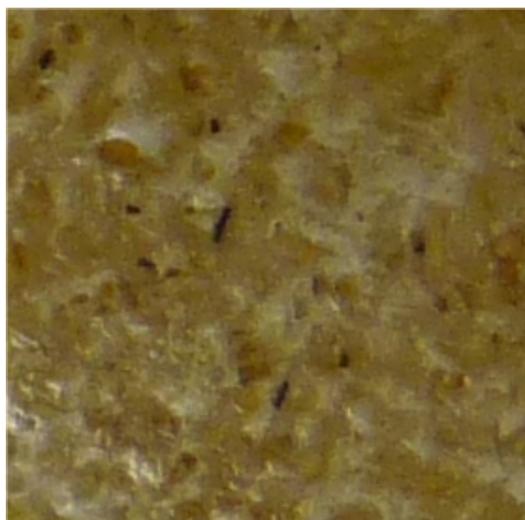
Os valores médios dos ângulos de contatos dos filmes extrudados e termoprensados de amido e cevada estão apresentados na Tabela 3. Com uma pequena adição de cevada (5%), houve uma considerável diminuição do ângulo de contato (50%), indicando aumento da hidrofiliabilidade. Visualmente todos os filmes adicionados de cevada apresentaram elevada rugosidade superficial, o que deve ter contribuído para redução de seus ângulos de contato indicando um aumento do caráter polar desta superfície e/ou aumento de área superficial que a água pode se ligar (Figura 3B), o que também foi observado no trabalho de Zhou et al. (2009) em filmes mistos de amido termoplástico modificado com adição de poli(álcool vinílico)(PVA). Estudos adicionais são necessários para se entender os mecanismos de interação superficial e de grupos hidroxílicos por meio de técnicas a serem consideradas neste estudo tais como microscopia de força atômica (AFM) e microscopia confocal de varredura a laser (CLSM).

Tabela 3 - Ângulo de contato médio dos filmes extrudados e termoprensados de cevada e amido de mandioca.

Filme (Cevada: Amido)	Ângulo de contato médio
0:100	60,6±2,2
5:95	30,2±2,0
10:90	30,3±1,6
20:80	40,9±2,1
30:70	33,2±1,9



(A)



(B)

Figura 3 – Fotografia digital dos filmes extrudados e termomoldados, nas proporções de cevada:amido de 0:100 (A) e de 30:70 (B).

Conclusões

A adição de cevada em filmes de amido de mandioca alteraram as características mecânicas, de superfície e óticas.

A adição de cevada nos filmes de amido levou ao aumento da espessura média, sendo a maior espessura média encontrada para o filme com 30% de cevada.

O ensaio de tração demonstrou que o alongamento foi reduzido com a adição de cevada. A maior tensão observada foi para o filme elaborado com 20% de cevada.

A opacidade dos filmes aumentou com a incorporação de cevada.

O ângulo de contato dos filmes adicionados de cevada diminuiu em aproximadamente 50%, quando comparado com o filme elaborado exclusivamente com amido.

Baseado nestas conclusões, o filme elaborado com 20% de cevada apresentou melhor propriedade mecânica, ótica e de superfície quando comparado ao filme produzido somente com amido de mandioca.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, EMBRAPA e FAPERJ pelo apoio institucional e financeiro para a condução desta atividade. Os autores também agradecem à Adriana Paula da Silva Minguita pela realização das análises de ângulo de contato.

Referências

CHO, S. Y.; RHEE, C. Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. **Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science and Technology**, London, v. 37, n. 8, p. 833-839, 2004.

FERREIRA, R. C.; COSTA, C. V.; AMARAL, D. P.; SOUZA, L. G. V.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R.; TAKEITI, C. Y. Uso de glicerol e torta de girassol na elaboração de filmes biodegradáveis. In: I SEMINÁRIO SOBRE BIODIESEL E COPRODUTOS, 1., 2009, Campinas, SP. **Anais...** Campinas: ITAL, 2009.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties Using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 57, n. 1, p. 190-195, 1992.

G R U P O C A B R E R A . P r o d u t o s . D i s p o n í v e l e m :
<<http://www.grupocabrera.com.br/Produtos.htm>> . Acesso em: 20 set. 2010.

ZHOU, J.; MA, Y. H.; REN, L. L.; TONG, J.; LIU, Z. Q.; ME, L. Preparation and characterization of surface crosslinked TPS/PVA blend films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 76, n. 4, p. 632-638, 2009.



NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR: UM DOS PRINCIPAIS AGRO-RESÍDUOS DO ESTADO DE SÃO PAULO.

Francieli Borges de Oliveira*, José Manoel Marconcini, Luiz Henrique Capparelli Mattoso

LNNA, Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio, EMBRAPA, Empresa Brasileira de Instrumentação Agropecuária.

*francelibo@gmail.com

Plano de Ação: PA-04 n^o: 02.07.06.003.00.04

Resumo - Os nanocristais de celulose foram preparados a partir de resíduos agrícolas provenientes da produção de álcool, importante atividade econômica no estado de São Paulo, bagaço de cana-de-açúcar. Os nanocristais de celulose foram extraídos por hidrólise ácida da fibra de bagaço de cana-de-açúcar. Em seguida, estas foram caracterizadas por termogravimetria (TG) para avaliar estabilidade térmica, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para avaliar a morfologia e difração de raio X (DRX) para avaliar a cristalinidade.

Palavras-chave: agro-resíduo, bagaço de cana-de-açúcar, celulose, nanocristal.

Introdução

Nas últimas décadas, a conscientização da importância da preservação do meio ambiente, resultou em um crescente interesse no uso de materiais que causem menor impacto ambiental para diferentes aplicações (SIQUEIRA et al., 2009). Neste contexto, há o interesse em reaproveitar resíduos agroindustriais na preparação de novos materiais, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar. Principalmente, no estado de São Paulo, onde se concentram as tradicionais plantações da cultura. A elevada disponibilidade de bagaço de cana-de-açúcar, aliada a necessidade da produção de materiais ecologicamente corretos, favorece a utilização deste agro-resíduo. A fibra bagaço de cana-de-açúcar (FBC) é um resíduo com aspecto aglomerado obtido após extração do suco dos talos da planta e é composto pela associação de fibra, casca e medula os quais estão presentes em diferentes proporções, forma e tamanho (RASUL et al., 1999). O bagaço de cana-de-açúcar normalmente apresenta 50-56% de celulose, 20-23% hemicelulose, 28-35% de lignina (HOREAU et al., 2006). No entanto, a obtenção dos nanocristais de celulose a partir de fibras com teor de lignina, acima de 10%, como é caso bagaço de cana-de-açúcar, envolve uma etapa adicional de remoção da lignina e hemicelulose, conhecida como deslignificação. O presente estudo descreve a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço de cana-de-açúcar (NCB) a partir da FBC deslignificada.

Materiais e métodos

FBC foi, previamente, triturada e, em seguida deslignificada para obtenção de celulose. O processo empregado para deslignificação foi realizado em duas etapas: A) as fibras foram adicionadas a um béquer contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH 5%) e mantida sob agitação mecânica por 120 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, a fibra foi lavada com água destilada, até atingir pH idêntico ao da água usada na lavagem e secas em estufa de circulação de ar (50 °C), até massa constante. B) a fibra pré-tratada foi adicionada a um béquer contendo a mistura de soluções de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 24%) e NaOH (4%) mantida sob agitação mecânica por 120 minutos a 55 °C. Em seguida, efetuou-se o mesmo procedimento de lavagem e secagem descrita anteriormente. A composição química das fibras de sisal foi determinada de acordo com as normas: TAPPI T257 om-85 (holocelulose, celulose e hemicelulose), TAPPI T222 om-88 (lignina). Os nanocristais de bagaço de cana-de-açúcar

(NCB) foram extraídos via hidrólise ácida (DONG et al., 1998; MATHEW e DUFRESNE, 2002) com H₂SO₄ 60% (m/m). NCB 35, 45 e 50 °C a 45 minutos foram avaliados no processo de extração. 5,0 g de celulose (deslignificada a partir da respectiva fibra) foram misturadas a 100 mL de solução de H₂SO₄ sob agitação mecânica (500 rpm). Ao final da hidrólise ácida foram adicionados 500 mL de água destilada (em torno de 4 °C) e a suspensão mantida sob agitação por mais 30 minutos. Após, a suspensão foi centrifugada a 12000 rpm a 25°C por 10 minutos e submetida à dialise sob água corrente em membranas para diálise por 2 dias até atingir pH em torno de 7. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram feitas em equipamento marca FEI, modelo TECNAI G² F20 com aceleração de voltagem 200 kV no módulo STEM, a suspensão foi diluída, depositada sobre um suporte (*gride*). O comprimento e o diâmetro médio foram determinados, utilizando-se o programa de análise de imagem (*ImagePlus*). As análises de termogravimetria (TG) foram feitas em equipamento TA Instruments Q500: 9 – 12 mg; 25 – 600 °C; atmosfera de ar sintético; 10 °Cmin⁻¹; 60 mL.min⁻¹. As análises de difração de raios X (DRX) foram feitas em difratômetro Shimadzu, comprimento de onda 1,542 (k α)Å, velocidade de 2 ° min⁻¹, 5 – 40° (ângulo de Bragg 2 θ), potência de 40 mA e 40 kV. O índice de cristalinidade foi determinado através da relação entre os picos de intensidade máxima ($I_{m\acute{a}x}$) e mínima ($I_{m\acute{i}n}$), de acordo com a equação (SEGAL et al., 1959): $I_{cr} = [(I_{m\acute{a}x} - I_{m\acute{i}n})/I_{m\acute{a}x}] \times 100$, leia-se: I_{cr} : índice de cristalinidade;

Resultados e discussão

A FBC original e deslignificada foi caracterizada. Os resultados da caracterização química dos principais componentes presentes na fibra e índice de cristalinidade estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Composição da fibra de bagaço de cana-de-açúcar.

Teor (%)	FBC	FBC
Celulose	35±2	8±2
Holocelulose	55±1	70±1
Hemicelulose ^a	71±3	79±1
Lignina	35 ± 2	9±2
I _{cr}	61	70

^adeterminado pela diferença entre teor holocelulose (celulose + hemicelulose) e celulose.

Pode ser observada que não foi possível remover toda a lignina presente na FBC, pode-se considerar que a remoção de lignina não é um processo simples. O I_{cr} teve um significativo aumento para FBC deslignificada quando comparado a original. O aumento da cristalinidade pode não tão significativo quando comparado a FBC original, no entanto, sendo esta proveniente de um agro-resíduo. Após a etapa de deslignificação iniciou-se a etapa de extração do NCB. Na Figura 1 é mostrada a imagem de MET de NCB_2 obtido em 45 minutos a 45 °C.

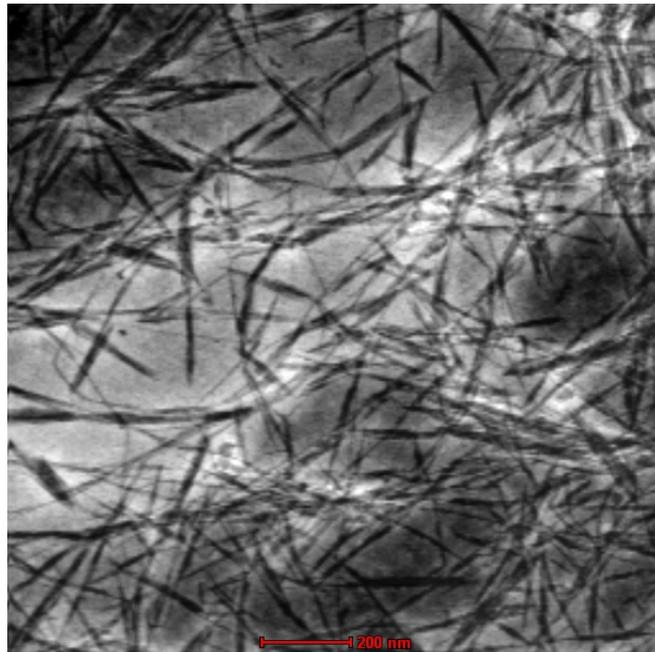


Figura 1 – Imagem de MET do nanocristal (NCB_2).

Pode ser observado que a geometria dos nanocristais se mostrou em formato de hastes finas e longas. Os valores médios de comprimento e espessura foram 244 ± 47 e 7 ± 2 nm, respectivamente. Na Figura 2 é possível verificar o comportamento térmico das NCB obtidas em diferentes condições de tempo e temperatura

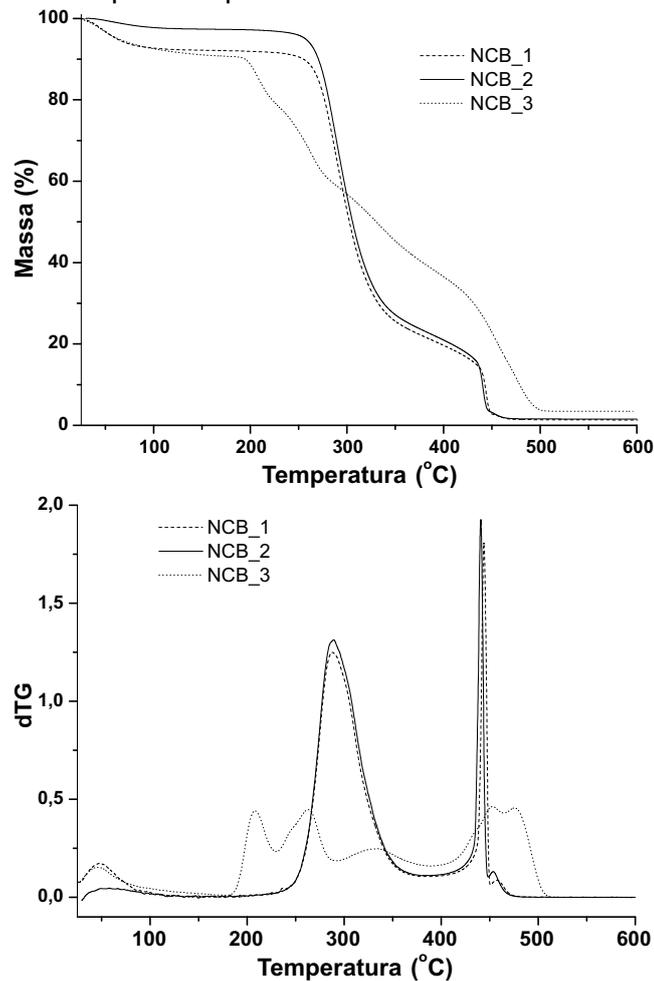


Figura 2 – Curva TG/DTG dos nanocristais de celulose.

Pode ser observado pela curva DTG que na faixa de 180 a 400 °C a presença de picos sobrepostos, estes podem corresponder a cristais de celulose de diferentes tamanhos que se decompõem em diferentes temperaturas. Ainda, outro fato que pode estar influenciando pode ser a presença de grupos sulfatos (SO_4^{2-}) na superfície dos cristais facilitam a decomposição das nanocristais (ROMAN e WINTER, 2004). Na curva DTG de NCB_3 pode ser observado à presença de mais picos sobrepostos, confirmando que em elevados tempo exposição ocorre maior inserção de grupos sulfato na superfície da nanocristal (ROMAN & WINTER, 2004). Para esta mesma condição é possível observar que entre 400 a 500 °C a presença de outra sobreposição de picos, é indicativo que grupos sulfatos penetraram no domínio cristalino da celulose (LI et al., 2009; SIQUEIRA et al., 2009). Na Tabela 2 é possível verificar os valores de I_{cr} , para as NCB.

Tabela 2 - Valores de I_{cr} das NCB.

NCB	I_{cr}
1	81
2	78
3	70

A cristalinidade, provavelmente, foi afetada devido ao rearranjo que pode ser atribuído ao ataque ácido que promoveu a remoção de domínios amorfos, regiões pouco densas e orientadas aleatoriamente ao longo das fibrilas de celulose (LI et al., 2009). A remoção da região amorfa promove a clivagem eletrolítica das ligações glicosídicas e, conseqüente liberação de cristalitos individuais de celulose (PÄÄKKO et al., 2007). O I_{cr} de NCB_1 e NCB_2 foram próximos, indicativo de que menor tempo de hidrólise ácida favorecem a remoção da região amorfa sem comprometimento das regiões cristalinas. No entanto, NCB_3 ocorreu o contrario devido ao maior tempo de hidrólise que favoreceu o ataque a parte dos domínios cristalinos da celulose. O valor de I_{cr} para NCB obtidos neste estudo se mostrou coerentes a encontrados na literatura para outras fontes de agrosíduos. Estas foram obtidas em condições similares de hidrólise ácida foram 77 e 77 % para talo de algodão e palha de arroz, respectivamente. (EL-SAKHAWY e HASSAN, 2007).

Conclusões

Os resultados mostraram que o uso de fibras de bagaço de cana-de-açúcar são uma alternativa viável para obtenção de nanocristais de celulose.

Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA

Referências

- DONG, X. M.; REVOL, J-F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, Londres, v. 5, p. 19-32, 1998.
- EL-SKHAWY, M.; HASSAN, M. Physical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 67, p. 1-10, 2007.
- HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; STEPHANE, G.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignin and fibers. **Macromolecular of Materials Engineering**, Londres, v. 291, p. 829-839. 2006.

- LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y. FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, Amsterdam, v. 76, p. 94-99, 2009.
- MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers. **Biomacromolecules**, New York, v. 3, p. 609-617, 2002.
- PÄÄKKO, M.; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKÄNEN, A.; AHOLA, S.; ÖSTEMBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTRÖM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, New York, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.
- RASUL, M. G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M. Physical properties of bagasse. **Fuel**, Londres, v. 78, p. 905-910, 1999.
- ROMAN, M.; WINTER, W. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. **Biomacromolecules**, New York, v. 5, p. 1671-1677, 2004.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN JUNIOR, A. E.; CONRAD, M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, New York, v. 29, p. 786-794, 1959.



CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E MORFOLÓGICA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO ESTUDO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E FIBRA DE COCO

Hugo Mozer Barros Eustáquio⁽¹⁾, Talick Canella Gozzoli⁽²⁾, José Manoel Marconcini^{(2)*}, Morsyleide de Freitas Rosa^{(3)*} Edson Noriyuki Ito^{(1)*}

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Norte

(2) Embrapa Instrumentação Agropecuária

(3) Embrapa Agroindústria Tropical E-mail: ^{(1)*}ito@ufrnet.br;

^{(2)*}marconcini@cnpdia.embrapa.br; ^{(3)*}morsy@cnpat.embrapa.br

Plano de Ação: PA4 n°: 02.07.06.003.00.04

Resumo - O objetivo deste trabalho é a utilização de técnicas preliminares de caracterização por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por análises térmicas: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), para otimizar o desenvolvimento de compósitos poliméricos utilizando um polietileno de baixa densidade (PEBD), como matriz, e fibras de coco (FC), como carga reforçante. Verificou-se que o compósito PEBD/FC é possível de ser processada e poderá gerar bons resultados em aplicações técnicas específicas.

Palavras-chave: compósito polimérico com fibra vegetal; técnicas preliminares de caracterização; polietileno; fibra de coco

Introdução

O uso de fibras naturais como carga reforçante para termoplásticos têm despertado interesses crescentes, principalmente para termoplásticos reciclados, devido ao baixo custo, utilização de recursos naturais brasileiros disponíveis, além de contribuir para a despoluição ambiental (BONELLI et al., 2005). A obtenção de novos materiais na forma de compósitos a partir de poliolefinas recicladas e de fibras vegetais, que atualmente são descartados em grandes quantidades, é possível, vantajosa e promissora, apresentando impacto positivo sobre o meio ambiente (ITO et al., 2007).

O presente trabalho tem por objetivos explorar a área de desenvolvimento de compósitos poliméricos por meio de utilizações de técnicas preliminares de caracterização, buscando encontrar os melhores materiais, otimizando as etapas de tratamento das fibras de coco e das estratégias de processamento adotadas no desenvolvimento de compósitos produzidos com polímeros termoplásticos, neste caso, o polietileno de baixa densidade (PEBD) com fibras de coco (FC), com e sem a utilização de agentes de compatibilização interfacial em função dos tratamentos superficiais adotados na preparação das fibras.

Materiais e métodos

Neste trabalho avaliará a possibilidade da utilização do polietileno de baixa densidade (PEBD), um produto comercial doado pela empresa LAMINOR S. A, com índice de fluidez de 1,0g/10min (190°C/2,16Kg), como matriz do compósito com fibras de coco. Os tipos de fibras de coco (FC) (CORRADINI et al., 2009) foram escolhidas, previamente, antes da realização deste trabalho. As fibras de coco foram preparadas e tratadas sob três condições: (i) sem tratamento, (ii) tratada com H₂O a temperatura de 70°C por 1 hora e, (iii) tratada com NaOH 0,1% a temperatura de 70°C por três horas.

As análises microestruturais das fibras com e sem tratamento superficial foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) em um equipamento da Philips modelo XL30 FEG.

As curvas de termogravimetria (TG) das fibras e do PEBD foram obtidas em um equipamento da marca TA Instruments modelo TGA Q500, à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa de amostra em torno de 10mg, porta amostra de platina, da temperatura ambiente a 900°C , vazão de ar sintético no forno de 60 ml min^{-1} e 40 ml min^{-1} de nitrogênio na balança.

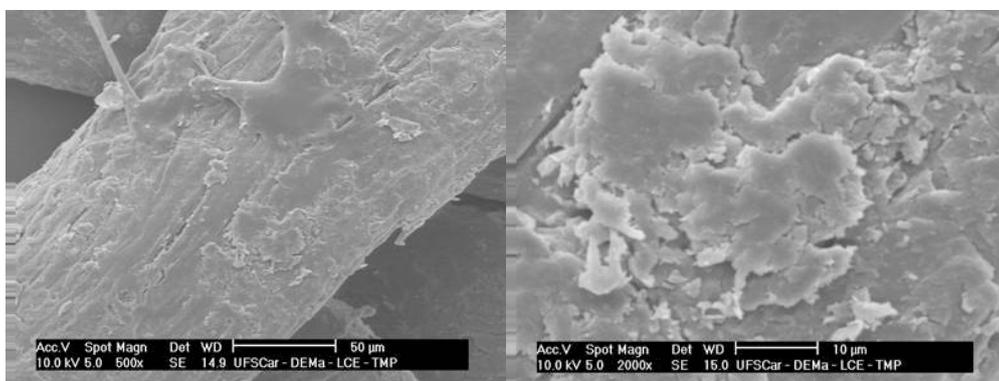
A curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PEBD foi obtida em um equipamento da marca Shimadzu modelo DSC60, à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, massa de amostra em torno de 5,2mg, porta-amostra de alumínio com tampa, na faixa de temperatura -50 a 210°C e vazão de nitrogênio de 50 ml min^{-1} .

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o efeito do processo de tratamento nas fibras de coco. Pode ser nitidamente observada uma camada de cera que se encontra depositada na superfície das fibras não tratada (Figura 1(a) e 1(b)).

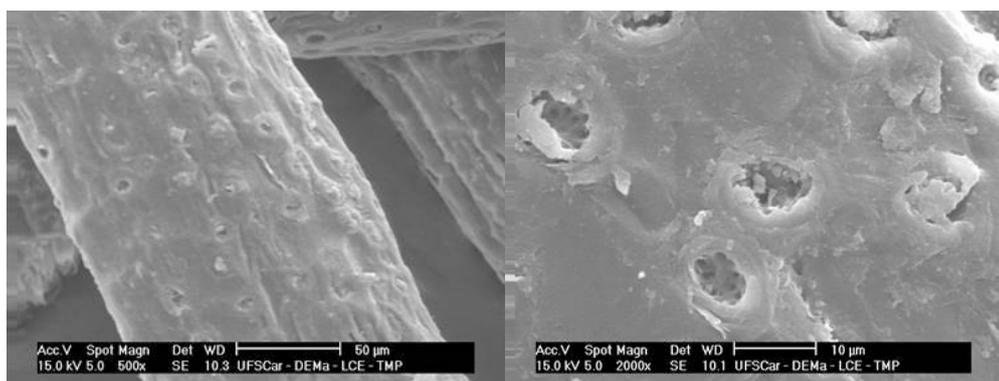
Verifica-se uma redução da camada de cera nas fibras de coco tratadas com H_2O (Figura 1(c) e 1(d)). Nas Figuras 1(e) e 1(f), fibras tratada com NaOH , observa-se uma superfície mais limpa e lisa, indicando que o tratamento com NaOH foi mais eficiente. Neste tratamento químico com NaOH 0,1% demonstrou uma condição que propicia a remoção das tiloses (ceras), partículas globulares de aproximadamente $10\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro (SANTOS et al. 2006). Tais partículas são materiais ricos em sílica (CALADO et al., 2000). A ausência das tiloses torna-se a superfície pouco rugosa

As análises termogravimétricas (Figuras 2 e 3 e Tabela 1) demonstraram que as fibras tratadas possuem mais estabilidade de início de degradação que as fibras sem tratamento. Isto pode ser justificado pela extração, por meio do tratamento químico, os materiais (ceras) aderidos à superfície das fibras. O ambiente influencia pouco o comportamento de degradação das fibras, quando comparado com o polietileno.



(a)

(b)



(c)

(d)

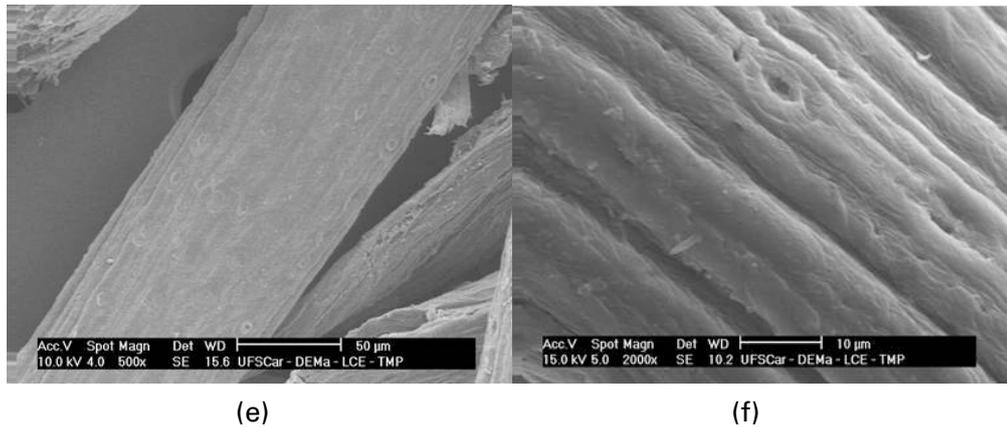
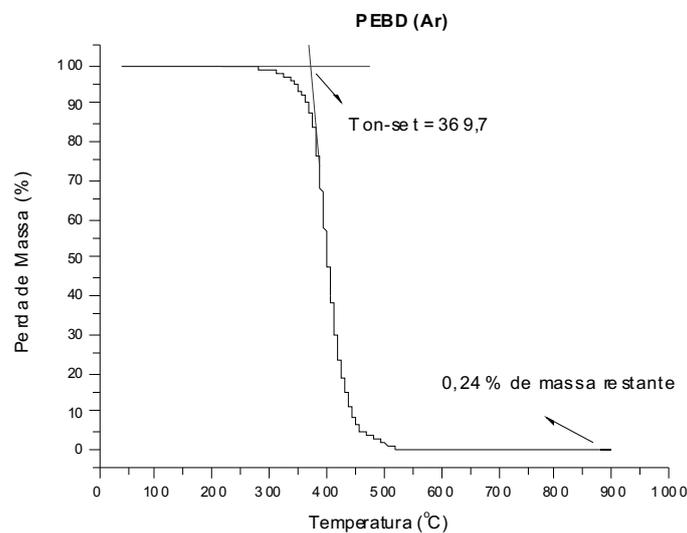


Figura 1 - Fotomicrografia das fibra de coco. (a) e (b) Sem tratamento; (c) e (d) Tratadas com H₂O; (e) e (f) Tratadas com NaOH.

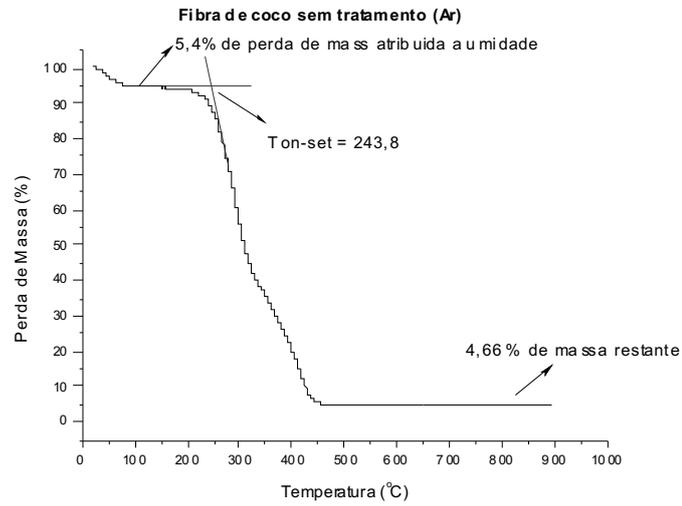
As fibras de coco possuem uma absorção de umidade em torno de 5% em massa, enquanto o polietileno não apresenta absorção de umidade, como podemos observar nos resultados da Tabela 1. Estas informações são importantes para avaliar o tempo de secagem ideal antes da etapa de processamento do compósito PEBD/FC.

Tabela 1 – Resultados das análises de termogravimetria das fibras e do PEBD.

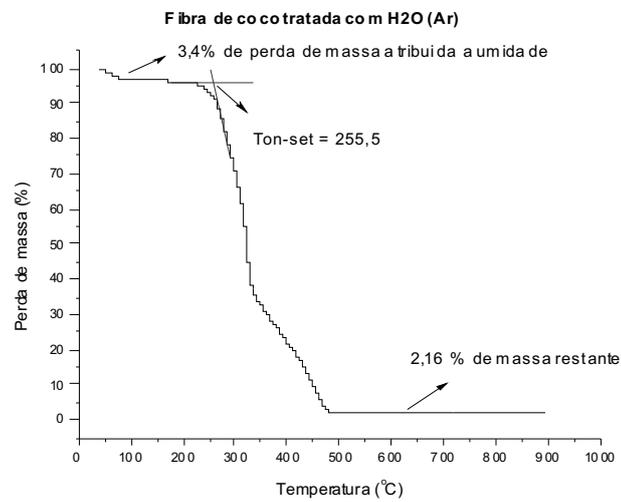
	Atmosfera do ensaio	T _{on-set}	Perda massa a	Massa restante
Sem	Ar	243,8	5,4	4,66
	Nitrogênio	238,0	4,5	14,70
H ₂ O	Ar	255,5	3,4	2,16
	Nitrogênio	256,6	4,0	12,6
NaOH	Ar	261,0	5,9	1,17
	Nitrogênio	265,2	7,2	16,4
PEBD	Ar	369,7	-	0,24
	Nitrogênio	414,8	-	0,17



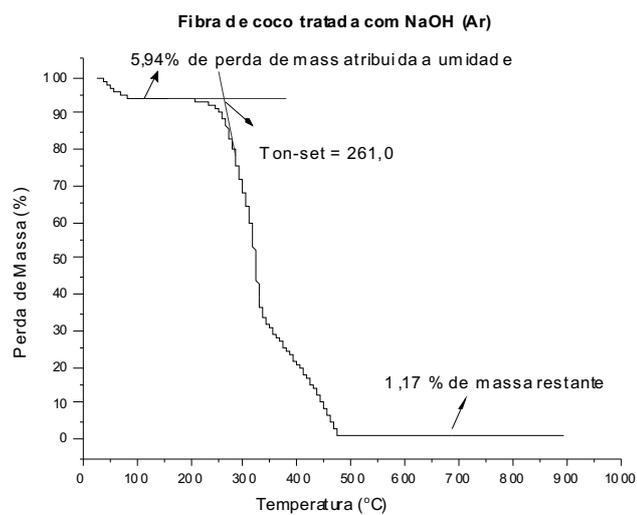
(a)



(b)

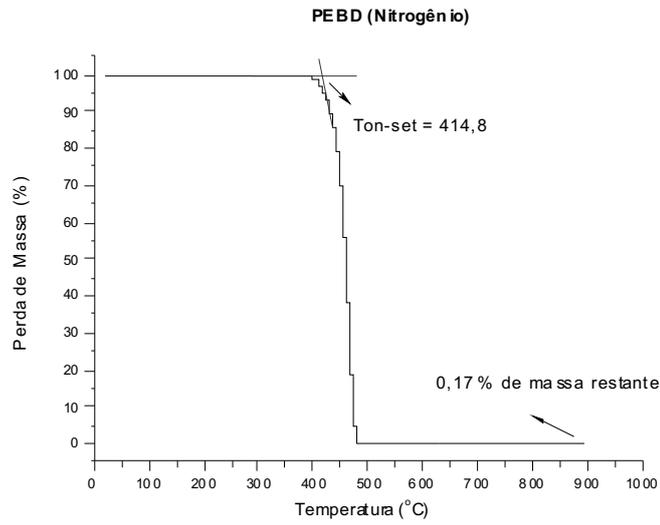


(c)

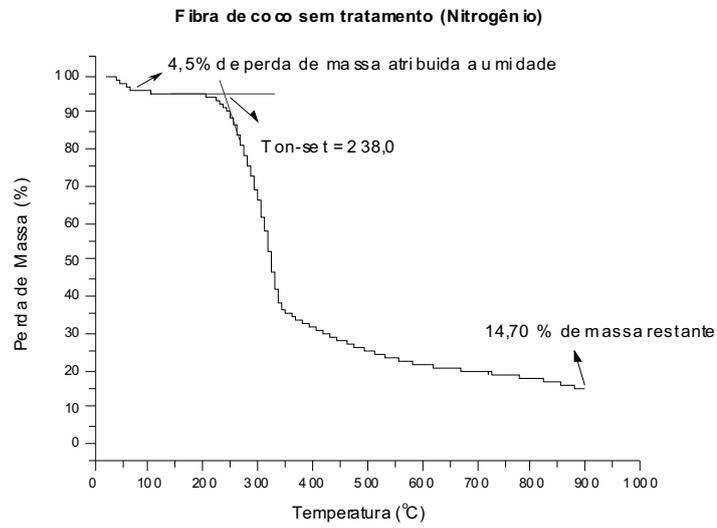


(d)

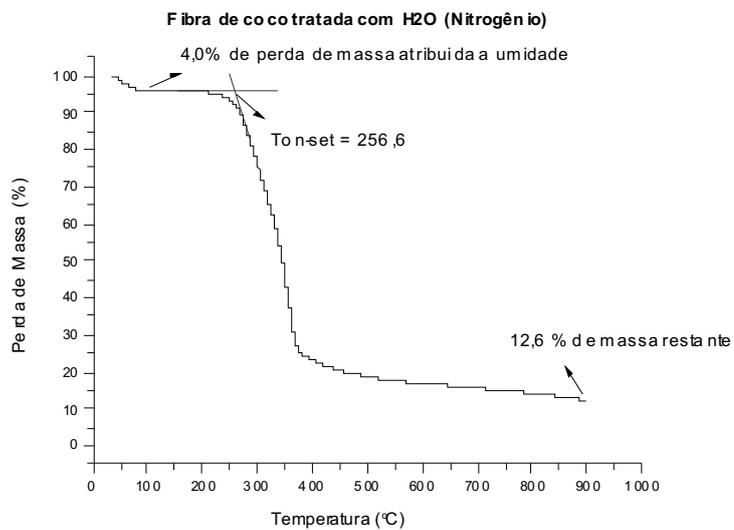
Figura 2 – Curvas de termogravimetria obtidas em análise em ambiente com ar sintético. (a) PEBD; (b) sem tratamento; (c) H₂O; (d) NaOH.



(a)



(b)



(c)

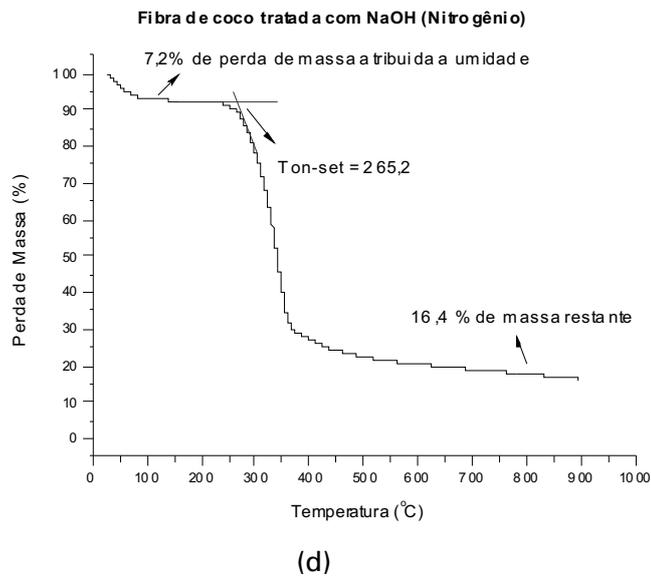


Figura 3 – Curvas de termogravimetria em ambiente inerte (nitrogênio gasoso). (a) PEBD; (b) sem tratamento; (c) H_2O ; (d) NaOH.

A Figura 4 apresenta uma faixa de temperatura com um pico em torno de $126,61\text{ }^\circ\text{C}$, representando a temperatura de fusão da fase cristalina do PEBD.

O valor da temperatura de fusão caracterizada por DSC e as temperaturas de degradação (T_{on-set}) caracterizada por TG são parâmetros fundamentais que precisam ser realizadas antes do desenvolvimento de quaisquer compósitos poliméricos com fibras vegetais para definir as condições otimizadas de perfis de temperatura com redução de consumo de energia desnecessária para o processamento dos compósitos poliméricos.

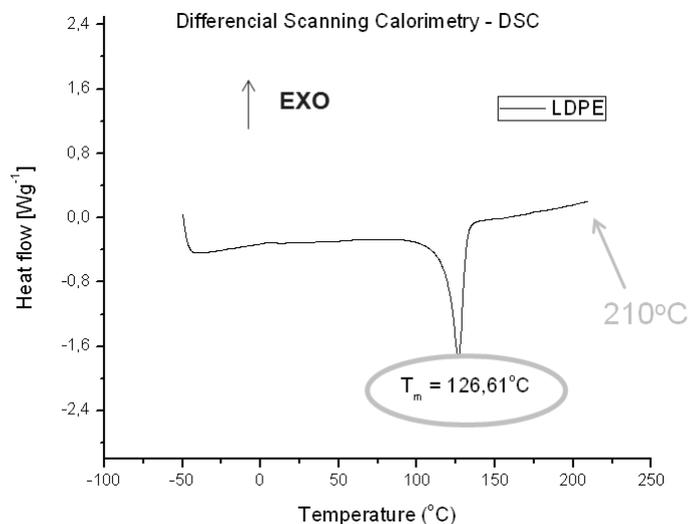


Figura 4 – Curvas de DSC em ambiente inerte do PEBD.

Conclusões

Concluiu-se por microscopia eletrônica de varredura que o tratamento empregado nas fibras possibilitou a realização de uma eficiente limpeza superficial das fibras.

Os resultados de análises térmicas, mostraram um melhor desempenho das fibras tratadas em relação a temperatura de início de degradação.

A janela de processabilidade do compósito PEBD/FC pode ser definida em função dos resultados das análises de TG e DSC sem que ocorra a degradação do compósito polimérico.

O compósito PEBD/FC é possível de ser processada e poderá gerar bons resultados em aplicações técnicas específicas.

Agradecimentos

Ao CNPq Processo n.: 507920/2010-4 "Desenvolvimento de compósitos compatibilizados de polietileno de baixa densidade (LDPE) com fibras de coco tratada" pela bolsa de iniciação científica . Ao CNPq Processo n.: 474821/2008-0 do Laboratório de Polímeros do DEMat-UFRN, ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio do CNPDIA-EMBRAPA e ao Laboratório do CNPAT-EMBRAPA pelo apoio de infraestrutura. A empresa Laminor S. A. pela gentil doação do polímero.

Referências

- BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v, 256, p. 15, 2005.
- CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D´ALMEIDA, J. R. M. The effect of chemical treatment on the structure and morphology of coir fibers. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 19, p. 2151–2154, 2000.
- CORRADINI, E.; ROSA, M. de F.; MACEDO, B. P. de; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 31, n. 3, p. 837-846, 2009.
- ITO, E. N.; MARCONCINI, J. M.; PESSOA, J. D. C.; TRIVENO RIOS, C.; MATTOSO, L. H. C.; HAGE JUNIOR. Caracterização de compósitos de poliolefinas recicladas com fibras de açaí. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. **Anais...** [São Carlos: ABPol, 2007.]. não paginado. 1 CD-ROM.
- SANTOS, A. M.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMat, 17., 2006 Foz do Iguaçu. **[Anais...]**. [S, l.: s. n., 2006].



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 ($\cong 9,0$ 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.

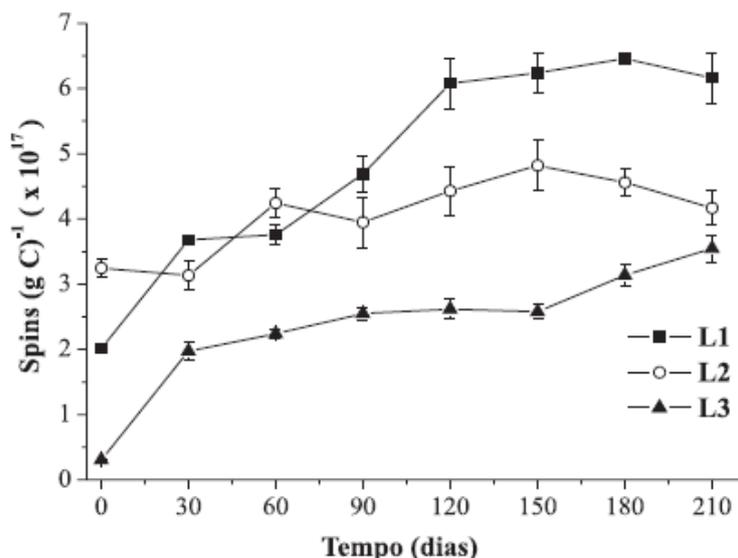


Figura 1 - Concentração de RLO em spins ($\text{g C}^{-1} \times 10^{17}$) dos materiais *in natura* (1) poda de árvores, (2) poda de árvores + esterco bovino e (3) poda de árvores + bagaço de laranja triturado em função do tempo de compostagem.

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.

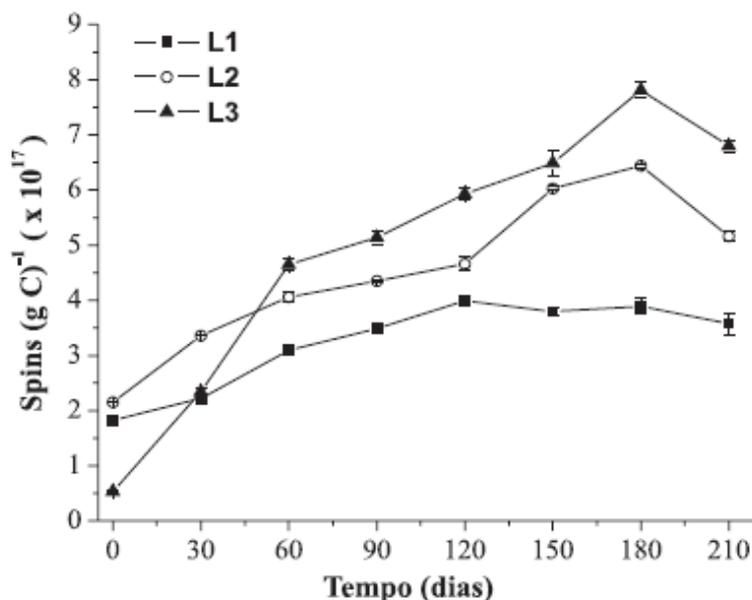


Figura 2 - Concentração de RLO em spins ($\text{g C}^{-1} \times 10^{17}$) dos AH extraídos dos compostos 1) poda de árvores, (2) poda de árvores + esterco bovino e (3) poda de árvores + bagaço de laranja triturado em função do tempo de compostagem.

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.

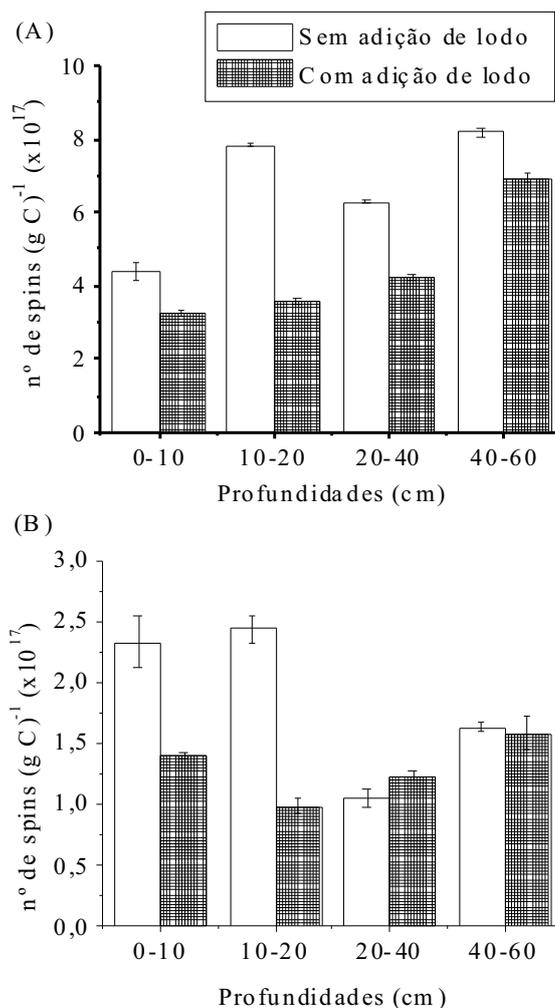


Figura 3 - Concentração de RLO em spins (g C)⁻¹ (× 10¹⁷) dos AH extraídos do (A) LVef e (B) LVd sem e com adição de lodo de esgoto, em diferentes profundidades.

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.

SENESI, 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.



CARACTERIZAÇÃO DE LODOS DE ESGOTOS E DE SOLOS TRATADOS COM ESSE RESÍDUO

Larissa Macedo dos Santos¹, Marcelo Luiz Simões², Wilson Tadeu Lopes da Silva², Wanderley José de Melo³, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori², Ana Rita de Araújo Nogueira⁴, Ladislau Martin-Neto⁴

¹Universidade Estadual do Centro Oeste do Paraná, Imacedos@yahoo.com.br; ²Embrapa Instrumentação Agropecuária; ³Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita; ⁴Embrapa Pecuária Sudeste.

Plano de Ação: PA 3 n^o: 02.07.06.003.00.03

Resumo - Neste trabalho foram caracterizados dois latossolos submetidos à adições sucessivas de lodo de esgoto utilizando determinação do carbono orgânico total, espectroscopia de fluorescência induzida por laser, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e fluorescência de luz UV-Visível. Os resultados obtidos mostraram aumento nos teores de carbono total dos solos após a aplicação do resíduo, sugerindo a importância do lodo como fonte de matéria orgânica para os solos. O aumento nos teores totais de elementos potencialmente tóxicos decorrente de aplicações sucessivas do resíduo ao solo não comprometem a viabilidade dessa prática agrícola visto que não ultrapassaram os limites permitidos pela legislação vigente. Resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas para as amostras de solos e ácidos húmicos extraídos dos solos mostraram diminuição no grau de humificação após à adição de lodo, sendo esta diminuição mais acentuada para as camadas superficiais, decorrentes da adição do resíduo pouco humificado.

Palavras-chave: espectroscopia, elementos potencialmente tóxicos, grau de humificação.

Introdução

Em regiões agrícolas próximas dos grandes centros urbanos e onde há o uso intensivo de recursos naturais, em especial do solo, a reciclagem para fins agrícolas de lodo de esgoto aparece como alternativa promissora do ponto de vista ambiental e econômico, visto que minimiza os gastos com formas mais onerosas de disposição final deste resíduo, como incineração, por exemplo. Contudo, além de ser uma importante fonte de nutrientes e matéria orgânica (MO) para o solo e para as plantas este resíduo apresenta elementos potencialmente tóxicos e microrganismos patogênicos (MELO e MARQUES, 2000), o que pode comprometer a viabilidade desta prática. Com isso, técnicas físico-químicas e espectroscópicas têm sido empregadas na caracterização de solos e AH extraídos de solos sob aplicação de lodo de esgoto, dentre estas técnicas destacamos neste trabalho, carbono orgânico total (TOC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescência de luz UV-Visível, espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Estas podem fornecer informações importantes a cerca das características da MO e dos teores de elementos potencialmente tóxicos dos solos após sucessivas aplicações de lodo de esgoto. Assim, os objetivos do presente trabalho foram: caracterização da MO e determinação dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos de dois latossolos submetidos à adição de lodo de esgoto, em experimentos de campo de longa duração por meio de técnicas físico-químicas e espectroscópicas.

Materiais e métodos

Os resultados obtidos são procedentes das análises de amostras de solos inteiros e ácidos húmicos (AH) extraídos destes solos, conforme a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996). As amostras de solo foram

coletadas no 1º, 7º, 8º, 10º e 11º ano do experimento em campo, instalado em 1997 em solos submetidos à adição de lodo de esgoto, localizados na área experimental da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista, UNESP, em Jaboticabal, SP sob a coordenação do Prof. Dr. Wanderley José de Melo. Os solos são classificados em Latossolo Vermelho eutrófico (LVef) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006). Até o 8º ano do experimento em campo, foi adicionado aos solos lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) localizada em Barueri-SP, constituído por uma mistura de lodo industrial e doméstico. A partir do 9º ano do experimento em campo, foi adicionado lodo proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP localizada em Franca-SP, constituído por lodo de esgoto predominantemente doméstico. Os solos foram submetidos a quatro tratamentos distintos, ou seja: T1: testemunha, sem adição de lodo de esgoto e sem fertilização mineral no ano agrícola de 1997/98, e submetido à fertilização mineral com base na análise do solo terra nos anos agrícolas seguintes; T2: com adição de 5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca; T3: com adição de 10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto em base seca e T4: com adição de 2,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto nos anos agrícolas 1997/98 a 1999/00 e 20,0 t ha⁻¹ nos demais anos agrícolas.

Medidas dos teores de carbono total (C_T) para as amostras de solo foram realizadas no aparelho TOC Analyser, modelo TOC-V, da marca Shimadzu, acoplado ao "Solid Sample Module", modelo SSM-5000 A, da marca Shimadzu, do LQA, do IQSC-USP, São Carlos-SP.

Experimentos de RMN de ¹³C foram realizados, a fim de se obter informações sobre o grau de aromaticidade dos AH (STEVENSON, 1994). Foi utilizado um espectrômetro marca Varian modelo Unity Inova 400 com campo magnético de 9,4 Tesla, pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

Os espectros de fluorescência de luz UV-Visível das amostras de AH em solução foram obtidos em três modos: emissão, excitação e excitação com varredura sincronizada, segundo as metodologias propostas (ZSOLNAY et al., 1999; MILORI et al., 2002; KALBITZ et al., 1999). As medidas em solução foram realizadas em espectrômetro de fluorescência (Perkin-Elmer LS 50), pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos-SP.

As medidas de FIL foram realizadas com as pastilhas de solo, sendo a excitação das amostras de solo realizada com um laser de argônio. A partir dos resultados experimentais, foi calculado o grau de humificação (H_{FIL}) das amostras de solo. A proposta de cálculo deste índice de humificação é a razão entre o valor da área do espectro de emissão de fluorescência (ACF) e o valor de C_T presente na amostra de solo (MILORI et al., 2006).

As amostras de solos foram digeridas segundo uma adaptação da metodologia sugerida por Vieira et al. (2005). A quantificação dos teores de Ba, Cr, Cu, Ni e Zn foi realizada num espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com configuração radial (VISTA RL, Varian, Mulgrave, Austrália).

Resultados e discussão

O valor do C_T determinado por TOC dos solos e o grau de aromaticidade e alifaticidade determinado por RMN de ¹³C dos AH extraídos dos solos após 7 anos consecutivos sob aplicação de lodo de esgoto são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores obtidos por análises químicas e espectroscópicas dos solos e AH extraídos dos solos no 7º ano do experimento em campo.

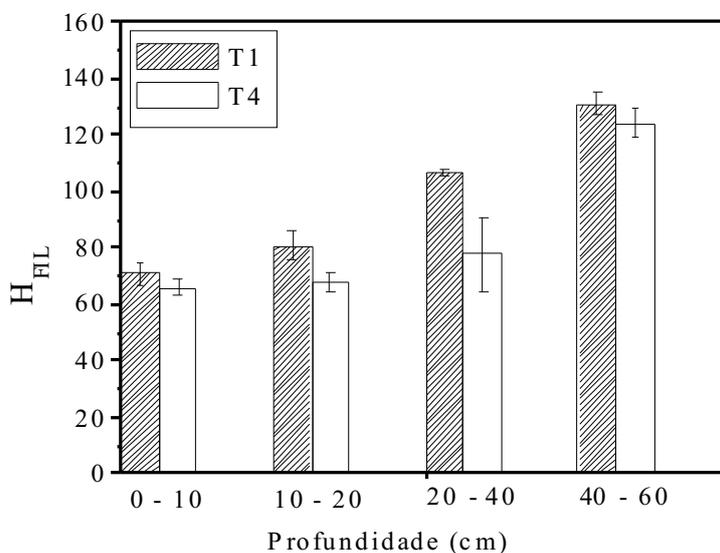
Solos	Profundidade (cm)	C _T (%)	Arom. (%)	Alif. (%)
LVef	0-10	1,8	25	75
LVef	10-20	1,8	27	73
LVef	20-40	1,4	26	74
LVef	40-60	1,0	23	77
LVef + L	0-10	2,0	26	74
LVef + L	10-20	1,8	25	75
LVef + L	20-40	1,6	26	74
LVef + L	40-60	1,1	25	75
LVd	0-10	1,3	25	76
LVd	10-20	1,1	23	77
LVd	20-40	1,0	21	79
LVd	40-60	0,7	26	74
LVd + L	0-10	1,5	21	79
LVd + L	10-20	1,3	20	80
LVd + L	20-40	1,2	23	77
LVd + L	40-60	0,9	26	74
Lodo	-	-	11	89

LVef e LVd (sem adição de lodo de esgoto),

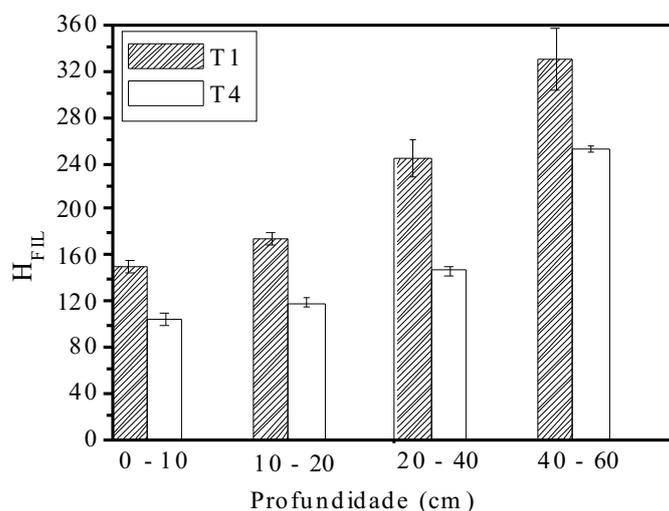
+ L refere-se aos mesmos solos tratados com lodo de esgoto (T4).

Os resultados obtidos mostraram maiores teores de C_T (11%) para os solos submetidos à adição de lodo de esgoto se comparados aos solos testemunhas. Esse resultado evidencia a importância do uso desse resíduo como fonte de MO, visto a sua alta concentração de carbono.

O grau de aromaticidade diminuiu após a aplicação de lodo de esgoto ao solo na profundidade de 10-20 cm. Esse comportamento foi devido à incorporação de compostos alifáticos provenientes do lodo de esgoto. Esses resultados são consistentes com os obtidos por RMN de ¹³C do AH extraído do lodo de esgoto onde o grau de aromaticidade e alifaticidade foram 11 e 89%, respectivamente (SANTOS et al., 2010b).



(a)



(b)

Figura 1 - Valores de H_{FIL} para as amostras de solo inteiro (A) LVef e (B) LVd, sob os tratamentos (T1) sem e (T4) com adição de lodo de esgoto.

Os resultados obtidos por FIL mostraram um incremento no H_{FIL} em profundidade para todos os tratamentos. Contudo, nos solos que receberam lodo de esgoto foi observado, diminuição no H_{FIL} com a adição de lodo ao solo. Resultados similares foram observados por fluorescência de luz UV-Visível (Tabela 2) (SANTOS et al., 2010a). Esta diminuição do grau de humificação pode ser atribuída à incorporação de compostos menos humificados procedentes do lodo de esgoto (GONZÁLEZ-PÉREZ, 2004).

Tabela 2 - Valores obtidos por espectroscopia de luz UV-Visível de AH extraídos dos solos no 7º ano do experimento em campo.

Solos	Prof. (cm)	A_4/A_1 ⁽¹⁾ (10^{-2})	A_{465} ⁽²⁾ (10^3)	I_{460}/I_{399} ⁽³⁾
LVef	0-10	20 ± 6	28 ± 6	1,44 ± 0,39
LVef	10-20	21 ± 2	29 ± 4	1,30 ± 0,14
LVef	20-40	25 ± 3	44 ± 6	1,49 ± 0,18
LVef	40-60	31 ± 2	73 ± 11	1,57 ± 0,12
LVef+L	0-10	16 ± 1	27 ± 2	1,17 ± 0,02
LVef+L	10-20	17 ± 1	30 ± 4	1,22 ± 0,07
LVef+L	20-40	20 ± 3	36 ± 5	1,37 ± 0,17
LVef+L	40-60	23 ± 1	54 ± 3	1,53 ± 0,06
LVd	0-10	34 ± 2	62 ± 6	1,55 ± 0,07
LVd	10-20	33 ± 4	56 ± 6	1,56 ± 0,13
LVd	20-40	43 ± 1	89 ± 1	1,66 ± 0,01
LVd	40-60	42 ± 1	89 ± 1	1,69 ± 0,02
LVd+L	0-10	17 ± 1	37 ± 2	1,34 ± 0,02
LVd+L	10-20	19 ± 1	36 ± 2	1,32 ± 0,01
LVd+L	20-40	31 ± 1	73 ± 1	1,59 ± 0,02
LVd+L	40-60	42 ± 1	86 ± 5	1,71 ± 0,04
Lodo	-	5 ± 1	6 ± 2	0,64 ± 0,03

⁽¹⁾Zsolnay et al. (1999); ⁽²⁾Milori et al. (2002); ⁽³⁾Kalbitz et al. (1999)

Na Tabela 3 são mostrados os teores totais de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinados para solos submetidos à adição de 20 t ha^{-1} lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos.

Tabela 3 - Teores de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em $\mu\text{g g}^{-1}$ determinados para solos submetidos à adição de 20 t ha^{-1} lodo de esgoto durante 11 anos consecutivos.

Elementos	Teores totais de elementos para os solos submetidos à adição de lodo de esgoto durante 11 anos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	LVEf	LVd
Ba	233 ± 2	$44,3 \pm 0,2$
Cd	LOD*	LOD*
Cr	138 ± 2	104 ± 9
Cu	220 ± 3	$29,0 \pm 0,3$
* $< 0,05 \mu\text{g L}^{-1}$	51 ± 4	$7,5 \pm 0,2$
Pb	$0,025 \pm 0,002$	$0,019 \pm 0,001$
Zn	254 ± 4	114 ± 6

A aplicação do lodo de esgoto ao solo durante 11 anos consecutivos resultou em aumento significativo dos teores totais de elementos potencialmente tóxicos para os solos (dados não mostrados) (SANTOS, 2010). Contudo, estes apresentaram teores abaixo dos valores estabelecidos pela norma P4230 da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, do estado de São Paulo), mesmo para o tratamento T4, viabilizando ambientalmente o emprego deste resíduo ao solo.

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluirmos que o lodo de esgoto incorporado ao solo proporcionou alterações na composição, estrutura e química da MO dos solos, sendo estas decorrentes da adição de um resíduo com altos teores de MO e pouco humificado ao solo, grau de aromaticidade e alifaticidade em torno de 11 e 89%, respectivamente.

A diminuição do grau de humificação dos solos e AH extraídos destes após 7 anos consecutivos de adições de lodo foram em torno de 14 e 27% para o LVEf e LVd, respectivamente.

A adição de lodo de esgoto aos solos apesar de promover aumentos nos teores de elementos potencialmente tóxicos, estes se encontram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação, viabilizando assim essa prática agrícola.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA.

Referências

- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, p. 181-190, 2004.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA, 2000.

- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIEKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil sample using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, p. 57-63, 2006.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.
- 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.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, O. L. (Ed.). **Methods of soil analysis Part 3: Chemical methods**. Madison: SSSA, 1996.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: John Willey, 1994. 496 p.
- VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. L.; NÓBREGA, J. A. NOGUEIRA, A. R. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação microondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, p. 547-553, 2005.
- ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, n. 1, p. 45-50, 1999.



HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLO IRRIGADO COM EFLUENTE: ESTUDOS COM ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA E TEOR DE CARBONO VIA ÚMIDA

Lilian Fernanda de A. Martelli⁽¹⁾, Tânia L. de Almeida⁽²⁾, Lívia Botacini F. Pigatin⁽¹⁾; Leandro Augusto G. de Godoi⁽²⁾, Mariani Mussi⁽²⁾, Wilson Tadeu L. da Silva⁽²⁾

(1) Instituto de Química de São Carlos, Embrapa Instrumentação Agropecuária;

(2) Embrapa Instrumentação Agropecuária, lilian@cnpdia.embrapa.br

Resumo - É de grande relevância que a aplicação de efluentes tratados no solo seja estudada, em especial visando a ocorrência de aspectos positivos do ponto de vista da qualidade e quantidade da matéria orgânica que é aportada ao solo, investigando-se fatores como a dose aplicada e o tempo ao qual o solo foi ou vem sendo submetido à adição de efluente. Neste trabalho, objetivou-se realizar uma avaliação do grau de humificação de ácidos húmicos extraídos de solo. O mesmo foi submetido à irrigação com efluente tratado em biodigestor anaeróbio empregando-se a espectroscopia de Fluorescência na região do ultravioleta/visível segundo duas metodologias propostas na literatura. Foi realizada, ainda, a quantificação da matéria orgânica do solo por via úmida.

Palavras-chave: efluente, solo, fluorescência, determinação de carbono

Introdução

O uso de efluentes provenientes do tratamento de esgotos na agricultura é uma prática comum em muitos países (FONSECA et al., 2007). A principal vantagem na utilização de efluentes consiste fundamentalmente na recuperação de um recurso de grande importância para a agricultura – a água; além disso, os constituintes desses efluentes são produtos que podem aumentar a fertilidade dos solos. A reutilização de efluentes oferece, ainda, vantagens do ponto de vista da proteção do ambiente na medida em que proporciona a redução ou mesmo a eliminação da poluição dos meios hídricos habitualmente receptores desse material.

A adição de resíduos orgânicos pode provocar importantes alterações nos atributos físicos, químicos e microbiológicos do solo, em decorrência da adição de nutrientes (em especial N) e do aumento do conteúdo de MO. É imprescindível, portanto, que essas variações sejam devidamente estudadas e analisadas, de modo a compreender o efeito da adição de efluentes tratados no solo (FAUSTINO, 2007).

A análise da quantidade de matéria orgânica via úmida atua como uma técnica rápida e amplamente empregada, e permite a comparação entre a quantidade de matéria orgânica em solos intactos e irrigados com efluentes tratados.

O uso da fluorescência nos estudos das substâncias húmicas apóia-se na presença de várias estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e seus precursores, particularmente aromáticos, fenóis e grupos quinona (SENESI et al., 1991). Neste trabalho, objetivou-se realizar uma avaliação do grau de humificação de ácidos húmicos extraídos de solo.

Materiais e métodos

As amostras foram coletadas em março/2010 no campo experimental instalado na ETEC Astor de Mattos Carvalho, do Centro Paula Souza, em Cabrália Paulista/SP. O local apresenta um Argissolo Vermelho Amarelo, de topografia relativamente plana e bem drenado, sob cultura de sorgo granífero iniciada no mês de outubro de 2009. As amostras correspondem a diferentes profundidades (0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80, 80-100 cm), e foram submetidas a tratamentos com dosagens distintas de efluente tratado por biodigestor anaeróbio instalado no mesmo local. Tais tratamentos foram denominados PP, TEST, AM, EE, E50 e E100.

As amostras PP foram coletadas correspondendo à fase do pré-plantio. As demais receberam, respectivamente, apenas irrigação com água, irrigação com água e adubação mineral convencional, irrigação com efluente em dosagem equivalente, 50% acima e 100% acima da dosagem recomendada. As amostras CS e CC não constituem o campo experimental do cultivo de sorgo, mas foram coletadas na mesma propriedade para comparação e correspondem a solo sob cultivo de citrus sem e com irrigação do efluente em aplicações sem controle de volume ou dosagem e ocorridas desde a instalação do biodigestor, há dois anos. O efluente tratado empregado no experimento apresenta valor de pH igual a 7,1; e contém diversos macro e micronutrientes. O nitrogênio, na forma amoniacal, por exemplo, está presente em uma concentração média de 310mg.L^{-1} . A determinação da quantidade da matéria orgânica do solo foi conduzida via úmida, conforme metodologia sugerida por Nogueira et al., (2005). Para as análises de fluorescência de luz UV-Visível, os ácidos húmicos, extraídos segundo método proposto pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996), foram dissolvidos em solução de NaHCO_3 $0,05\text{ mol L}^{-1}$. Os espectros foram obtidos nos seguintes modos: emissão e excitação com varredura sincronizada. Segundo Kalbitz et al. (1999), foram obtidos espectros de varredura sincronizada entre 300-520 nm simultaneamente com excitação e emissão com filtro aberto e diferença de comprimento de onda $\Delta\lambda = 55\text{ nm}$. A determinação do grau de humificação foi realizada a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 470 e 377 nm (I_{470}/I_{377}). Conforme sugerido por MILORI et al. (2002), foram obtidos espectros de emissão com excitação em 465 nm, intervalo de varredura entre 480-700 nm e velocidade de varredura de 500 nm min^{-1} . A determinação do grau de humificação para este método foi realizada a partir da área total do espectro de emissão de fluorescência (A_{465}). As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo, utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer LS-50B pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Resultados e discussão

As análises da quantidade de matéria orgânica (Figura 1) demonstraram teores mais elevados para as amostras superficiais. Isso ocorreu conforme esperado, uma vez que o aporte mais intensificado da matéria orgânica fresca se dá justamente nessa porção do solo. Não foi possível estabelecer uma tendência mais intensa para as amostras que receberam aplicação do efluente, por tratar-se de um experimento de curta duração. A diminuição, entretanto, notada para algumas amostras que receberam tratamento com efluente em comparação com a testemunha pode ter sido ocasionada em decorrência do *efeito priming*, o qual consiste no consumo da matéria orgânica aportada e estável devido ao aumento da atividade microbiana no solo (FONTAINE et al., 2007).

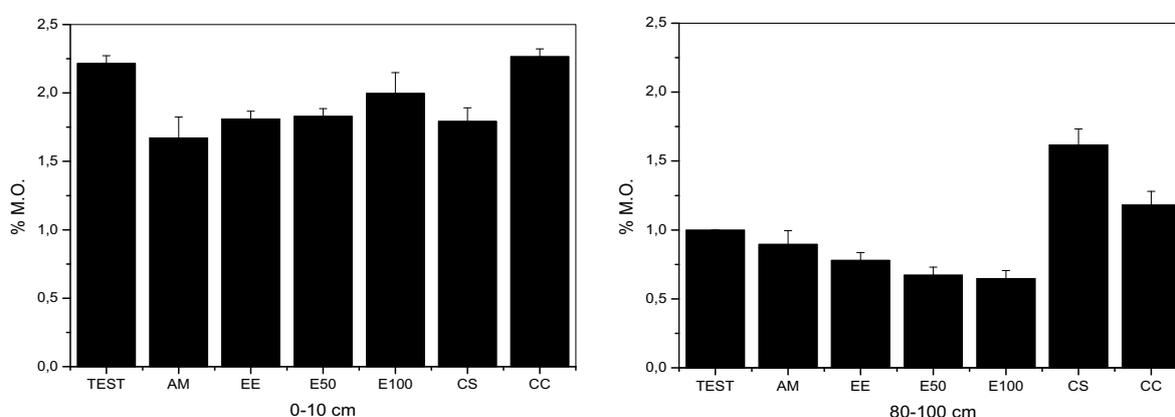


Figura 1 - Análise da percentagem de matéria orgânica presente nas amostras sob diferentes tratamentos nas profundidades de 0-10 cm e 80-100 cm

As metodologias empregadas para o estudo do grau de humificação por Fluorescência apresentaram elevada correlação ($R = 0,9574$). Os resultados obtidos por essas duas técnicas (Figuras 2 e 3) indicam que o grau de humificação das amostras sob adição de efluente sofreu um sensível aumento - apesar de se tratar de um experimento de curta duração e essas tendências não serem propriamente definitivas.

Observou-se, ainda, que as amostras superficiais de CC, de modo geral, revelaram valores de índice de humificação inferiores aos demais. Isso se deve, provavelmente, ao efeito da super dosagem da aplicação do efluente no solo, levando à intensificação da atividade microbiana e provável ciclagem da matéria orgânica presente. Estes resultados indicam a necessidade do desenvolvimento e estabelecimento de níveis máximos toleráveis de aplicação de efluentes tratados na agricultura.

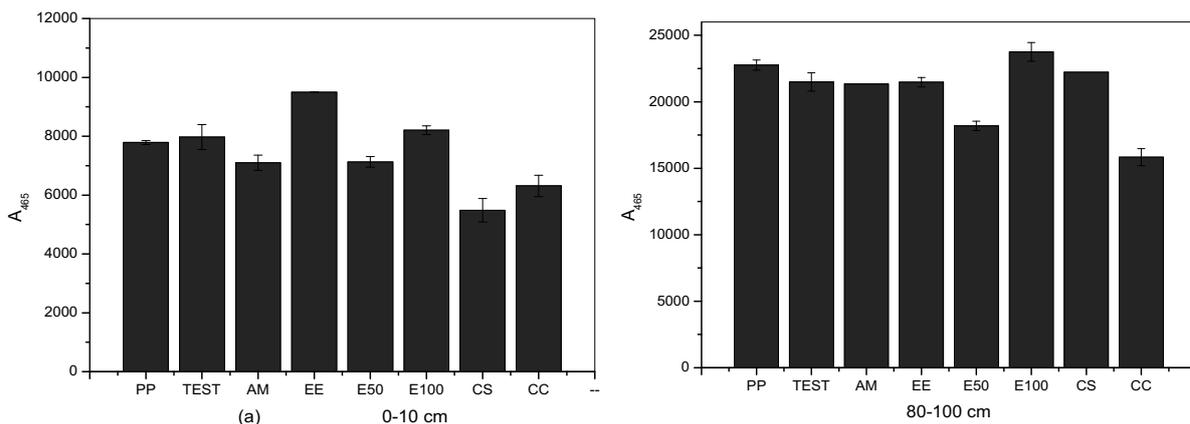


Figura 2 - Grau de humificação das amostras dos diferentes tratamentos pelo cálculo de A^{465} , segundo Milori, nas profundidades de 0-10 e 80-100 cm.

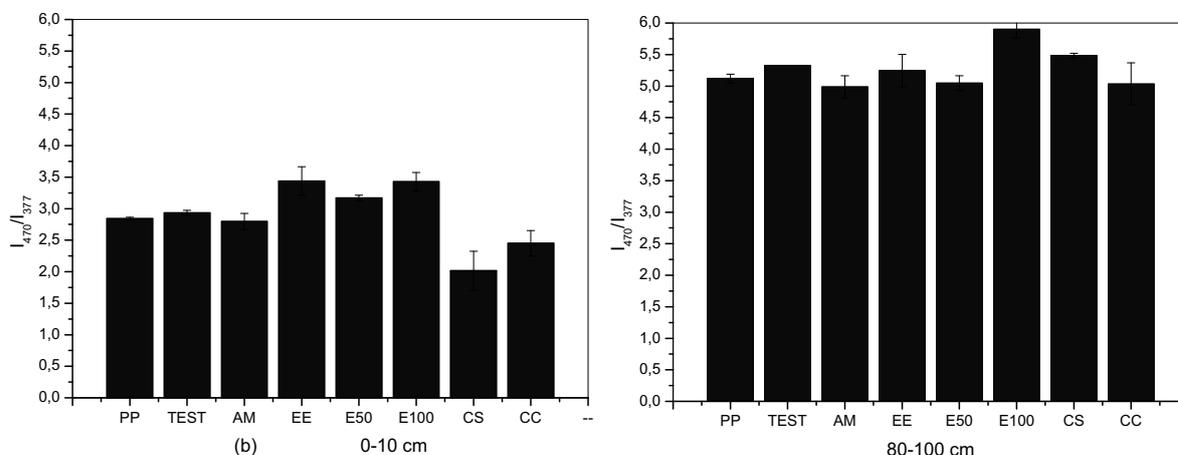


Figura 3 - Grau de humificação das amostras dos diferentes tratamentos pelo cálculo da razão I_{470}/I_{377} , nas profundidades de 0-10 e 80-100 cm

Conclusões

A execução das técnicas estudadas foi satisfatória, pois permitiu o auxílio na avaliação dos possíveis efeitos ocasionados pela aplicação de efluentes tratados no solo. A aplicação de efluente tratado em biodigestor anaeróbio fez no geral, com que aumentasse a quantidade da MOS, sendo o grau de humificação deste material significativamente influenciado. Estudos mais aprofundados são, entretanto requeridos, uma vez que o uso controlado de efluente tratado propicia aspectos positivos no solo, mas o excesso de aplicação pode levar a alguns efeitos indesejáveis como a lixiviação de nutrientes para os diferentes corpos d'água ou excesso de mineralização da MOS.

Agradecimentos

CNPq, EMBRAPA, IQSC.

Referências

- FAUSTINO, A. S. **Estudos físico-químicos do efluente produzido por fossa séptica biodigestora e o impacto do seu uso no solo**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. p. 120 .
- FONSECA, A. F.; MELFI, A. J.; MONTEIRO, F. A.; MONTES, C. R.; ALMEIDA, V. V.; HERPIN, U. Treated sewage effluent as a source of water and nitrogen for Tifton 85 bermudagrass. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 87, p. 328-336, 2007.
- FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; BDIOUI, N.; MARY, B.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. **Nature**, London, v. 450, p. 277-281, 2007.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, p. 739-749, 2002.
- NOGUEIRA, A. R. de A.; SOUZA, G. B. de (Ed.). **Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimento**. São Carlos, SP: Embrapa Pecuária Sudeste, 2005. 334 p.
- SENESE, N.; MIANO, T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 152, n. 4, p. 259-271, 1991.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, et al. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical methods. Madison: SSSA, 1996. p. 1018-1020. (Book Series: 5).



GRAU DE HUMIFICAÇÃO DE SOLOS SOB APLICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ORIGEM AGROINDUSTRIAL E URBANA

Lívia B. Favoretto Pigatin⁽¹⁾; Mariani Mussi⁽²⁾; Tânia Leme de Almeida⁽³⁾; Lilian Fernanda de A. Martelli⁽¹⁾; Aurélio Vinicius Borsato⁽⁴⁾; Wilson Tadeu L. da Silva⁽⁵⁾; Ladislau Martin-Neto⁽⁵⁾

(1) Mestranda do curso de Pós-Graduação em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo; (2) Graduanda em Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo; (3) Pós-doutoranda, Embrapa Instrumentação Agropecuária; (4) Pesquisador Embrapa Pantanal; (5) Pesquisador Embrapa Instrumentação Agropecuária. Email: liviafavoretto@yahoo.com.br

Plano de ação 03, número 02.07.06.003.00.03

Resumo - Em função do potencial inerente aos compostos orgânicos tem-se observado sua crescente utilização na agricultura, especialmente na agricultura familiar e outras explorações agrícolas de pequena escala, tomando lugar dos fertilizantes nos sistemas de produção agrícola. O objetivo deste trabalho foi avaliar o grau de humificação de ácidos húmicos de solo sob aplicação de compostos orgânicos de origem agroindustrial e urbana por meio da espectroscopia de fluorescência de luz UV-visível. O estudo do grau de humificação mostrou que para todos os compostos aplicados houve incremento do grau de humificação com relação ao solo sem aplicação de composto.

Palavras-chave: Grau de humificação; compostagem; espectroscopia de fluorescência de luz UV-visível.

Introdução

A definição mais amplamente aceita estabelece que compostagem é a decomposição controlada, exotérmica e biooxidativa de materiais de origem orgânica por microorganismos autóctones, num ambiente úmido, aquecido e aeróbio, com produção de dióxido de carbono, água, minerais e uma matéria orgânica estabilizada, definida como composto (RODRIGUES et al., 2006). Em função do potencial inerente aos compostos orgânicos tem-se observado sua crescente utilização na agricultura, especialmente na agricultura familiar e outras explorações agrícolas de pequena escala, tomando lugar dos fertilizantes nos sistemas de produção agrícola.

O uso da fluorescência nos estudos das substâncias húmicas (SH) está apoiado pela presença de várias estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e seus precursores, particularmente aromáticos, fenóis e grupos quinona (SENESI et al., 1991). Estruturas fluorescentes nativas ou incorporadas às SH constituem apenas uma pequena porção da macromolécula húmica, entretanto, sua variedade e a dependência de suas propriedades do meio de origem, permitem a obtenção de informações sobre seu comportamento fluorescente e sobre a natureza química da SH (SENESI e LOFFREDO, 1999). O comportamento fluorescente médio da molécula é o resultado da soma de todos os espectros individuais dos diferentes fluoróforos da molécula.

A espectroscopia de fluorescência tem sido usada para avaliar o índice de humificação da matéria orgânica do solo (ZSOLNAY et al., 1999; KALBITZ et al., 2000; MILORI et al., 2002). Para tal, têm sido propostas metodologias utilizando modalidades de emissão e de varredura sincronizada.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o grau de humificação de ácidos húmicos extraídos de solos sob aplicação de compostos orgânicos de origem agroindustrial e urbana por meio da espectroscopia de fluorescência de luz UV-visível.

Materiais e métodos

A metodologia consistiu no cultivo de *Ocimum Selloi* Benth em vasos em casa de vegetação na Fazenda Canchin, São Carlos, SP, Brasil. O latossolo vermelho-amarelo (solo arenoso com

cerca de 62% de areia), foi coletado na Fazenda Canchin em São Carlos. O experimento foi completamente randomizado em um planejamento fatorial de 4x3x3 (quatro tratamentos, em três diferentes doses e três réplicas). Os tratamentos foram: (i) **L1** – composto de podas de árvore; (ii) **L2** - composto de podas de árvore + esterco bovino; (iii) **L3** – composto de podas de árvore + bagaço de laranja triturado; (iv) **L4** – composto de podas de árvore + torta de filtro (FIALHO et al., 2010). Os compostos orgânicos foram aplicados em três diferentes doses: 5, 15 ou 30 ton ha⁻¹. Nestes experimentos, não foi feita aplicação complementar de fertilizante mineral. Adicionalmente, com propósito de comparação, foram montados 3 vasos sem aplicação de composto (testemunha) e outros 3 vasos tratados com fertilizante comercial (fertilizante mineral NPK).

As amostras de ácido húmico foram extraídas dos solos dos vasos, conforme a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996).

Para as análises de fluorescência de luz UV-visível, os ácidos húmicos extraídos dos solos foram dissolvidos em solução de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Segundo Milori et al. (2002), foram obtidos espectros de emissão com excitação em 465 nm, intervalo de varredura entre 480-700 nm e velocidade de varredura de 500 nm min⁻¹. A determinação do grau de humificação foi realizada a partir da área total do espectro de emissão de fluorescência (A₄₆₅). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer LS-50B pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Resultados e discussão

Os valores obtidos de macro/micronutrientes nos compostos aplicados estão descritos na Tabela 1. É notável a diferença entre os compostos. A disponibilidade de macro/micronutrientes é fortemente dependente do material de origem. De acordo com Fialho et al. (2010), a CTC/C desses compostos são diferentes (L2 ~ L3 > L4 > L1), e então o processo de humificação libera em partes os nutrientes. No mesmo artigo, os autores, usando várias análises espectrais (UV/Vis, FTIR e NMR) descrevem que as amostras L2, L3 e L4 alcançaram maior grau de humificação; entretanto, L1 não apresentou características de composto humificado, devido à grande quantidade de carbono e falta de outros elementos, principalmente nitrogênio.

Tabela 1 - Avaliação de macro e micronutrientes nos compostos.

Composto	N	P	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Zn
	(g kg ⁻¹)					(mg kg ⁻¹)			
L1	12,1	6,3	8,8	10,2	4,3	6,0	232,0	45,0	155,0
L2	27,3	8,9	8,7	12,3	4,7	2,0	110,0	15,0	63,0
L3	20,6	20,2	8,2	18,0	4,2	17,0	892,0	40,0	121,0
L4	25,8	4,9	8,8	10,4	3,9	3,0	117,0	17,0	54,0

De acordo com Orlov (1998), o maior conteúdo de ácidos húmicos pode ser um indicador da melhoria da qualidade do húmus do solo, ou o aumento da atividade biológica, que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas. A Figura 1 apresenta o grau de humificação dos ácidos húmicos extraídos dos solos submetidos aos diferentes tratamentos segundo a metodologia sugerida por Milori et al. (2002). Pode-se observar um incremento no grau de humificação com o aporte de matéria orgânica ao solo para todos os tratamentos.

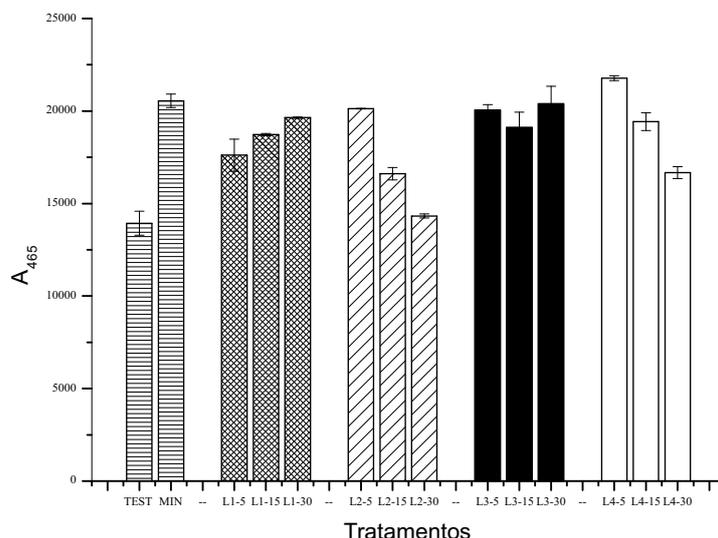


Figura 1 – Índice A465 (grau de humificação) obtidos dos espectros de emissão de fluorescências das amostras de solo, segundo a metodologia sugerida por Milori et al. (2002).

Para os tratamentos L2 e L4 constatam-se a diminuição do grau de humificação com o aumento da dosagem de composto aplicada. A aplicação de compostos orgânicos apresenta o potencial para estimular o crescimento populacional e intensificar a atividade de organismos no solo. Dessa forma, a matéria orgânica “fresca” adicionada ao solo, é consumida ativando a degradação da matéria orgânica pertencente ao compartimento mais estável do solo. Por isso a diminuição no grau de humificação com o aumento de material orgânico aportado ao solo. Já para os tratamentos L1 e L3 a mesma idéia não pode ser inferida. Na Figura 1 pode-se observar que ambos apresentam um incremento no grau de humificação com relação à testemunha (assim como nos tratamentos L2 e L4), porém com relação à dosagem não podemos observar uma tendência, pois as amostras apresentam seus graus de humificação bem próximos entre si nas três doses aplicadas.

Conclusões

Os diferentes compostos orgânicos aplicados ao solo em questão proporcionaram um incremento no grau de humificação quando comparados ao solo referência. Sendo que para os tratamentos L2 e L4 o grau de humificação diminuiu com o aumento da dosagem enquanto que para os compostos L1 e L3 a dosagem não influenciou significativamente o grau de humificação.

Agradecimentos

CNPq, EMBRAPA

Referências

- FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; 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**, Essex, v. 101, p. 1927–1934, 2010.
- KALBITZ, K.; GEYER, S.; GEYER, W. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 40, p. 1305-1312, 2000.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

- ORLOV, D. S. Organic substances of Russian soils. **Eur. S. Sci.**, Moscow, v. 31, p. 946- 953, 1998.
- RODRIGUES, M. S.; SILVA, F. C.; BARREIRA, L. P.; KOVACS, A. Compostagem: Reciclagem de Resíduos Sólidos Orgânicos. In: GESTÃO de Resíduos na Agricultura e Agroindústria. Botucatu: FEPAF/Unesp, 2006. p. 64.
- SENESI, N.; MIANO, T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 152, n. 4, p. 259-271, 1991.
- SENESI, N.; LOFFREDO, E. The Chemistry of Soil Organic Matter. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Soil physical chemistry**. Boca Raton: CRC, 1999. p. 242-370.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, et al. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical methods. Madison: SSSA, 1996.p. 1018-1020. (Book Series: 5).
- ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 38, n. 1. p. 45-50, 1999.



LODO DE ESGOTO COMO FONTE DE NITROGÊNIO E FÓSFORO EM FLORESTA DE EUCALIPTO

Lucia Pittol Firme⁽¹⁾, Carlos Maldonado Baca⁽²⁾, Cassio Hamilton Abreu Junior⁽³⁾, Sebastião Pires de Moraes Neto⁽⁴⁾, Takashi Muraoka⁽⁵⁾, José Luis Gava⁽⁶⁾

⁽¹⁾⁽³⁾USP/CENA, Laboratório de Nutrição mineral de Plantas, Av. Centenário, 303, 13400-970, Piracicaba-SP, lucia.pittolfirme@gmail.com, ⁽²⁾Faculdade Estadual do Mato Grosso do Sul, Dourados-MS, 79804-970, ⁽⁴⁾EMBRAPA/Cerrado, Brasília-DF, ⁽⁵⁾USP/CENA, Laboratório de Fertilidade do Solo, ⁽⁶⁾Suzano Papel e celulose S.A., Itapetininga-SP.

Plano de Ação: PA-3 n^o: 02.07.06.003.00.03

Resumo - O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos das doses de lodo de esgoto e de suas interações com as doses de adubos nitrogenados e fosfatados sobre o volume de tronco aos 44 meses após o plantio. Foram aplicadas quatro doses de lodo (0; 7,7; 15,4 e 23,1 t ha⁻¹, base seca), de N (0; 46,9; 95,1 e 142 kg ha⁻¹) e de P₂O₅ (0; 28; 55,9 e 84 kg ha⁻¹), em delineamento em blocos casualizados, em esquema fatorial, com duas repetições. A aplicação de 15,4 t ha⁻¹ de lodo, dose recomendada pelo critério do nitrogênio, pôde reduzir o uso de N mineral em 100% e o de P₂O₅ em 66%, com aumento do volume de tronco em 9%, em relação ao adubo NPK convencional, aos 44 meses após o plantio, como efeito direto do lodo sobre o cultivo do eucalipto.

Palavras-chave: *Eucalyptus grandis*, resíduo urbano, superfície de resposta, fertilizantes, produção de madeira.

Introdução

A sustentabilidade das áreas de reflorestamento está diretamente relacionada ao balanço nutricional do ecossistema (POGGIANI et al., 2000). Geralmente, os nutrientes N e P são os mais limitantes para o crescimento dos plantios florestais e a demanda por estes é suprida por adubos fosfatados e nitrogenados (FISCHER e BINKLEY, 2000). Contudo, os adubos minerais poderiam ser substituídos por um resíduo orgânico, como por exemplo, o lodo de esgoto, que é gerado nas estações de tratamento de esgoto urbano.

O lodo de esgoto apresenta em sua composição elementos potencialmente tóxicos e, em função disso, o uso agrícola deste resíduo deve ser realizado de forma responsável, de modo a não causar danos à saúde pública, ao ambiente e, ou, prejuízos financeiros ao agricultor (POGGIANI et al., 2000).

No Brasil, muitos trabalhos de pesquisa já relataram o efeito positivo do lodo de esgoto sobre as áreas de reflorestamento (VAZ e GONÇALVES, 2002; GUEDES, 2005). Entretanto, a maioria deles, foram desenvolvidos utilizando doses superiores ao permitido pelos critérios técnicos da Resolução Conama n^o 375 (CONAMA, 2006). Além disso, o lodo foi aplicado na superfície do solo, com ou sem, a adição de adubos fosfatados e potássicos. Isso dificulta a avaliação do aproveitamento dos nutrientes do lodo e a definição de um manejo para sua aplicação ao solo com complementação via adubo mineral.

Dessa forma, os resultados gerados até o momento pelas pesquisas ainda não permitiram a elaboração de recomendação de adubação adequada ao uso agrônômico do lodo de esgoto na cultura de eucalipto. Nesse contexto, foi objetivo do presente trabalho avaliar os efeitos das doses de lodo de esgoto e de suas interações com as doses de adubos nitrogenados e fosfatados sobre o volume de tronco aos 44 meses após o plantio.

Materiais e métodos

A área experimento de 3,2 ha foi reformada com mudas clonais de *Eucalyptus grandis* (clone grandis puro SP0619) em dezembro de 2004, na fazenda Entre Rios, da Suzano Papel e Celulose S.A., Angatuba (SP).

O solo de textura arenosa apresentou na profundidade de 0-20 cm as seguintes propriedades químicas: pH em CaCl₂ = 3,6; M.O. = 20,2 g dm⁻³; N = 0,4 g kg⁻¹; S-SO₄²⁻ = 1,2 mg kg⁻¹; P-resina = 6,5 mg dm⁻³; K, Ca, Mg, H + Al, SB e CTC: 0,3; 1,3; 1,0; 40; 2,5 e 42,5 mmolc dm⁻³, respectivamente; e V = 5,7 % conforme preconizado por Raij et al. (2001). Os elementos Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb = 0,4; 91; 1,3; 4,0; 0,03; 0,01; 0,003 e 0,6 mg dm⁻³, respectivamente, foram extraídos com DTPA, de acordo com metodologia descrita pela Resolução Conama n^o 375 (CONAMA, 2006), exceto o B = 0,40 mg dm⁻³ que foi extraído com água quente (ABREU et al., 1994).

Devido a grande extensão do solo, no presente estudo, havia uma área plana, com Latossolo Vermelho distrófico, e outra área com declividade inferior a 10%, com Neossolo Quartzarênico, assim, as parcelas experimentais foram demarcadas de modo que uma repetição dos tratamentos fosse aplicada na área plana e a outra repetição na área com declive. Na instalação do experimento, o calcário dolomítico (PRNT = 95%) foi aplicado em área total na dose de 1,8 t ha⁻¹ para se obter uma porcentagem de saturação por bases de 45% (GONÇALVES, J.L.; RAIJ; GONÇALVES, J.C., 1997).

O lodo de esgoto foi distribuído na superfície do solo, em faixa de 60 cm, nas doses de 0; 7,7; 15,4 e 23,1 t ha⁻¹ (base seca), correspondendo a 0, 50, 100 e 150%, respectivamente, da dose recomendada pelo critério do nitrogênio de acordo com a resolução N^o 375, do CONAMA (CONAMA, 2006). O lodo foi produzido na Estação de Tratamento de Esgotos de Jundiá, da Companhia Saneamento de Jundiá (CSJ), e processado pela Opersan Serviços Ambientais S.C. Ltda, Jundiá (SP). Este resíduo foi caracterizado conforme recomendado pela Resolução no 375 (CONAMA, 2006), apresentando umidade de 78 % (m/m) e valor de pH, medido em água, de 5,8. Os teores totais (base seca) de C-org, N total, N amoniacal, N nitrato/nitrito, P, K, Ca, Mg, S, e de Na foram, em g kg⁻¹, de 322; 30; 2,2; 0,02; 11; 2,8; 19; 2,8; 17; 2,1, respectivamente, e de As, Ba, Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, em mg kg⁻¹, de 4,2; 599; 14; 304; 278; 1,1; 9,8; 66; 202; 1,8 e 1.869, respectivamente.

Após o plantio das mudas de eucalipto a 20 cm da faixa de aplicação do lodo e sob condições de cultivo mínimo, conforme recomendado pela Suzano para produção comercial, foram realizadas as aplicações dos adubos minerais. Para aplicação do adubo nitrogenado, considerando os devidos arredondamentos, fixaram-se as doses de nitrogênio em 0; 46,9; 95,1 e 142 kg ha⁻¹ de N, correspondendo a 0, 33, 67 e 100% do recomendado pela Suzano, na forma de uréia, sendo 1/9 aplicado no plantio e 8/9 em cobertura. Para aplicação do fertilizante fosfatado, fixaram-se as doses de fósforo em 0; 28; 55,9 e 84 kg ha⁻¹ de P₂O₅, correspondente a 0, 33, 67 e 100% do recomendado pela Suzano, na forma de superfosfato triplo, aplicado no plantio. Os adubos minerais nitrogenados e fosfatados foram aplicados manualmente em meia coroa ao redor da muda de eucalipto.

Como o potássio é um nutriente escasso no lodo de esgoto (cerca de 1 g kg⁻¹), houve a necessidade de se suprir o nutriente à cultura aplicando-se 188 kg ha⁻¹ de K₂O, correspondendo a 100% do recomendado pela Suzano, na forma de KCl, em todas as parcelas, sendo 1/7 aplicado no plantio e 6/7 em cobertura.

Os tratos culturais foram conduzidos de acordo com os procedimentos convencionais da Suzano para a produção comercial de eucalipto.

Os tratamentos foram constituídos pelas quatro doses de lodo de esgoto, quatro doses de nitrogênio e quatro doses de fósforo, conforme descrito anteriormente. O delineamento foi em blocos ao acaso, em esquema fatorial 4x4x4, com confundimento dos graus de liberdade da interação tripla, duas repetições distribuídas em oito blocos (16 tratamentos por bloco), totalizando 128 parcelas. Cada parcela tinha 42 plantas na área total e 20 plantas na área útil, com bordadura simples, sendo o espaçamento de 3 x 2 m entre as plantas.

A altura e o diâmetro na altura do peito (DAP) de dez árvores da área útil de cada parcela foram mensuradas aos 44 meses após o plantio, para estimar o volume de tronco. O volume individual dos eucaliptos foi determinado pela Eq. 1, obtida por Guedes (2005) em um trabalho realizado em Itatinga, SP, Brasil, com condições edafoclimáticas semelhantes ao do presente trabalho.

$$\text{Vol} = 1,7 \times 10^{-5} \times \text{DAP}^{1,9117} \times \text{HT}^{1,3065} \quad (1)$$

As análises de variância, de regressão simples e múltipla, e, essencialmente, dos estudos de modelagem de superfície de resposta foram feitas com auxílio do programa Sas (STATISTICAL..., 1989). O modelo completo de superfície de resposta foi descrito pela Eq. 2, e o nível de significância aceito foi de até 20%.

$$Y = a + bL + cN + dP + eLN + fLP + gPN + hL^2 + iP^2 + jN^2 \quad (2)$$

Resultados e discussão

O estudo de modelagem de superfície de resposta demonstrou efeitos dos tratamentos sobre o volume de tronco de eucalipto, aos 44 meses após o plantio, sendo que os maiores incrementos foram causados pelas doses de lodo, seguindo pelas doses de fósforo e, por último, pelas doses de nitrogênio. Foram observados efeitos lineares e quadráticos, conforme a Eq.3 que corresponde às superfícies de resposta mostrada na Figura 1:

$$Y = 140,4 + 2,5L - 0,06L^2 + 0,43P - 0,004P^2 + 0,06N - 0,0009N^2 \quad (R^2 = 0,72) \quad (3)$$

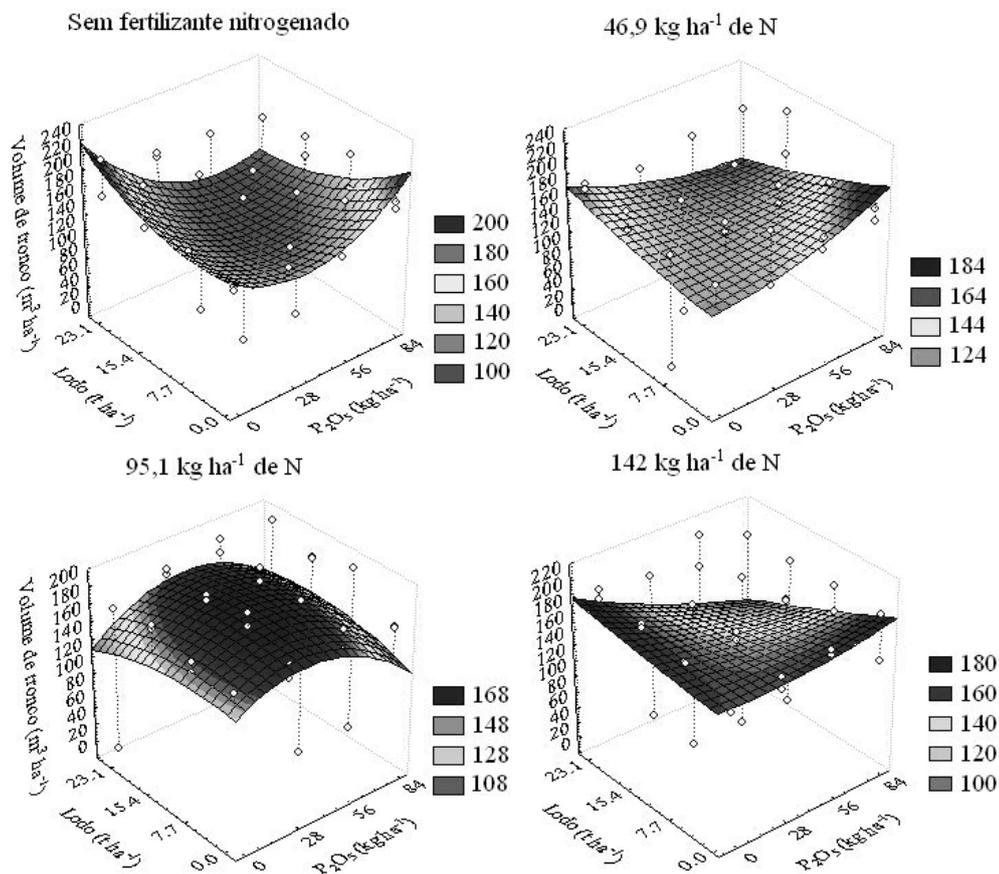


Figura 1 - Volume de tronco ($\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$) de *Eucalyptus grandis* em função das doses de lodo de esgoto (Lodo), de nitrogênio (N) e de fósforo (P_2O_5) aos 44 meses após o plantio.

O maior volume de tronco, aos 44 meses após o plantio, foi obtido nos tratamentos com aplicação de $23,1 \text{ t ha}^{-1}$ de lodo, quando comparado com o tratamento com adubo mineral NPK (Figura 1). Este resultado concorda com o dado obtido para o volume máximo de tronco estimado pelo modelo estatístico de $179 \text{ m}^3 \text{ha}^{-1}$, que foi obtido na condição de aplicação de 23 t ha^{-1} de lodo de esgoto, com a complementação, via adubação mineral, de 132 kg ha^{-1} de N e 84 kg ha^{-1} de P_2O_5 .

Não obstante, considerando-se a dose de $15,4 \text{ t ha}^{-1}$ de lodo, sem adição de N mineral, ter-se-á volume máximo de tronco estimado de $166 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, aos 44 meses após o plantio, com aplicação de 28 kg ha^{-1} de P_2O_5 , ou seja, a dose de lodo com base no critério do N proporcionou volume de tronco 9% maior que o tratamento com aplicação de adubo mineral, com redução de 66% da dose de adubo mineral fosfatado recomendado para o eucalipto e 100% do adubo mineral nitrogenado. Kimberley et al. (2004) verificaram que a aplicação de lodo de esgoto em plantações de pinus aumentou a produtividade florestal e o retorno econômico compensou potencialmente a aplicação e transporte do resíduo.

Em função dos resultados obtidos e do modelo de superfície de reposta para o volume de tronco de eucalipto, é sugerida recomendação de adubação (Tabela 1) para orientar os produtores de eucalipto interessados em fazer uso deste resíduo urbano em complementação à aplicação de adubo mineral convencional.

Tabela 1- Sugestão para recomendação de aplicação de adubo mineral nitrogenado e fosfatado para implantação de eucalipto, em função de dose de lodo de esgoto, com base no critério do nitrogênio (CONAMA, 2006), considerando solo com teores médios de fósforo e baixos de potássio e produtividade relativa esperada de 100% equivalente a estimativa de $151 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, para eucalipto cultivado por 44 meses sob condições convencionais de manejo e de aplicação de calcário e adubos minerais contendo N, P e K, conforme recomendação técnica da Suzano.

⁽¹⁾ Lodo de esgoto	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Produtividade relativa estimada
-----%-----	-----	kg ha ⁽⁻¹⁾	-----	-----%-----
0	142	84	188	100
33	95	55	188	104
66	7	40	188	108
100	0	28	188	110

⁽¹⁾A dose de 100% de lodo de esgoto equivale à taxa de aplicação do lodo de esgoto, em t ha^{-1} , conforme recomendado pelo CONAMA (2006), que é definida pelo quociente entre a quantidade de nitrogênio recomendada para a cultura, em kg ha^{-1} , conforme recomendação técnica da Suzano, e teor estimado de nitrogênio disponível, em g kg^{-1} , em base seca. O nitrogênio disponível é estimado por equação que relaciona o fator de mineralização e os teores de nitrogênio total, amoniacal e nítrico, do lodo de esgoto (CONAMA, 2006).

Os resultados são válidos para solos com teores médios de fósforo e baixos de potássio (GONÇALVES, et al., 1997) e produtividade relativa esperada de 100% equivalente a estimativa de $151 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ para eucalipto cultivado por 44 meses sob condições convencionais de manejo e de aplicação de calcário e adubo mineral NPK, conforme recomendação técnica da Suzano. Verifica-se que à medida que se emprega dose maior de lodo na implantação do eucalipto, até a dose permitida pela legislação, pelo critério do nitrogênio (CONAMA, 2006), diminui-se a necessidade de aplicação dos fertilizantes minerais, nitrogenado em até 100% e do fosfatado em até 66% (Tabela 1). O teor médio de fósforo do solo refletiu na recomendação da menor dose do adubo fosfatado. Franco et al. (2010), utilizando o mesmo lodo do presente experimento e considerando solo com teores muito baixos de fósforo e de potássio, sugeriram recomendação para implantação do canavial de $10,8 \text{ t ha}^{-1}$ de lodo, com base no critério do nitrogênio (CONAMA, 2006), sem adição de N mineral e com aplicação de 125 kg ha^{-1} de P_2O_5 , ou seja, a aplicação do lodo diminuiu a necessidade de fertilizantes minerais em 100% e 30% para os adubos nitrogenado e fosfatado, respectivamente.

Conclusões

A dose de lodo recomendada pelo critério do nitrogênio possibilita reduzir o uso de fertilizantes minerais nitrogenado e fosfatado, respectivamente, em 100% e 66%, e, ainda, incrementar o volume de tronco em 9%, aos 44 meses após o plantio.

Agradecimentos

Ao CNPq, a FAPESP, FINEP/MCT, a Suzano Papel e Celulose S.A., a Companhia Saneamento de Jundiaí e ao prof. Dr Dilermando Perecin, FCAV/UNESP, Jaboticabal-SP.

Referências

- ABREU, C. A.; ABREU, M. F.; RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C.; ANDRADE, J. C. Extraction of boron from soil by microwave heating for ICP-AES determination. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. New York, v. 25, n. 19-20, p. 3321-3333, 1994.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 375**: Uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados: critérios para projeto e operação. Brasília, 2006. 31 p.
- FISHER, R.; BINKLEY, D. **Ecology and Management of Forest Soils**. New York: John Wiley & Sons, 2000. 489 p.
- FRANCO, A.; ABREU JUNIOR, C. H.; PERECIN, D.; OLIVEIRA, F. C.; GRANJA, A. C. R.; BRAGA, V. S. Sewage sludge as nitrogen and phosphorus source for cane-plant and first ratoon crops. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 553-561, 2010.
- GONÇALVES, J. L. M.; RAIJ, B. van; GONÇALVES, J. C. Florestais. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC, 1997. p. 245-260. (Boletim Técnico, 100).
- GUEDES, M. C. **Ciclagem de nutrientes após aplicação de lodo de esgoto (biossólido) sobre Latossolo cultivado com *Eucalyptus grandis***. Piracicaba, SP, 2005. 154 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
- KIMBERLEY, M. O.; WANG, H.; WILKS, P. J.; FISHER, C. R.; MAGESAN, G. N. Economic analysis of growth response from a pine plantation forest applied with biosolids. **Forest Ecology and Management**. Holanda, v. 189, p. 345-351, 2004.
- POGGIANI, F.; GUEDES, M. C.; BENEDETTI, V. Aplicabilidade de biossólido em plantações florestais: I. reflexo no ciclo dos nutrientes. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. cap. 8. p. 163-178.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.
- STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM INSTITUTE. **SAS/STAT User's guide - version 6**. 4th. ed. Cary: SAS Institute Inc., 1989. v. 1/2. 1686 p.
- VAZ, L. M. S.; GONÇALVES, J. L. M. Uso de biossólidos em povoamento de *Eucalyptus grandis*: efeito em atributos químicos do solo, no crescimento, e na absorção de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 747-758, 2002.

ANÁLISE DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DE SOLOS SOB ADIÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS POR FTIR

Mariani Mussi de Mattos¹; Lívia B. Favoretto Pigatin²; Aurélio Vinicius Borsato³; Tânia Leme de Almeida⁴; Lillian Fernanda de A. Martelli⁵; Wilson Tadeu L. da Silva⁶; Ladislau Martin-Neto⁷

¹EESC/USP, marianimussi@hotmail.com; ²IQSC/USP, liviafavoretto@yahoo.com.br; ³Embrapa Pantanal, borsato@cpap.embrapa.br; ⁴Embrapa Instrumentação, tlalmeida@yahoo.com.br; ⁵IQSC/USP, lillian@cnpdia.embrapa.br; ⁶Embrapa Instrumentação, wilson@cnpdia.embrapa.br; ⁷Embrapa Instrumentação, martin@cnpdia.embrapa.br.

Plano de Ação: PA2 n°: 02.07.06.003.00.02

Resumo - A crescente produção de resíduos agrícolas vem provocando significativos impactos ambientais, pois sua taxa de geração é muito maior do que a sua taxa de degradação. Neste contexto a compostagem mostra-se como uma alternativa de reaproveitamento, reciclagem e redução destes resíduos gerados pelo homem. No processo de compostagem ocorrem reações bioquímicas para a estabilização do material, estando diretamente associadas à humificação da matéria orgânica, sendo as substâncias húmicas seu principal componente. O objetivo do estudo foi analisar os ácidos húmicos extraídos de solos sob disposição de distintos compostos orgânicos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados sugerem possíveis reações químicas decorrentes da aplicação de diferentes compostos no solo.

Palavras-chave: matéria orgânica, ácido húmico, FTIR.

Introdução

O objetivo de se reciclar resíduos orgânicos não se dá apenas a recuperação de elementos valiosos presentes nos resíduos, tais como nitrogênio, fósforo, potássio e elementos traços; deve-se levar em consideração a produção de alimentos, energia e outros benefícios tais como controle de poluição e melhores condições de saúde pública (POLPRASERT, 1992). Neste contexto a geração de resíduos agrícolas é fonte de grande quantidade de resíduos, como dejetos de animais, restos de culturas, palhas e resíduos agroindustriais, os quais, em alguns casos, provocam sérios problemas de poluição. Todavia, quando manipulados adequadamente, podem suprir, com vantagens, boa parte da demanda de insumos industrializados sem afetar adversamente os recursos do solo e do ambiente.

As substâncias húmicas são o principal componente da matéria orgânica dos solos, das águas e dos sedimentos. Além de influenciar as propriedades químicas, físicas e biológicas, determinando a produção biológica dos ecossistemas, elas exercem efeito direto sobre o crescimento e metabolismo das plantas, especialmente sobre o desenvolvimento radicular e devido à complexidade e heterogeneidade das substâncias húmicas ainda não há um consenso na explicação da composição química, estrutura, forma e tamanho molecular dessas substâncias, fato que dificulta o melhor entendimento da sua dinâmica no meio ambiente (NARDI, et al., 2002).

A espectroscopia na região do Infravermelho médio com Transformada de Fourier é uma técnica que permite informar sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio, a presença de proteínas e carboidratos, e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto a contaminantes como argila, metais e sais.

Os espectros de infravermelho podem revelar as interações entre grupos orgânicos, como os carboxílicos e metais pesados, visto que a coordenação dos grupos funcionais orgânicos com metais provoca deslocamento na frequência de absorção das ligações do íon carboxilato, o que permite a identificação da natureza (iônica ou covalente) da ligação organometálica (VINKLER, et al., 1976).

Materiais e métodos

O experimento foi realizado no município de Pinhais no estado do Paraná, em parceria EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária/Pantanal, Universidade Federal do Paraná (UFPR) e o Centro Paranaense de Referência em Agroecologia (CPRA). O período de duração dos ensaios foi de aproximadamente um ano, iniciando a partir do mês de abril de 2008. Foram utilizados quatro compostos orgânicos estabilizados, que diferem entre si pela natureza dos resíduos orgânicos submetidos ao processo de compostagem.

Os compostos orgânicos foram aplicados em cobertura, em três diferentes doses, diferenciados por manejo orgânico convencional e biodinâmico. As amostras de solo foram coletadas de 0 a 5 metros e foi realizada uma amostragem composta com as três réplicas de cada tratamento, de onde se retirou uma subamostra para a extração dos AH em laboratório, seguindo a metodologia sugerida pela IHSS. A partir das amostras liofilizadas procedeu-se a determinação dos grupos funcionais dos AH.

Para as medidas de FTIR foram prensadas, em 5 toneladas por 2 minutos, pastilhas de 100 mg, compostos por 1 mg de ácidos húmicos para cada 400 mg de KBr previamente dessecado em estufa a 120°C. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} (infravermelho médio) com resolução espectral de 2 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Spectrum 1000, da Perkin-Elmer.

Resultados e discussão

Com o estudo espectroscópico realizado foram obtidas as características estruturais detalhadas das moléculas de ácido húmico, extraídas das amostras de solo submetidos a distintos tratamentos, pela técnica de FTIR.

A análise e interpretação dos espectros e bandas obtidas (Figuras 1, 2, 3 e 4) pela técnica é baseada nos dados publicados por Stevenson (1994), Silverstein et al. (1994).

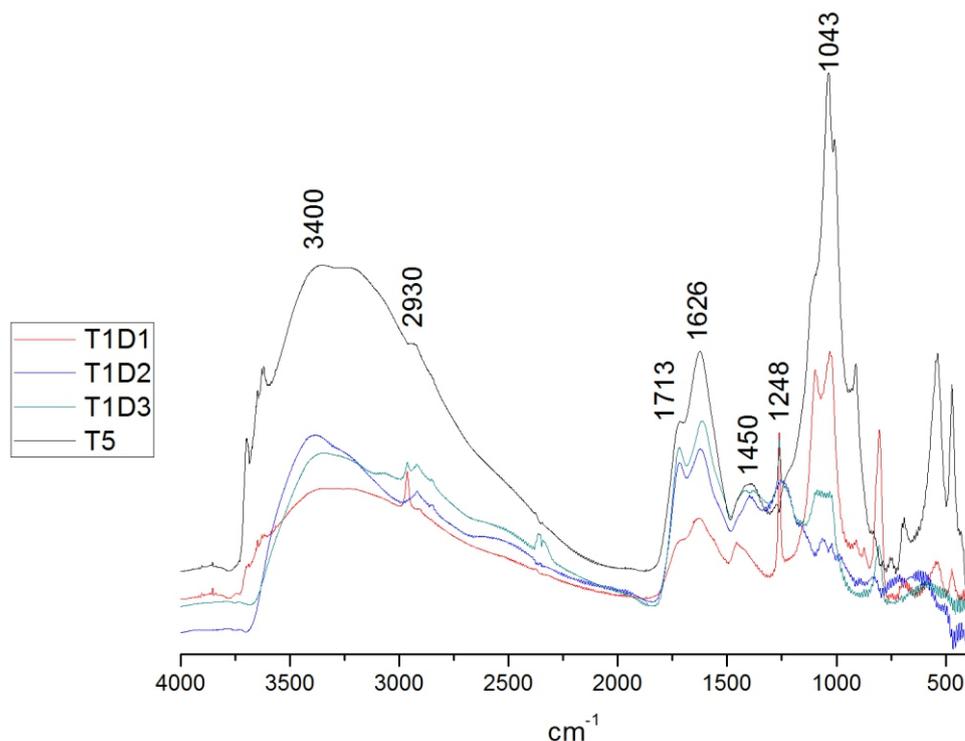


Figura 1- Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T1 e da testemunha T5.

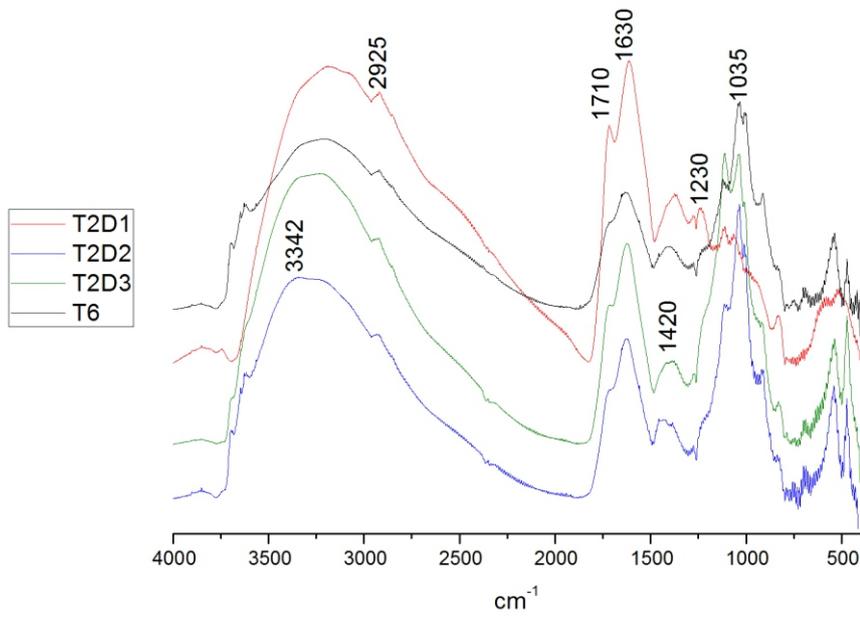


Figura 2 - Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T2 e da testemunha T6.

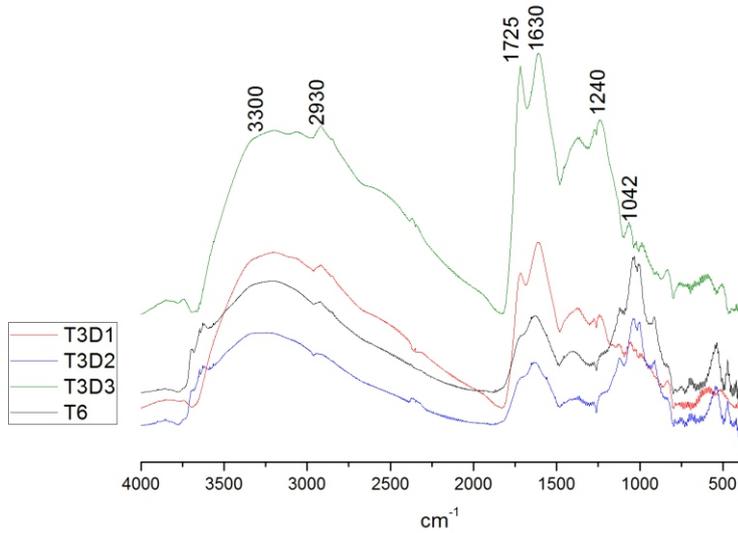


Figura 3 - Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T3 e da testemunha T6.

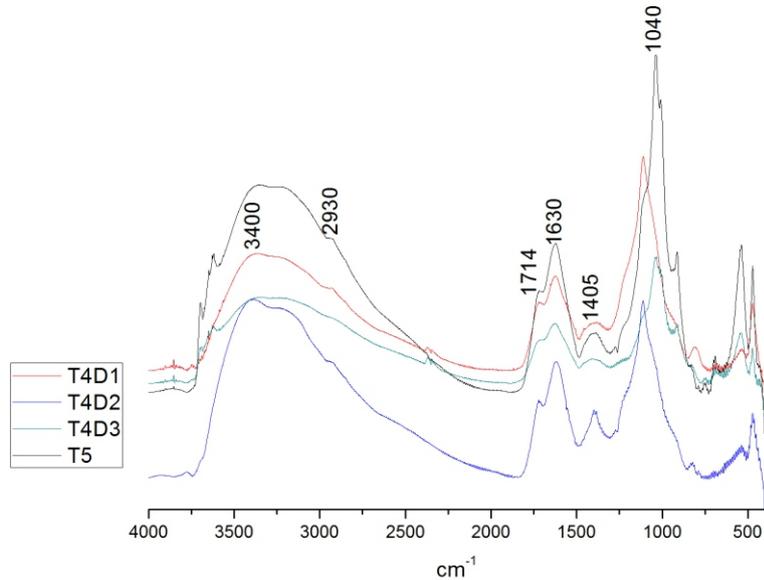


Figura 4 - Espectros de FTIR dos AH extraídos das amostras T4 e da testemunha T5.

Vibrações no estiramento O-H e N-H são observadas em todos os espectros por uma banda larga na região de alta frequência, nos intervalos de 3500 a 3000 cm^{-1} , revelando sua presença abundante nos ácidos húmicos nesta tipologia de amostras de solo. Nota-se picos mais pronunciados em T4 e T2 e menores em T1 e T3, T1 e T4 são provenientes de solos com adição de compostos por manejo biodinâmico e T2 e T3 por manejo orgânico, T3 e T4 diferenciam-se pela adição de resíduos da fruticultura e grimpá.

Vibrações assimétricas correspondentes ao estiramento C-H de cadeias alifáticas são observados entre 2925 - 2930 cm^{-1} , característicos do grupo metileno e metil. Estes picos são mais acentuados em T1 e T2, e encontra-se atenuado em T4. Entre 1710 – 1725 cm^{-1} a banda de absorção revela a presença de vibrações assimétricas de estiramento C=O, de cetonas, quinonas e dos ácidos COOH. A presença do íon carboxilato é observado na banda da região 1626 – 1630 cm^{-1} , indicando estiramento assimétrico C-O em todos os espectros. Também nesta mesma banda é possível ser notado picos devido ao estiramento C=C dos anéis aromáticos, ao estiramento C=O e a deformação N-H das amidas primárias. A deformação de C-H dos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ é caracterizada na região espectral de 1405 – 1450 cm^{-1} , assim como deformações em O-H e C-O-H dos grupos carboxílicos. Foi observado maiores picos em T1 e T2, porém em T3 não há picos significativos nesta banda de absorção. A banda 1230 – 1248 cm^{-1} também revela a presença de vibrações de estiramento de C-O e deformação de OH dos COOH. Há picos pronunciados apenas em T1, e não significativos nos espectros dos tratamentos restantes. Isto pode ocorrer devido à conversão de COOH a íons COO^- . Foi observado na região de absorção de 1035 – 1042 cm^{-1} uma grande diferenciação na intensidade dos picos nos diferentes espectros referentes aos ácidos húmicos dos 4 tratamentos. Esta região revela a presença de estiramento C-O de cadeias de polissacarídeos e a impurezas de silicatos, e esta diferenciação é possível ser atribuída à degradação dos carboidratos. Assim os resultados sugerem possíveis reações químicas que ocorrem no processo de aplicação dos diferentes compostos.

Conclusões

O uso da técnica FTIR possibilitou a análise detalhada da composição estrutural dos ácidos húmicos, e conseqüentemente as variações da matéria orgânica no solo com aplicação de distintos compostos. Portanto o resultado desta pesquisa contribui para uma maior compreensão da atividade e dinâmica das moléculas de ácido húmico e conseqüentemente da matéria orgânica no meio ambiente, aspirando à melhoria na capacidade de suporte de práticas sustentáveis na agricultura. A fração húmica não chegou a ser afetada com a aplicação dos compostos, podendo, no entanto, haver diferença na qualidade do mesmo, o que no caso do experimento em questão, necessita de análises complementares para confirmação.

Agradecimentos

À Embrapa Instrumentação, à Embrapa Pantanal, à Universidade Federal do Paraná, ao Centro Paranaense de Referência em Agroecologia e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A; VIANELLO, A. Physiological effects of humic substances on higher plants. **Soil biology and biochemistry**, Elmsford, v. 34, p. 1527-1536, 2002.
- POLPRASERT, C. **Organic Waste Recycling**. New York: John Willey e Sons, 1992. p. 357.
- SILVERSTEIN, R. N.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. São Paulo: Guanabara, 1994. p. 387 .

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: John Willey, 1994. 496 p.

VINKLER, P.; LAKATOS, B.; MEISEL, J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 15, p. 231-242, 1976.



DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS SUBMETIDOS À ADIÇÃO DE EFLUENTE DE FOSSA SÉPTICA BIODIGESTORA

Natália Galindo^{1,2}, Wilson Tadeu Lopes da Silva¹

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária

²Depto. de Química – UFSCar

E-mail: nataliag_sc@yahoo.com.br, wilson@cnpdia.embrapa.br

Plano de Ação: PA 3 n°: 02.07.06.003.00.03

Resumo - Amostras de solo com e sem aplicação de efluentes de Fossa Séptica Biodigestora coletadas em Corumbá (MS) são submetidas a determinação de matéria orgânica, a fim de se comparar o acúmulo nos dois tratamentos.

Palavras-chave: matéria orgânica, efluente, efluente de Fossa Séptica Biodigestora

Introdução

A matéria orgânica (MO) é um importante constituinte do solo, sendo um componente fundamental na qualidade dos sistemas agrícolas em razão de seu conteúdo e sua qualidade serem os mais importantes fatores que mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (MARTIN-NETO et al., 2004; REEVES, 1997).

A matéria orgânica pode representar em muitos solos, até menos de 1% do total em massa, mas por suas características químicas, envolvimento com as atividades biológicas, importância para a fertilidade do solo e nutrição das plantas, papel na agregação das partículas do solo, e reatividade com os demais constituintes endógenos e até exógenos ao solo (como pesticidas e metais pesados) tem papel muito relevante.

Os trabalhos científicos sobre a utilização de esgotos tratados em práticas agrícolas têm demonstrado que sua disposição no solo adiciona uma série de substâncias que podem alterar suas propriedades físicas, químicas, físico-químicas e biológicas, afetando em geral, positivamente o desenvolvimento das plantas (MELO et al., 1994; SOUSA et al., 2001; FONSECA et al., 2005; HUSSAR et al., 2005; NGOLE et al., 2006; FONSECA et al., 2007).

Os resíduos de esgotos gerados após tratamento são constituídos essencialmente por matéria orgânica de acordo com o tipo de tratamento ao qual foi submetido. Isso significa que sua disposição no solo permite a incorporação de uma quantidade apreciável de matéria orgânica nos horizontes superficiais do solo (FAUSTINO, 2007).

O uso de efluentes provenientes do tratamento de esgotos na agricultura é uma prática comum em muitos países (SAADI et al., 2006; FONSECA et al., 2007). Em países de clima tropical como o Brasil, esse tipo de prática apresenta aspectos positivos em função da temperatura a qual o solo é exposto, o que favorece a uma intensa atividade intempérica, proporcionando uma rápida mineralização da MO e também disponibilizando nutrientes ao meio. A principal vantagem na utilização de efluentes reside na recuperação de um recurso de grande importância para a agricultura – a água; além disso, os constituintes desses efluentes são produtos que podem aumentar a fertilidade dos solos por conter nutrientes essenciais às plantas. Por outro lado, melhoram também a aptidão agrícola dos solos, devido à MO que lhe é adicionada, com a conseqüente formação de húmus.

A reutilização de efluentes oferece, ainda, vantagens do ponto de vista da proteção do ambiente na medida em que proporciona a redução ou mesmo a eliminação da poluição dos meios hídricos habitualmente receptores desse material. Paralelamente dá-se a recarga dos aquíferos, beneficiada com a melhoria da qualidade da água derivada da depuração proporcionada aos efluentes através da percolação no solo (MIRANDA, 1995).

Alterações nas propriedades físico-químicas do solo afetam, de forma acentuada, sua funcionalidade, pois alteram a circulação das soluções no interior do solo. O pH é uma propriedade química essencial do solo, visto que a concentração hidrogeniônica define o comportamento dos elementos químicos no solo e também o comportamento dos seres vivos (fauna e flora). De uma maneira geral, a adição de resíduos orgânicos provoca um aumento no valor do pH e também nas cargas negativas do solo (BATAGLIA et al., 1983), sendo que a existência de cargas elétricas condiciona a reatividade físico-química dos constituintes do solo com os íons que se encontram na solução do solo ou nos outros constituintes minerais, polímeros orgânicos ou minerais, que possuam cargas na superfície (MELFI e MONTES, 2001).

Materiais e métodos

As amostras de solo foram coletadas do lote Dona Adalgisa no Assentamento Mato Grande em Corumbá (MS) antes (T=0) e a após (T=1) a aplicação do efluente final da Fossa Séptica Biodigestora instalada no mesmo local.

Foram instaladas no lote duas unidades experimentais (Figura 1), uma manejando-se capim para alimentação animal e outra para produção de biomassa visando seu uso como carvão vegetal. As unidades possuem dois tratamentos, com (C.E.) e sem (S.E.) efluentes, e três repetições cada.

AD 10 C.E	AD 7 S.E	AD 4 S.E	AD 1 S.E
AD 11 S.E	AD 8 C.E	AD 5 S.E	AD 2 C.E
AD 12 C.E	AD 9 S.E	AD 6 C.E	AD 3 C.E
Unidade Experimental 2		Unidade Experimental 1	

Figura 1 – Croqui representativo das duas unidades experimentais no Assentamento Mato Grande – lote D. Adalgisa (AD) com plantio de capim-elefante e aplicação de efluentes no solo (S.E.: sem aplicação de efluentes; C.E.: com aplicação).

A determinação do carbono orgânico do solo foi realizada segundo a reação proposta por Walkley-Black, onde ocorre a redução do Cr^{+6} pela matéria orgânica.



Para essa reação foi adicionado em um erlenmeyer de 500 mL 0,5 g de solo seco e peneirado, em seguida 5 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 mol L^{-1} e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. Este sistema permaneceu em repouso por 30 minutos e então foi adicionado 200 mL de água destilada e 5 gotas do indicador ferroína. Então se procedeu a titulação com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4 mol L^{-1} até a viragem para o verde turvo.

A quantificação da matéria orgânica foi realizada a partir da determinação do teor de carbono orgânico do solo e sua posterior conversão através do fator de van Bemmelen (1,724) com base no pressuposto de que a matéria orgânica do solo contém 58% de carbono orgânico (SANTOS, 2006). A fórmula utilizada foi:

$$MO (\%) = (1-T/S) \times 10,3$$

Onde,

T = mL de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ gastos na amostra,

S = mL de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ gastos no branco e

$10,3 = 1,0 \times 12/4000 \times 1,724 \times 1000/0,5$, sendo:

1,0 = normalidade do $K_2Cr_2O_7$,

0,5 = massa do solo e

1,724 = fator de van Bemmelen de conversão do carbono em matéria orgânica.

Resultados e discussão

Nas Figuras abaixo são mostradas as porcentagens de matéria orgânica das amostras das parcelas 1 e 2 com e sem aplicação de efluentes nos tempos 0 e 1 (Figuras 1, 2, 3, 4).

Os solos analisados apresentaram percentuais de MO variando de 0,91 a 3,21. Comparando os solos adubados, pode-se observar que o solo que recebeu aplicação de efluente apresentou maior teor de MO. Esse aporte proporcionado é importante, pois dessa forma o efluente se torna mais uma alternativa para a elevação dos teores de matéria orgânica.

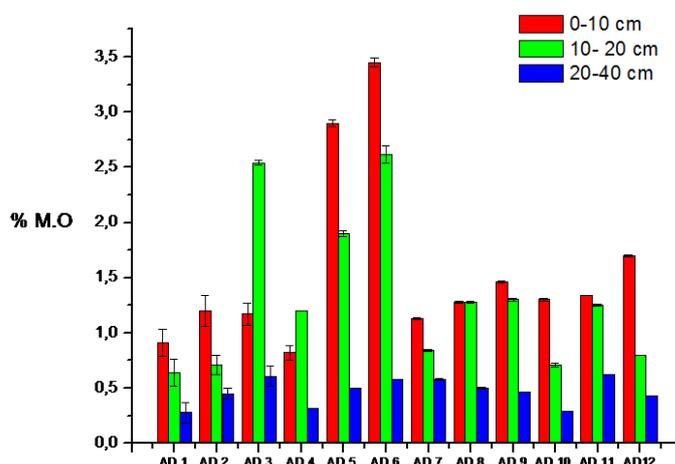


Figura 2 – Porcentagem de matéria orgânica das amostras do lote Dona Adalgisa no tempo 0 (sem aplicação de efluente).

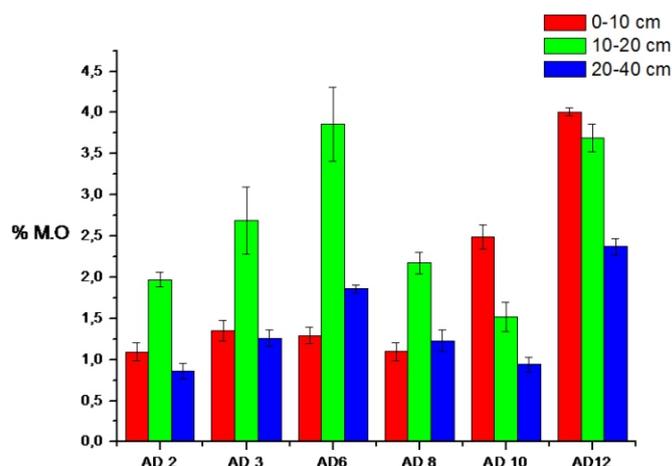


Figura 3 – Porcentagem de matéria orgânica das amostras das unidades 1 e 2 do lote Dona Adalgisa com aplicação de efluente (C.E.) no tempo 1.

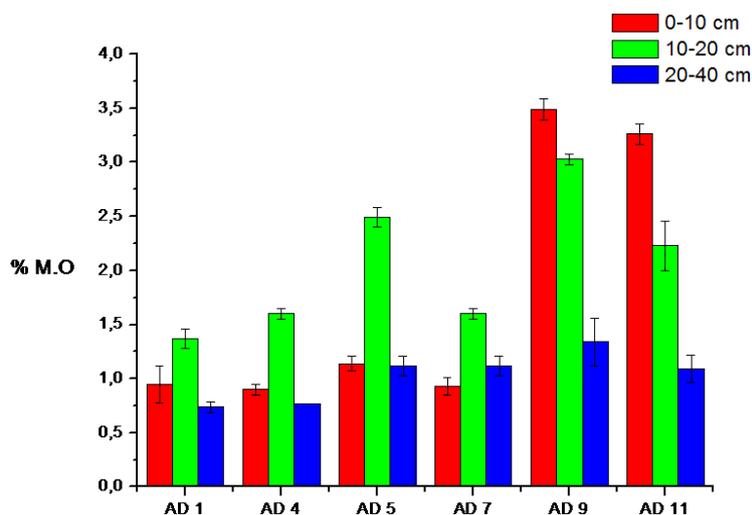


Figura 4 – Porcentagem de matéria orgânica das amostras das unidades 1 e 2 do lote Dona Adalgisa sem aplicação de efluente (S.E.) no tempo 1.

Conclusões

Observou-se que a maioria das amostras que receberam aplicação de efluente apresentou acúmulo de carbono em relação às amostras que não receberam o tratamento. A reutilização do efluente, além de ser uma alternativa mais adequada sob o aspecto ambiental também é muito apreciada do ponto de vista agrícola, pois este demonstrou ser uma fonte de MO para o solo.

Agradecimentos

CNPq, EMBRAPA, UFSCar

Referências

- BATAGLIA, O. C.; BERTON, R. S.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Resíduos orgânicos como fontes de nitrogênio para capim-braquiária. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, p. 277-284, 1983.
- FAUSTINO, A. S. **Estudos físico-químicos de efluentes produzidos por fossa séptica biodigestora e impacto de seu uso no solo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. p 106.
- FONSECA, A. F.; ALLEONI, L. R. F.; MELFI, A. J.; MONTES, C. R. Cation exchange capacity of an Oxisol amended with an effluent from domestic sewage treatment. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, n. 6, p. 552-558, 2005.
- FONSECA, A. F.; MELFI, A. J.; MONTEIRO, F. A.; MONTES, C. R.; ALMEIDA, V. V.; HERPIN, U. Treated sewage effluent as a source of water and nitrogen for Tifton 85 bermudagrass. **Agricultural Water Management**, Amsterdam, v. 87, p. 328-336, 2007.
- HUSSAR, G. J.; PARADELA, A. L.; BASTOS, M. C.; REIS, T. K. B.; JONAS, T. C.; SERRA, W.; GOMES, J. P. R. Efeito do uso de efluente de reator anaeróbico compartimentado na fertirrigação da beterraba. **Engenharia Ambiental Pesquisa e Tecnologia**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 35-45, 2005.
- MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SILVA, W. T. L. (Ed.). **Humic Substances and Soil and Water Environment**. São Carlos: Rima, 2004.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A.; LEITE, S. A. S. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana de açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 449-455, 1994.

- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; SANTIAGO, G.; CHELLI, R. A.; LEITE, S. A. S. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana de açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 18, p. 449-455, 1994.
- METZER, L.; YARON, B. Influence of sludge organic matter on soil physical properties. **Soil Science**, Baltimore, v. 7, p. 141-163, 1987.
- MELFI, A. J.; MONTES, C. R. Impacto dos biossólidos sobre o solo. In: TSUTIYA, M. T.; COMPARINI, J. B.; ALEM SOBRINHO, P.; HESPANHOL, I.; CARVALHO, de P. de C. T. de; MELFI, A. J.; MELO, W. J. de; MARQUES, M. O. (Ed.). **Biossólidos na agricultura**. São Paulo: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 2001. p. 243-287.
- MIRANDA, T. L. **Uso de águas residuárias em irrigação agrícola**. 1995. 111 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- NGOLE, V.; MPUCHANE, S.; TOTOLLO, O. Survival of faecal coliforms in four different types of sludge-amended soils in Botswana. **European Journal of Soil Biology**, Montrouge, v. 42, p. 208-218, 2006.
- REEVES, D. W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 43, p. 131-167, 1997.
- SAADI, I.; BORISOVER, M.; ARMON, R.; LAOR, Y. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 63, p. 530-539, 2006.
- SANTOS, L.M. **Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto**. 2006. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- SOUSA, J. T. de; LEITE, V. D.; LUNA, J. G. de. Desempenho da cultura de arroz irrigado com esgotos sanitários previamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n.1, p. 107-110, 2001.



UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DE DEMOLIÇÃO RECICLADOS (RCD-R) COMO CORRETIVOS DA ACIDEZ DO SOLO

Paulo Renato Orlandi Lasso¹; José Renato do Guanor^{1,2}; Rodrigo Donizeti Cardoso^{1,3}; Alberto Carlos de Campos Bernardi⁴; Carlos Manoel Pedro Vaz⁵; Caue Ribeiro⁵; Osny Oliveira Santos Bacchi⁶

¹ Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, lasso@cnpdia.embrapa.br;

² Centro Universitário Central Paulista, São Carlos, SP;

³ Universidade Camilo Castelo Branco, Descalvado, SP;

⁴ Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP;

⁵ Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP;

⁶ Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Plano de Ação: PA-3 n^o: 02.07.06.003.00.03

Resumo - Os resíduos de construção civil e demolição (RCD) são graves problemas ambientais, pois representam mais de 50% do resíduo sólido gerado nos médios e grandes centros urbanos. Por outro lado, a acidez do solo é um dos principais fatores capazes de reduzir o potencial produtivo dos solos brasileiros, pois provoca a diminuição da disponibilidade de nutrientes para as plantas. Este estudo teve o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização do RCD-R classe A, como corretivo de acidez do solo, tendo como indicador a produção de matéria seca da alfafa (*Medicago sativa* cv. Crioula). Os resultados obtidos sugerem que o RCD-R cinza (origem de concreto) tem potencial para ser utilizado como corretivo da acidez de solos.

Palavras-chave: resíduo de construção e demolição, RCD, reciclagem de RCD, RCD-R, solo, corretivo de acidez

Introdução

Os resíduos gerados nas atividades de construção civil e demolição (RCD) constituem-se em um problema ambiental, pois representam mais de 50% do resíduo sólido gerado nos médios e grandes centros urbanos (GESTÃO ambiental..., 2005). A maior parte desses resíduos têm uma disposição final inadequada, ocasionando sérios impactos ambientais como degradação das áreas de manancial e proteção permanente, proliferação de agentes transmissores de doenças, assoreamento de rios e córregos, obstrução dos sistemas de drenagem, ocupação de vias e logradouros públicos, e degradação da paisagem urbana. Além disso, caso esse material seja disposto em aterros pode reduzir drasticamente a vida útil dos mesmos (SANTOS, 2007). Entretanto, tais resíduos se bem manejados podem constituir-se em um produto com valor agregado com possibilidade de uso em diversas áreas como na construção civil (blocos) ou uso na pavimentação ou contenção de encostas. Como esse material é constituído basicamente de areia, cimento, cal, gesso e argila (cerâmica), dentre outros, tem similaridade com o solo e possui, em princípio, possibilidade de disposição e incorporação no solo sem danos ou alterações significativas na sua função.

A acidez do solo é um dos principais fatores capazes de reduzir o potencial produtivo dos solos brasileiros, pois promove a liberação de elementos tóxicos para as plantas (Al) e diminui a disponibilidade de nutrientes para as mesmas (LOPES et al., 1991). Segundo Ramos et al. (2006), grande parte dos solos de cerrado apresenta pH-H₂O baixo (< 5,5), alta concentração de Al³⁺ e baixos teores de Ca²⁺ e Mg²⁺, abrangendo a camada superficial (0–20 cm) e subsuperficial (> 20 cm). As conseqüências são os prejuízos causados pelo baixo rendimento produtivo das culturas. Portanto, a correção da acidez do solo (calagem) é uma das práticas que mais contribui para o aumento da eficiência dos adubos e conseqüentemente, da produtividade e da rentabilidade agropecuária (LOPES et al., 1991).

Dessa forma, este estudo teve como objetivo a avaliação da viabilidade da aplicação do RCD-R classe A como corretivo de acidez do solo, tendo como indicador a produção de matéria seca da alfafa.

Material e métodos

O resíduo utilizado foi fornecido pela Usina de Reciclagem da Prohab do município de São Carlos, SP, constituindo-se de um resíduo de construção e demolição reciclado (RCD-R) classe A proveniente de concretos (material cinza). O material coletado foi moído e separado por peneiras em duas frações granulométricas, denominadas de cinza fino-CF (abaixo de 500 μm) e cinza grosso-CG (entre 500 μm e 2 mm), conforme ilustrado na Figura 1.

Os resíduos foram misturados em doses de 0, 10, 20 e 40 %, base de massa (m/m), a um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico ácido e de baixa fertilidade, e acondicionados em vasos de 10 litros, para o cultivo da alfafa (*Medicago sativa* cv. Crioula) em casa de vegetação (Figura 2). Os vasos foram irrigados por lâmina d`água procurando manter a umidade do solo próximo da capacidade de campo. Trinta e cinco dias após a montagem dos vasos foi realizada a primeira amostragem dos solos na camada 5-10 cm para análise química, cujos resultados são apresentados na Tabela 1.

O plantio foi realizado 140 dias após a montagem dos vasos, semeando-se dez sementes por vaso. Nesse momento foi também feita adubação balanceada com P, K e micronutrientes incorporados ao solo. Quando as mudas apresentavam aproximadamente 5 cm de altura, foram selecionadas as cinco melhores mudas de cada vaso para permanecerem, sendo retiradas as demais.

Cem dias após a semeadura foi realizado o primeiro corte quando as plantas apresentavam aproximadamente 10% de florescimento para avaliações da produção de matéria seca (MS). Nesta data foi feita a segunda amostragem dos solos dos vasos para análise química, cujos resultados são apresentados na Tabela 2. Depois disso, foram realizados mais quatro cortes da alfafa sempre quando as plantas apresentavam aproximadamente 10% de florescimento. A altura padronizada para os cortes foi de 5 cm do solo.

O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso em esquema fatorial 2 X 4 + 2, com três repetições. Os tratamentos constaram, portanto, dos dois materiais (CF e CG), com as quatro doses e dois tratamentos adicionais com calagem em dois níveis de saturação de bases, $V\% = 60$ e $V\% = 80$.

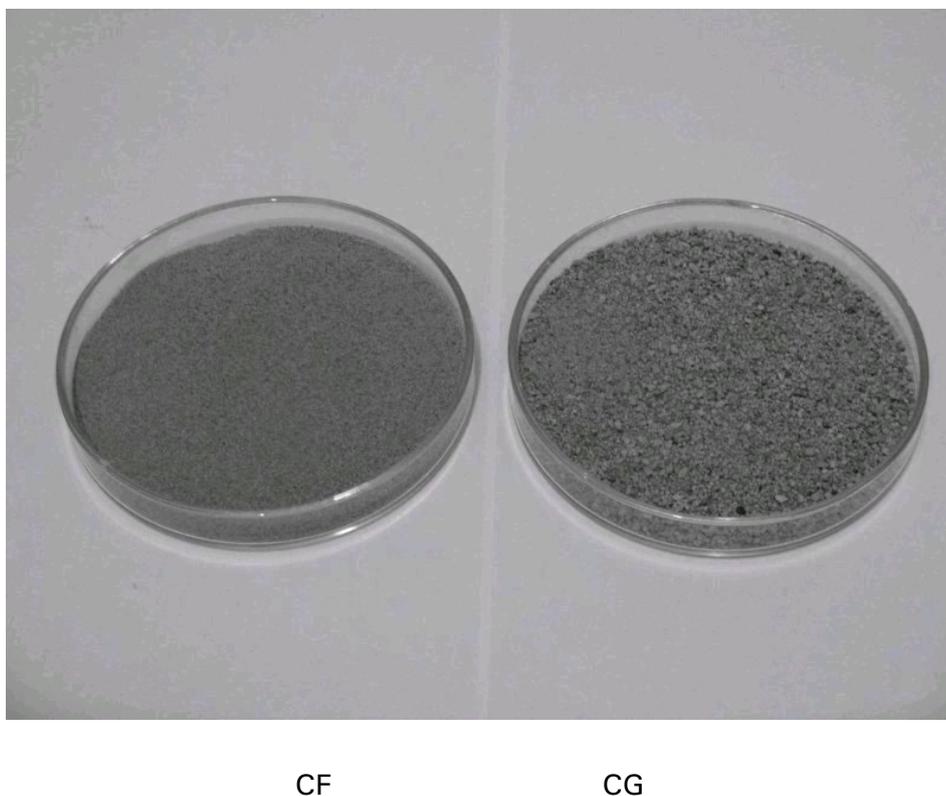


Figura 1 - Materiais CF e CG produzidos pela usina de reciclagem da Prohab.



Figura 2 - Plantio da alfafa em vasos na casa de vegetação com adição dos materiais CF e CG no solo.

Resultados e discussão

A análise química inicial do material CG mostrou um poder de neutralização (PN) de 71,6 %, poder relativo de neutralização total (PRNT) de 44,4 % e porcentagem de CaO + MgO de 39,1 %, enquadrando-o dentro dos padrões exigidos pela legislação brasileira para comercialização de calcários agrícolas (BRASIL, 2004).

Os resultados das análises de pH-CaCl₂, H + Al e CTC dos solos nos 9 tratamentos, referentes às duas amostragens realizadas são listados nas Tabelas 1 e 2 e a Figura 3 apresenta os resultados da produção de matéria seca (MS) de 5 cortes da alfafa em função das doses dos materiais CF e CG.

Comparando-se os resultados da primeira com os da segunda amostragem dos solos, separadas por um intervalo de sete meses, podemos verificar que o pH-CaCl₂ sofreu uma pequena redução no sentido da neutralização para os tratamentos com os materiais CF e CG. Nesta mesma comparação, verifica-se que a concentração de ions H + Al cresceu e a CTC diminuiu no sentido de se aproximar dos valores do solo natural. Isto indica que está ocorrendo um consumo desses corretivos ao longo do tempo.

Tabela 1 - Valores de pH-CaCl₂, concentração de ions H + Al e CTC para os tratamentos utilizados referentes à primeira amostragem na camada 5-10 cm dos solos dos vasos.

Tratamento	pH	H+Al mmolc/dm ³	CTC mmolc/dm ³
Solo natural	4,7	29	40
CF - dose 10%	7,6	7	314
CF - dose 20%	7,9	6	418
CF - dose 40%	8	5	628
CG - dose 10%	7,8	7	362
CG - dose 20%	7,9	6	505
CG - dose 40%	8,1	6	875
V% = 60	5,9	21	53
V% = 80	6,2	18	64

Tabela 2 - Valores de pH-CaCl₂, concentração de íons H+Al e CTC para os tratamentos utilizados referentes à segunda amostragem na camada 5-10 cm dos solos dos vasos.

Tratamento	pH	H+Al mmolc/dm ³	CTC mmolc/dm ³
Solo natural	4,9	37	68
CF - dose 10%	7,3	11	256
CF - dose 20%	7,6	9	302
CF - dose 40%	7,6	7	409
CG - dose 10%	7,4	8	266
CG - dose 20%	7,5	7	318
CG - dose 40%	7,7	8	559
V% = 60	5,8	27	75
V% = 80	6,2	21	76

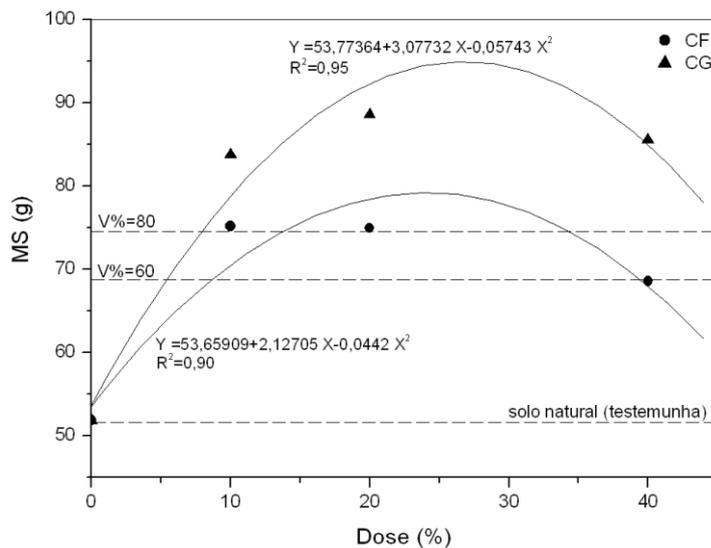


Figura 3 - Resultados do total de produção de matéria seca (por vaso) de 5 cortes da alfafa em função das doses dos materiais CG e CF.

Tomando por base os resultados da segunda amostragem dos solos verifica-se que em todos os tratamentos com os materiais CF e CG, obteve-se a neutralização do pH do solo que, originalmente, era ácido (pH = 4,9), passando a ligeiramente alcalino, situando-se na faixa de 7,3 a 7,7 de acordo com a dose aplicada.

Considerando ainda os resultados da segunda amostragem dos solos, observa-se que a concentração de íons H+Al, que era de 37 mmolc/dm³ para o solo natural, sofreu uma significativa queda para todos os tratamentos com os materiais CF e CG, ficando na faixa de 7 a 11 mmolc/dm³.

A CTC do solo natural que era de 68 mmolc/dm³ sofreu um significativo aumento de modo crescente com as doses de RCD-R aplicadas. Considerando as mesmas doses, as CTCs dos tratamentos com o material CG atingiram valores superiores aos obtidos com o material CF, sendo 4, 5 e 37% maiores que estes, para as doses 10, 20 e 40%, respectivamente.

O desempenho dos materiais CF e CG em neutralizar pH, reduzir H+Al e elevar CTC foi superior ao da calagem convencional nos dois níveis de saturação por bases V% = 60 e 80 para todas as doses utilizadas.

Os efeitos observados de elevação do pH e da CTC do solo com a aplicação de RCD-R estão coerentes com o descrito por Ramalho e Pires (2009) que também observaram estes mesmos efeitos em um estudo de caracterização química de RCD-R e de compostos obtidos adicionando-o ao solo em diversas doses.

Com relação aos resultados de produção de matéria seca (MS) da alfafa apresentados na Figura 3, verificamos que, para todas as doses dos dois materiais (CF e CG), a MS foi superior a do solo natural, chegando a ser 71% maior que esta para o tratamento com 20% do material CG. As MS de todas as doses do material CG também foram superiores à MS do tratamento com calagem convencional no nível $V\% = 80$, chegando a ser 19% maior que esta para o tratamento com 20% do material CG.

Em todos os tratamentos, os desempenhos em MS do material CG foram superiores aos do CF, sendo 11, 18 e 25% maiores que estes, para as doses 10, 20 e 40%, respectivamente. Este fato está coerente com os resultados obtidos para CTC do solo desses tratamentos.

O fato do desempenho do material CG ter sido superior ao do material CF é muito interessante por dois motivos: primeiro que o CG é mais barato que o CF, pois foi obtido por peneiramento direto do material produzido pela usina de reciclagem, enquanto que a obtenção do material CF requereu uma moagem adicional, consumindo mais tempo e energia. Em segundo lugar, como o material CG possui granulometria mais grossa, terá menor reatividade no solo, tendo portanto, maior tempo de permanência.

Para a dose de 40%, tanto de CF como de CG, observamos um declínio da MS, provavelmente relacionado ao pH mais alto neste caso.

A regressão quadrática aplicada aos gráficos da Figura 3 sugere que existe uma dose ótima (MS máxima) que, no caso do material CG seria a dose de 26% o que resultaria numa MS máxima de 95g por vaso.

Conclusões

Os resultados da análise química dos solos mostraram que os materiais CF e CG, nas doses utilizadas, são eficientes em neutralizar a acidez, elevar a CTC e reduzir a concentração dos íons H^+ e Al do solo.

Os resultados da produção de matéria seca de 5 cortes da alfafa mostraram que a produtividade das plantas é superior com a adição dos materiais CF e CG em todas as doses utilizadas em relação à produtividade com o solo natural. No caso do material CG, o desempenho é melhor que o do tratamento com calagem convencional ($V\% = 80$). Em termos de MS, o desempenho do material CG é superior ao do material CF.

Estes resultados sugerem que o RCD-R cinza (origem de concreto), em especial o material CG, tem potencial para ser utilizado como corretivo da acidez de solos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Usina de Reciclagem da Prohab, São Carlos, pelo fornecimento do material RCD-R classe A utilizado neste estudo e à Embrapa (02.07.06.003.00), CNPq (484575/2007-4 e 301057/2009-5) e CENA/USP pelos apoios financeiros e de pessoal.

Referências

- BRASIL. Secretaria de Apoio Rural e Cooperativismo - SARC. Instrução Normativa nº 4 de 2 de agosto de 2004. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 5 ago. 2004.
- GESTÃO ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do SindusCon-SP. São Paulo: Obra limpa: I&T: SindusCon-SP, 2005. p. 48.
- LOPES, A. S.; SILVA, M. de C.; GUILHERME, L. R. G. **Acidez do solo e calagem**. 3. ed. São Paulo: ANDA, 1991. 22 p. (Boletim Técnico).
- RAMALHO, A. M.; PIRES, A. M. M. Viabilidade do uso agrícola de resíduo da construção civil e da indústria cerâmica: atributos químicos. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CIIC, 3., 2009, Campinas. **Anais...** Campinas: IAC, 2009.

RAMOS, L. A.; NOLLA, A.; KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; CAMARGO, M. S. Reatividade de corretivos de acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 5, p. 849-857, 2006.

SANTOS, E. C. G. **Aplicação de resíduos de construção e demolição reciclados (RCD-R) em estruturas de solo reforçado**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.



UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CONSTRUÇÃO E DE DEMOLIÇÃO RECICLADOS (RCD-R) COMO CONDICIONADORES DE SOLO

Paulo Renato Orlandi Lasso¹; José Renato do Guanor^{1,2}; Rodrigo Donizeti Cardoso^{1,3}; Alberto Carlos de Campos Bernardi⁴; Carlos Manoel Pedro Vaz⁵; Caue Ribeiro⁵; Osny Oliveira Santos Bacchi⁶

¹ Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, lasso@cnpdia.embrapa.br;

² Centro Universitário Central Paulista, São Carlos, SP;

³ Universidade Camilo Castelo Branco, Descalvado, SP;

⁴ Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP;

⁵ Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP;

⁶ Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Plano de Ação: PA-3 n^o: 02.07.06.003.00.03

Resumo - Os resíduos de construção civil e demolição (RCD) são graves problemas ambientais, pois representam mais de 50% do resíduo sólido gerado nos médios e grandes centros urbanos. Por outro lado, solos arenosos são encontrados em quase todo o território nacional e apresentam baixa capacidade de retenção de água e grandes perdas de nutrientes por percolação que proporcionam baixas produtividades agrícolas. Este estudo teve o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização do RCD-R classe A de origem cerâmica (chamote) como condicionador para melhoria da capacidade de retenção de água do solo. Os resultados obtidos sugerem que este RCD-R tem potencial para ser utilizado como condicionador de solos.

Palavras-chave: resíduo de construção e demolição reciclados, RCD-R, reciclagem, chamote, capacidade de retenção de água, condicionador de solo

Introdução

Os resíduos de construção civil e de demolição (RCD) são graves problemas ambientais, pois representam mais de 50% do resíduo sólido gerado nos médios e grandes centros urbanos (GESTÃO ambiental..., 2005), sendo que a maior parte deste resíduo acaba tendo uma disposição final irregular, ocasionando sérios impactos ambientais como degradação das áreas de manancial e proteção permanente, proliferação de agentes transmissores de doenças, assoreamento de rios e córregos, obstrução dos sistemas de drenagem, ocupação de vias e logradouros públicos, e degradação da paisagem urbana. Além disso, caso esse material seja disposto em aterros pode reduzir drasticamente a vida útil dos mesmos (SANTOS, 2007).

Por outro lado, solos arenosos são encontrados em quase todo o território nacional e apresentam algumas características desfavoráveis como a baixa capacidade de retenção de água e grandes perdas de nutrientes por percolação que proporcionam baixas produtividades agrícolas dessas áreas (SIVAPALAN, 2006), principalmente em regiões com ocorrência de chuvas irregulares ou sem acesso ao manejo de irrigação (PRADO, 1998).

Este estudo teve como objetivo a avaliação da viabilidade da aplicação do RCD-R de origem cerâmica (chamote) como condicionador para melhoria da capacidade de retenção de água do solo.

Material e métodos

O resíduo utilizado foi proveniente de materiais cerâmicos (telhas e tijolos - material vermelho ou chamote), produzido pela usina de reciclagem da Prohab no município de São Carlos - SP. Foram realizados dois experimentos:

Experimento 1 - O chamote foi moído e peneirado em malha de 2mm. Foi avaliada a capacidade de retenção de água de um Neossolo Quartzarênico órtico (areia: 86%, silte: 6%, argila: 8%) com adição desse chamote nas doses 0% (testemunha), 10, 20, 30 e 100% base de massa (m/m) além de um tratamento adicional com um Nitossolo Vermelho eutroférico (areia: 18%, silte: 16%, argila: 66%) sem adição do RCD-R. Foram utilizados anéis volumétricos de aço com 5cm de diâmetro e 5cm de altura os quais foram preenchidos com os solos, em cada uma das doses mencionadas, em triplicata (Figura 1). Os solos dos anéis foram saturados com água destilada por 48 horas, pesados e colocados para secar em estufa à 40°C. A partir da saturação, a umidade dos solos e misturas foi medida diariamente a fim de levantar as curvas de umidade em função do tempo de secagem do Neossolo Quartzarênico órtico (solo arenoso), suas misturas com as várias doses de chamote e do Nitossolo Vermelho eutroférico (solo argiloso).



Figura 1 - Montagem experimental utilizada com os anéis volumétricos preenchidos com os solos e misturas com o chamote.

Experimento 2 – O chamote produzido pela usina de reciclagem foi moído e separado por peneiras em duas frações granulométricas, denominadas de vermelho fino-VF (abaixo de 500 μm) e vermelho grosso-VG (entre 500 μm e 2 mm), conforme ilustrado na Figura 2. Utilizou-se um latossolo vermelho-amarelo textura média (areia: 64%, silte: 5%, argila: 31%) para o cultivo da alfafa (*Medicago sativa* cv. Crioula) em vasos, e em casa de vegetação (Figura 3). O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso em esquema fatorial 2 X 4 X 2, com três repetições. Os tratamentos constaram dos dois materiais (VF e VG), com quatro doses de cada material: 0, 10, 20 e 40% base de massa (m/m), e duas freqüências de irrigação: diária, mantendo a umidade do solo próximo da capacidade de campo (sem stress hídrico) e a cada dois dias com a mesma lâmina de água (com stress hídrico), sendo que esta última foi realizada apenas com a dose de 20%.

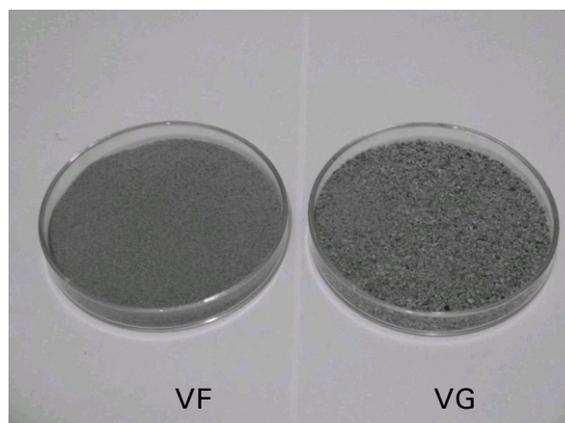


Figura 2 - Materiais VF e VG produzidos pela usina de reciclagem da Prohab.



Figura 3 - Plantio da alfafa em vasos na casa de vegetação com os materiais VF e VG.

No início do experimento as plantas receberam adubação balanceada com P, K e micronutrientes. Foram realizados cinco cortes, sendo que cada um ocorreu sempre que as plantas apresentavam aproximadamente 10% de florescimento para avaliações da produção de matéria seca (MS).

Resultados e discussão

Os resultados do experimento 1 são apresentados na forma de curvas de umidade em função do tempo de secagem dos solos dos anéis, mostradas na Figura 4.

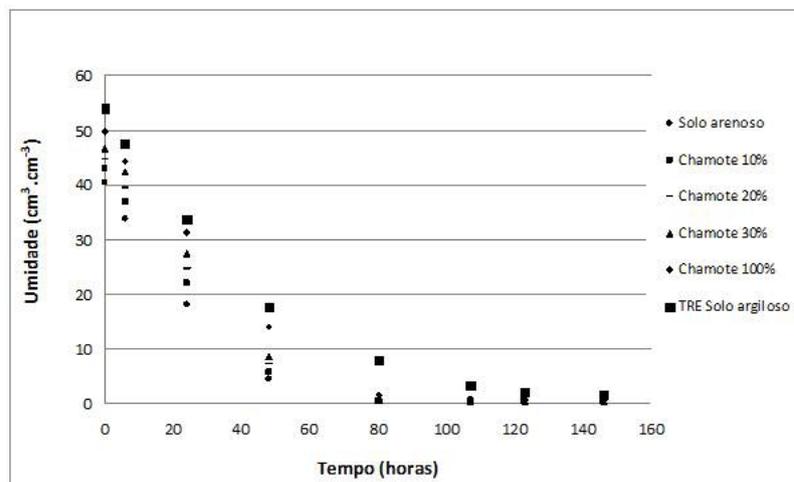


Figura 4 - Curvas de umidade em função do tempo de secagem para o Neossolo Quartzarênico órtico (solo arenoso), suas misturas com as várias doses de chamote moído e do Nitossolo Vermelho eutroférico (solo argiloso).

Estes resultados mostraram que a adição de RCD-R vermelho (chamote) contribuiu significativamente para o aumento da capacidade de retenção de água do Neossolo Quartzarênico órtico (solo arenoso), de modo crescente com as doses aplicadas quando comparados ao tratamento testemunha. No entanto, a capacidade de retenção de água do tratamento 100% foi inferior à do Nitossolo Vermelho eutroférico (solo argiloso).

A Figura 5 mostra os resultados do experimento 2 por meio de um gráfico da MS de cinco cortes da alfafa em função das doses dos materiais VF e VG aplicadas, para os tratamentos com irrigação diária (sem stress hídrico).

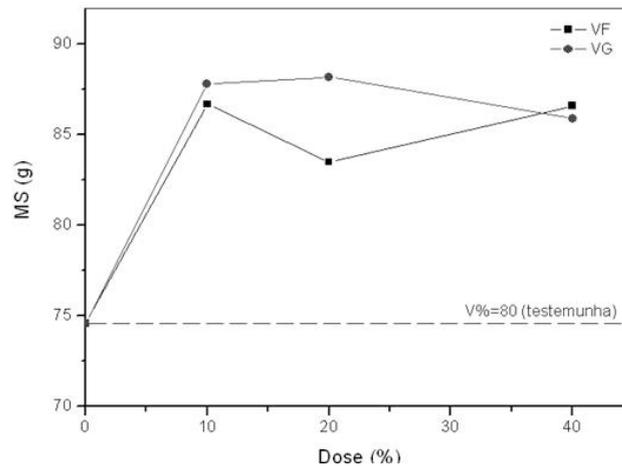


Figura 5 - Resultados do total da MS (por vaso) de cinco cortes de alfafa em função das doses dos materiais VF e VG, para a freqüência de irrigação diária (sem stress hídrico).

A Figura 6 mostra o resultado da MS de cinco cortes de alfafa para a dose de 20% dos materiais VF e VG, para a freqüência de irrigação a cada dois dias (com stress hídrico).

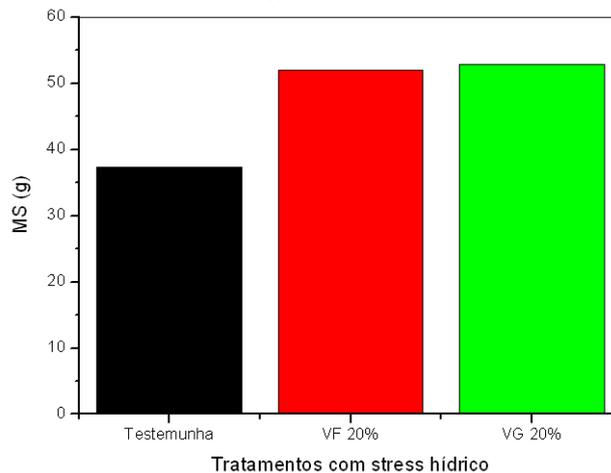


Figura 6 - Resultados do total da MS (por vaso) de cinco cortes de alfafa para a dose de 20% dos materiais VF e VG para a freqüência de irrigação a cada dois dias (com stress hídrico).

Os resultados da MS dos cinco cortes da alfafa para os tratamentos com irrigação diária (sem stress hídrico) mostraram que a dose de 10% já foi suficiente para dar um ganho da ordem de 18% na MS da alfafa, saindo do valor de 74,5g e indo para o patamar de 88g. Talvez doses inferiores a 10% já apresentem ganhos dessa ordem, mas isso ainda precisa ser investigado. Observamos que doses maiores não trouxeram ganhos adicionais, mas mantiveram aproximadamente o mesmo patamar de MS, tanto para o material VF como para o material VG, com uma pequena vantagem para este último. Isto parece contradizer os resultados do Experimento 1 onde tínhamos observado que doses crescentes de chamote, na faixa de zero a 100%, se refletiam em aumentos crescentes da capacidade de retenção de água do solo. Entretanto, como neste caso a umidade do solo era mantida próxima da capacidade de campo com irrigações diárias, o efeito de doses maiores do chamote não foi perceptível.

Os resultados da MS para os tratamentos com irrigação a cada dois dias (com stress hídrico) mostraram que os dois materiais (VF e VG) proporcionaram um ganho da ordem de 41% elevando a MS do valor de 37,5g para o patamar de 53g. Observamos que este ganho percentual é maior que o dobro dos 18% do caso sem stress hídrico o que mostra que o efeito deste condicionador é mais evidente na situação de stress, como era esperado. Por outro lado, embora o ganho percentual de MS proporcionado pelo chamote seja maior na situação de

stress hídrico, o patamar de valores absolutos de MS alcançados sem stress hídrico é muito superior aos valores de MS na situação de stress. Este fato deve-se a grande sensibilidade que a alfafa tem ao stress hídrico. De acordo com Rassini (2001), a alfafa é uma forrageira que precisa de elevadas quantidades de água mesmo se comparada com espécies C4 como milho e sorgo, tendo necessidades hídricas entre 800 e 1600 mm por período de crescimento. Ainda segundo Rassini (2001), são necessários de 600 a 900 kg de água.kg⁻¹ de matéria seca de forragem produzida.

Tanto na situação de stress hídrico como na sua ausência, observa-se que o material VG tem o desempenho um pouco superior ao do VF. Isto deve-se ao fato que a distribuição de tamanho de poros do material VG privilegia poros intra-agregados (microporos) por ter agregados maiores, enquanto que esta mesma distribuição para o material VF privilegia poros inter-agregados (macroporos) por ter agregados menores. Segundo Amaro Filho et al. (2008), a retenção de água no solo é realizada, principalmente, pelos microporos o que explica o melhor desempenho do material VG em relação ao VF. Isto é muito interessante porque o material VG é mais barato que o VF, pois foi obtido por peneiramento direto do material produzido pela usina de reciclagem, enquanto que a obtenção do material VF requereu moagem e peneiramento adicionais, consumindo mais tempo e energia.

Conclusões

Os resultados do experimento 1 mostraram que os materiais VF e VG contribuem significativamente para o aumento da capacidade de retenção de água de solos arenosos.

Os resultados do experimento 2 mostraram que a utilização dos materiais VF e VG como condicionadores de solo para plantio de alfafa contribui para uma significativa elevação da MS, tanto na situação de stress como na ausência de stress hídrico, por elevar a capacidade de retenção de água tornando-a disponível em maior quantidade para as plantas.

Estes resultados sugerem que o RCD-R vermelho origem cerâmica (chamote), em especial o material VG, tem potencial para ser utilizado como condicionador de solos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Usina de Reciclagem da Prohab, São Carlos, pelo fornecimento do material RCD-R classe A utilizado neste estudo e à Embrapa (02.07.06.003.00), CNPq (484575/2007-4 e 301057/2009-5) e CENA/USP pelos apoios financeiros e de pessoal.

Referências

- AMARO FILHO, J.; ASSIS JÚNIOR, R. N.; MOTA, J. C. A. **Física do solo: conceitos e aplicações**. Fortaleza: Universitária, 2008. 290 p.
- GESTÃO ambiental de resíduos da construção civil: a experiência do SindusCon-SP. São Paulo: Obra limpa: I&T: SindusCon-SP, 2005. 48 p.
- PRADO, H. **Solos tropicais-potencialidades, limitações, manejo e capacidade de uso**. [S. l.]: FUNDEPUNESP, 1998. 231 p.
- RASSINI, J. B. Manejo de Água de Irrigação para Alfafa (*Medicago sativa* L.). **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 1681-1688, 2001.
- SANTOS, E. C. G. **Aplicação de resíduos de construção e demolição reciclados (RCD-R) em estruturas de solo reforçado**. 2007. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- SIVAPALAN, S. Benefits of treating a sandy soil with a crosslinked-type polyacrylamide. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v. 46, n. 4, p. 579-584, 2006.



APRIMORAMENTO DO SISTEMA PORTÁTIL DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER PARA ANÁLISE DE SOLOS E RESÍDUOS.

Renan Arnon Romano^(1,2); Débora Milori⁽¹⁾; Cleber Hilário dos Santos^(1,3); Aline Segnini⁽¹⁾; Ladislau Martin-Neto⁽¹⁾

⁽¹⁾ Embrapa Instrumentação Agropecuária. ⁽²⁾ Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos. ⁽³⁾ Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos.

E-mail: renan.romano@gmail.com

Plano de Ação: PA2 n°: 02.07.06.003.00.02

Resumo - Será apresentado neste trabalho o aprimoramento do sensor portátil de análise de solos e resíduos, que faz uso de espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL). Este sinal de emissão é proporcional ao grau de humificação do solo, sendo este um parâmetro importante em pesquisas agrícolas e ambientais. O sistema de FIL portátil demandava a preparação das amostras em pastilhas de solo, o que representa uma limitação para um equipamento com potencial de aplicação em condições de campo. Modificações foram realizadas no sistema de coleta de sinal visando a análise de amostras de solo em pó. Para avaliar o desempenho do equipamento após este aprimoramento, foram medidas amostras de solo em pó e pastilhado. O coeficiente de correlação das medidas realizadas com os dois tipos de preparo de amostra foi alto, em torno de 93% ($P < 0,0001$). Sendo assim, o aprimoramento do sistema viabiliza sua aplicação em condições de campo reduzindo o tempo de obtenção dos resultados.

Palavras-chave: fluorescência induzida por laser, portátil, matéria orgânica do solo, resíduo e solos.

Introdução

A quantidade e natureza dos componentes orgânicos do solo são resultantes de vários fatores, como por exemplo: as propriedades do solo, o clima e o tipo de manejo, a origem dos resíduos vegetais e animais, entre outros.

A matéria orgânica do solo (MOS) consiste de uma mistura de produtos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química, biológica, e da atividade sintética dos microrganismos. A matéria orgânica (MO) inclui todos os constituintes orgânicos do solo, inclusive tecidos de plantas e animais não decompostos, seus produtos de decomposição parcial e a biomassa do solo (STEVENSON, 1994; SCHNITZER, 1982).

A MOS é, portanto, o componente-chave de qualquer ecossistema terrestre, e qualquer variação na abundância e composição desta perfaz importantes efeitos na dinâmica que ocorre entre os sistemas de armazenamento de carbono. Na busca de melhores condições para o cultivo do solo, a reposição da MO é um passo de extrema importância (SANTOS, 2008).

O equipamento portátil para análise da MOS e resíduos (Figura 1), faz uso de espectroscopia de fluorescência induzida por laser. É constituído por um laser de diodo emitindo em 405 nm com potencia máxima de 50 mW, acoplado a um cabo óptico composto por seis fibras ópticas que excitam a amostra e uma fibra óptica central que coleta o sinal de fluorescência do solo. A fluorescência e a reflectância da amostra são conduzidas até um miniespectrômetro de alta sensibilidade. Antes de atingir o miniespectrômetro, o sinal é filtrado para atenuar o sinal de reflectância.

A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtêm-se o espectro de emissão que será enviado para um computador. Este fará o controle, a aquisição e o tratamento dos dados por meio de um software de aquisição de dados. Mede-se então a área abaixo da curva dos espectros, que é proporcional ao grau de humificação da MOS do solo.

A espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) aplicada a solos é uma nova metodologia, que tem se mostrado eficiente na análise da MOS, composição química de resíduos presentes neste, fornecendo resultados sem o processo de fracionamento químico, permitindo a análise da MOS próxima das condições naturais. (MILORI et al., 2006).

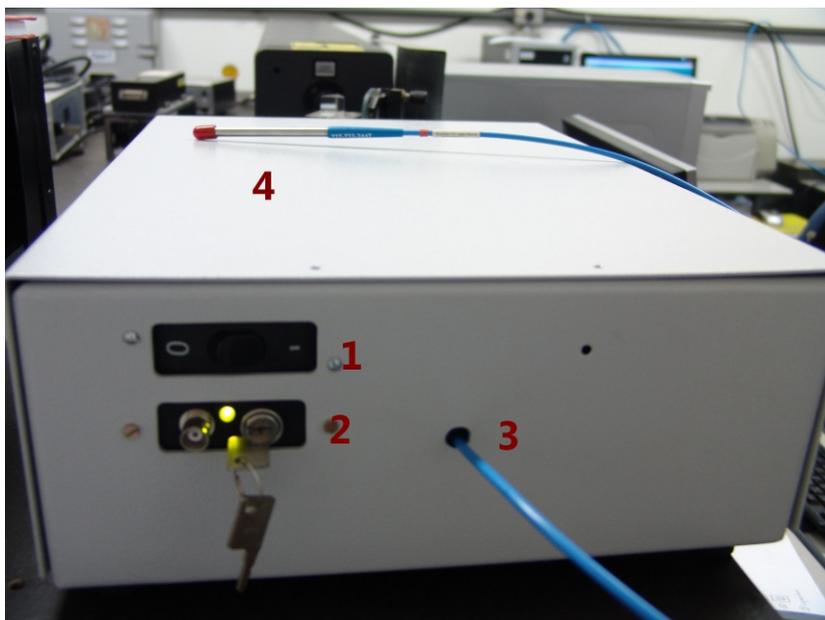


Figura 1 – Sistema de FIL portátil com excitação em 405 nm (direita): 1 – chave de energia laser; 2 – caixa de controle laser; 3 – saída para o cabo óptico; 4 – ponta emissora/coletora do cabo óptico.

O solo em estudo é proveniente da Amazônia brasileira e áreas de deserto, dos Andes e Amazônia peruana.

O objetivo deste trabalho foi aprimorar e otimizar o equipamento portátil para a análise de matéria orgânica de solos, que faz uso de espectroscopia de fluorescência induzida por laser, visando diminuir o tempo de preparo de amostras de solo, e atribuir ao sistema características de portabilidade almejadas para futuras aplicações em campo como sensor voltado para agricultura de precisão.

Materiais e métodos

Amostra de solo: as amostras de solos são provenientes de regiões do Sul do Peru em diferentes altitudes, profundidades e manejos. Englobam-se áreas de vales, em regiões ao nível do mar e altitudes maiores (2000 m), áreas da Amazônia Peruana, com mata nativa e cultivada com café sombreado e áreas dos Andes (3900 m de altitude), com rotação de culturas e turfas. As amostras de solo foram coletadas em diferentes profundidades (0-2.5, 2.5-5, 10-20, 20-30 e 30-50 cm). Todas foram secas ao ar, moídas e peneiradas em malha de 250 μm (SEGNINI et al., [2010]).

As pastilhas foram produzidas através de um molde de aço (1cm de diâmetro e 2mm de espessura) e aplicação de pressão de 4 toneladas. Para cada amostra de solo foram preparadas duas pastilhas.

As medidas com o FIL portátil utilizaram as seguintes condições: intervalo de varredura entre 475 e 800 nm, tempo de integração de 400 ms, boxcar 3 e três médias para cada medida. As amostras em pastilhas foram medidas em ambos os lados, resultando em quatro espectros representado cada amostra. As amostras de solo em pó foram medidas em triplicata.

Para cada amostra de solo nos diferentes preparos, foi calculado o valor médio da área sob cada curva de emissão da região compreendida entre 475 a 800 nm.

Resultados e discussão

Um espectro típico de emissão obtido pelo sistema de fluorescência induzida por laser portátil está representado na Figura 2.

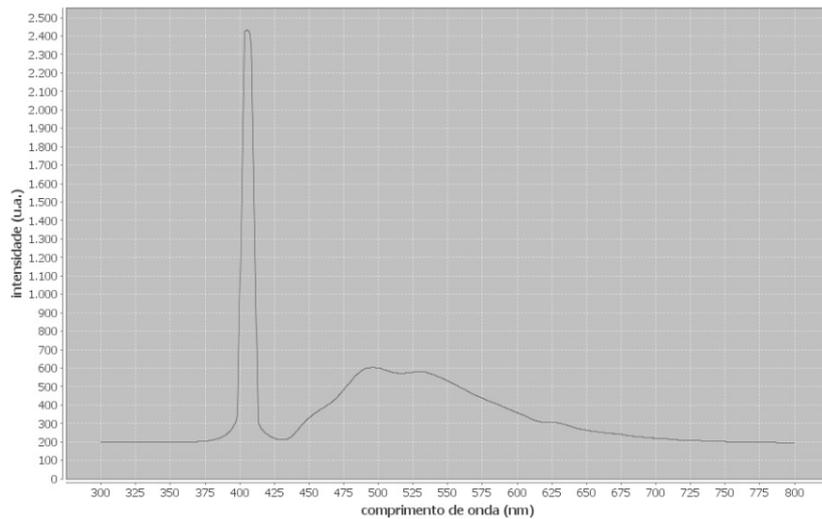


Figura 2 - Espectro de emissão de MO de solo pantanoso estudado.

A curva de correlação para as medidas realizadas com os dois tipos de preparo de amostra está mostrada na Figura 3. O comportamento foi linear e o coeficiente de correlação em torno de 93% ($P < 0,0001$).

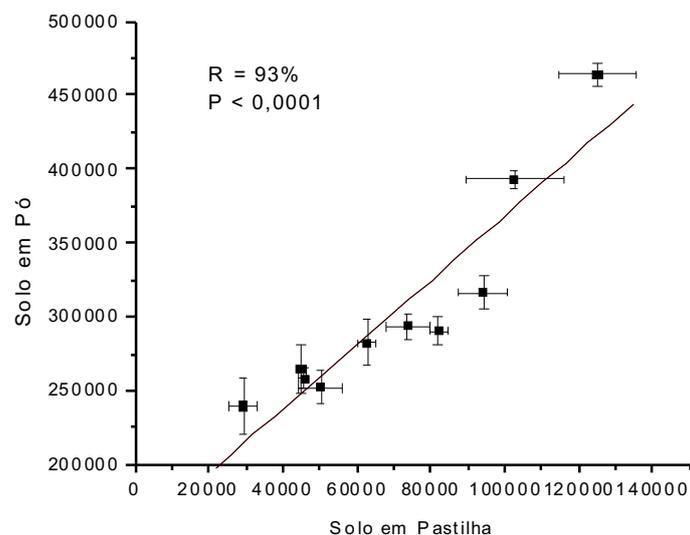


Figura 3 – Correlação entre as áreas obtidas entre solo em pó e solo pastilhado, utilizando a espectroscopia de FIL portátil.

Os primeiros resultados obtidos mostraram que o aprimoramento do sistema foi bem sucedido e aumentou a potencialidade do protótipo para a aplicação em condições de campo.

Conclusões

Tendo em vista a boa correlação entre os dois preparos de amostras, conclui-se que a análise direta de solos em pó atinge as expectativas, diminuindo assim o tempo de preparo das amostras, e incrementando mais características de portabilidade ao equipamento de espectroscopia de FIL.

Agradecimentos

CNPq, Centro Internacional de La Papa (CIP), EMBRAPA, IFSC/USP

Referências

- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 1, p. 57-63, 2006
- SANTOS, C. H. **Análises espectroscópicas da matéria orgânica de solos sob aplicação de águas residuárias**. 2008. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: **METHODS of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: ASA-SSSA, 1982. (Agronomy monograph, 9). p. 582-594.
- SEGNINI, A.; POSADAS, A.; QUIROZ, R.; MILORI, D. M. B. P.; VAZ, C. M. P.; MARTIN-NETO, L. Soil carbon stocks and stability across southern Peru. **Journal of Soil and Water Conservation**. Ankeny, [2010]. no prelo.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. New York: Wiley Interscience, 1994. 443 p.



MONITORAMENTO TECNOLÓGICO MUNDIAL EM RESÍDUOS AGRÍCOLAS, AGROINDUSTRIAIS E URBANOS COM USO DE BASE DE PATENTES E SOFTWARE BIBLIOMÉTRICO

Sandra Protter Gouvêa

Embrapa Instrumentação Agropecuária, sandra@cnpdia.embrapa.br
Plano de Ação: PA 1 n°: 02.07.06.003.00.01

Resumo - Tecnologias de aproveitamento de resíduos podem ser monitoradas mundialmente via pedidos de patente. Aliado a ferramentas como bases de patentes e softwares bibliométricos, o emprego de resíduos foi enfoque do presente trabalho. A proteção de produtos e processos que utilizam resíduos está em crescimento no mundo, é liderada por países populosos e industrializados ou sem espaço suficiente para descarte, e os setores tecnológicos mais empregados incluem a produção de fertilizantes e o tratamento de águas residuárias, esgotos, lamas e lodos. A combinação das 2 ferramentas permitiu a análise de um grande número de documentos no entendimento do conhecimento e proteção tecnológica em reuso e reciclagem de resíduos.

Palavras-chave: propriedade industrial, documento de patente, estratégia de busca

Introdução

Pelo monitoramento tecnológico de pedidos de patente mundiais é possível ter um mapeamento da fronteira do conhecimento de áreas tecnológicas com estratégica proteção patentária. Ferramentas como bases de patentes mundiais e softwares bibliométricos são usadas na recuperação e tratamento de um grande volume de documentos ao mesmo tempo, o que torna eficiente a composição do estado da técnica de projetos de pesquisa, desenvolvimento e inovação, ou mesmo a seleção de documentos em busca de anterioridade para patenteamento de novos resultados. Entre as variadas vantagens da prática de monitoramento tecnológico em bases de patentes estão: evitar pesquisas e esforços de mão de obra e recursos em duplicata; determinar a patenteabilidade de produtos e processos resultantes de projetos científicos; evitar a contrafação dos direitos patentários de terceiros; explorar tecnologias de pedidos de patentes já em domínio público; aprender com as atividades inovadoras e direções futuras de competidores; melhorar o planejamento negocial como licenciamento e aquisição de tecnologias, e parcerias tecnológicas; identificar tendências chave em setores tecnológicos específicos e de interesse público, para provimento de base em políticas de planejamento (WIPO, 2009). O presente trabalho exemplifica o uso de base de patente mundial na recuperação de pedidos de patente de tecnologias relativas a resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos, e o tratamento dos documentos obtidos em software bibliométrico com o intuito de caracterizar os esforços mundiais em proteção deste tipo de conhecimento.

Materiais e métodos

A base de patentes Derwent Innovations Index (DII) foi selecionada pela cobertura mundial de publicações de pedidos de patentes em sua coleção. A estratégia de busca foi construída de forma ampla, com uso do campo tópicos. As palavras-chave selecionadas foram transformadas em radicais associados a *wildcards* com o objetivo de recuperar variantes destas palavras com significado próximo. Foram usados também os operadores *and* para recuperar resumos com ambas as palavras entre este operador, e *or* para a recuperação de um ou outro termo entre este último. A estratégia usada foi a seguinte: $ts = (residu * or waste) and ts = (recycl * or reus *) and ts = (agricultur * or agroindustr * or urban)$. O intervalo de tempo do levantamento foi de 1967 a 2010. Os documentos recuperados na busca foram exportados

em arquivo txt, contendo todos os campos oferecidos pela base DII. Com o software bibliométrico Vantage Point (VP), versão 5.0 10506 (Search Technology, Inc.), os documentos reunidos em arquivo txt foram analisados de forma a avaliar campos principais de informação do documento de patente, como o ano e país de depósito, nome dos depositantes, setores tecnológicos representados pela classificação internacional de patentes – CIP (GONTOW et al., 2005), e palavras-chave presentes no resumo. As planilhas produzidas no Vantage Point foram transferidas ao Excel para a representação gráfica.

Resultados e discussão

A estratégia de busca na base DII resultou na recuperação de 1253 documentos. Com o software VP, foi feita a produção de listas por ordenamento de maior nº de documentos por campo de informação. A Figura 1 tem reunidos os 10 países com maior nº de pedidos na presente busca. O Brasil ocupa o 10º lugar nesta lista, liderada pelo Japão, Estados Unidos e China (países altamente populosos, industrializados ou com pouco espaço disponível para descarte de resíduos).

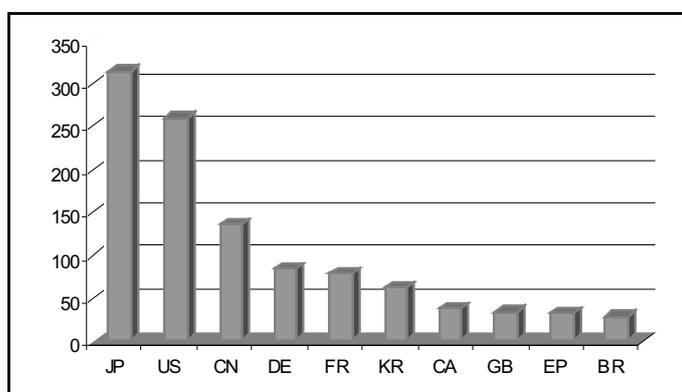


Figura 1 – Dez países com maior nº de pedidos de patente em resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos na busca realizada.

Há tendência de crescimento em proteção de tecnologias relativas ao uso de resíduos (Figura 2), como demonstrado pelos documentos obtidos na busca quanto ao ano do depósito dos pedidos. Embora com baixo número de pedidos, esta tendência também é observada no Brasil (Figura 3).

Os dez depositantes com maior nº de pedidos de patentes na busca (Figura 4) têm relativamente poucas tecnologias protegidas, se em comparação ao nº total de documentos; estes depositantes são responsáveis por 5 a 8 depósitos no período de estudo, exceto a empresa que é primeira no ranking, Mascoma Corp., com 14 pedidos de proteção nos países Estados Unidos, Canadá e Coréia do Sul.

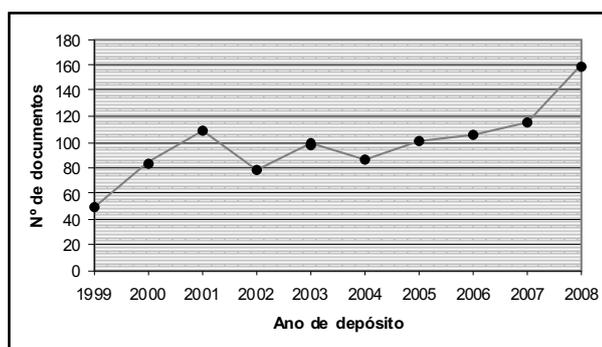


Figura 2 – Nº de documentos por ano de depósito dos pedidos mundiais de patente em resíduos na busca realizada.

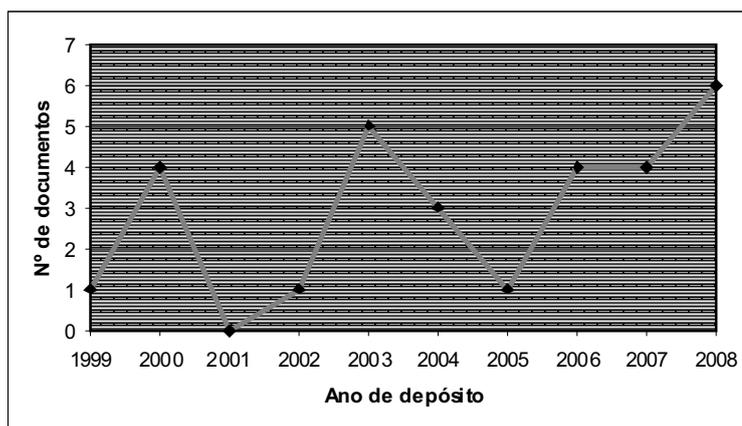


Figura 3 – Nº de documentos por ano de depósito dos pedidos de patente em resíduos no Brasil na busca realizada.

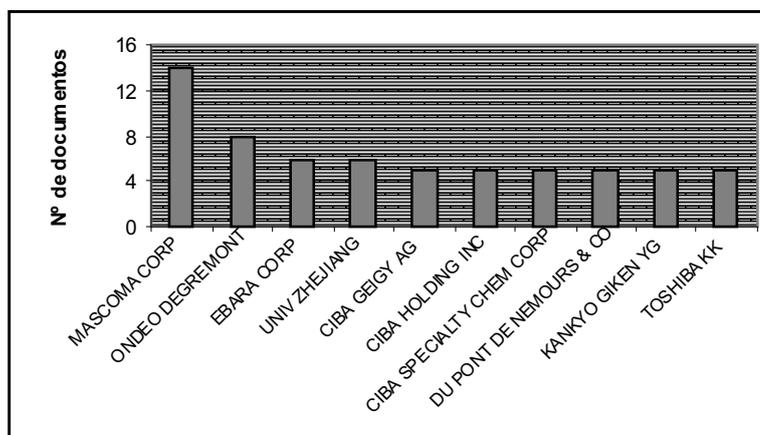


Figura 4 - Depositantes com maior nº de pedidos de patente em resíduos na busca realizada.

As dez classificações internacionais de patentes mais empregadas entre os documentos recuperados são apresentadas na Figura 5. A descrição destas classificações (Tabela 1) representa os setores tecnológicos mais empregados no desenvolvimento de produtos e processos relativos ao uso de resíduos. Entre os setores mais representados, estão aqueles dedicados a transformação de lixo sólido e outras operações de eliminação de resíduos sólidos, produção de compostos orgânicos e fertilizantes com refugos domésticos e a partir de excrementos, além de etapas industriais de produção de compostos, tratamento de águas residuárias, esgotos, lamas e lodos.

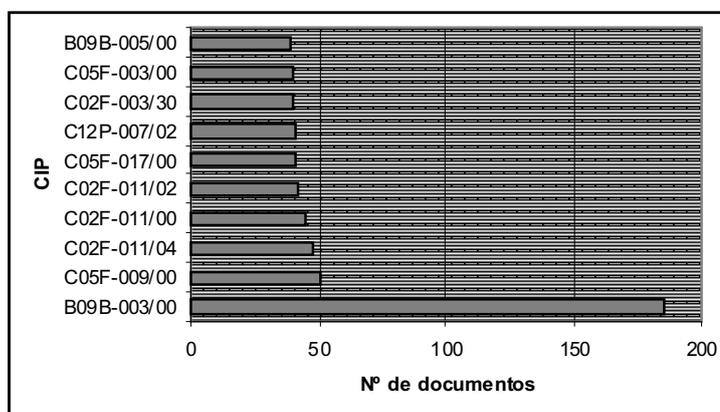


Figura 5 – Dez Classificações Internacionais de Patentes (CIP) mais usadas nos pedidos de patentes em resíduos na busca realizada.

Tabela 1- Caracterização de setores tecnológicos mais recorrentes entre os pedidos de patentes, via descrição da Classificação Internacional de Patentes.

CIP	Setor tecnológico
B09B-003/00	Destruição/transf. de lixo sólido em algoútil/inofensivo
C05F-009/00	Fertilizantes feitos c. refugos domésticos/de cidades
C02F-011/04	Tratam. anaeróbico de lamas/lodos e produção de metano
C02F-011/00	Tratamento de lamas e lodos; Seus dispositivos
C02F-011/02	Tratamento biológico de lamas e Lodos
C05F-017/00	Prep. de fertilizantes; etapa de prep. industrial do composto
C12P-007/02	Prep. de compostos orgânicos c. oxigênio e grupo hidroxila
C02F-003/30	Trat. biológico de água, águas resid., esgotos;processos aerób. e anaerób.
C05F-003/00	Fertilizantes feitos de excremento humano ou de animais
B09B-005/00	Outras operações de eliminação de resíduos sólidos

Com o uso do software VP, foi possível contabilizar, dentre os 1253 documentos, aqueles que citam palavras-chave de interesse nos resumos, assim possibilitando a triagem e amostragem de pedidos de patente em assuntos específicos dentro do tema resíduos. Como exemplos, os pedidos de patente que têm citado no resumo o radical "agricultur" (de agricultural, agriculture) somam 988 documentos, enquanto com o radical "agroind" (de agroindustrial, agroindustry), foram recuperados apenas 3 publicações de pedidos de patente. Mais exemplos são ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Uso do software Vantage Point para seleção/triagem de documentos de patente por palavras-chave no resumo.

Palavras no resumo	Nº de documentos
Agriculture/agricultural	988
Agroindustry/agroindustrial	3
Urban	294
Wastewater	83
Fertilizer/fertilizing...	231

Com a estratégia de busca empregada, nota-se maiores esforços em desenvolvimento de tecnologias de aplicação ou reuso de resíduos aplicados à agricultura, seguidos de tecnologias que abordam o emprego de resíduos urbanos, enquanto há ainda carência de desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento de resíduos agroindustriais.

Conclusões

Com o monitoramento tecnológico de pedidos de patente em base mundial, aliado ao tratamento bibliométrico dos documentos recuperados via software, foi possível obter informações que caracterizam historicamente a proteção do conhecimento que envolve o reuso e reciclagem de resíduos. Países altamente populosos e industrializados ou com problema de espaço para o descarte de resíduos lideram no nº de tecnologias protegidas. Há tendência de crescimento do desenvolvimento e proteção patentária no assunto. Setores tecnológicos aos quais pertencem tais tecnologias foram caracterizados via a classificação internacional de patentes. A combinação das 2 ferramentas permite a recuperação e análise de um grande número de documentos no intuito de entender o avanço da fronteira do conhecimento em reuso e reciclagem de resíduos.

Agradecimentos

À EMBRAPA, via projetos MP2 - Caracterização, Aproveitamento e Geração de Novos Produtos de Resíduos Agrícolas, Agroindustriais e Urbanos e MP4 - Sistema de monitoramento de questões públicas sobre áreas portadoras de futuro: agroenergia, nanotecnologia e mudanças climáticas globais

Referências

GONTOW, R.; SANTOS, V. V.; INAMASU, R. Y. **Núcleo de apoio ao patenteamento**: manual de procedimentos. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005. 35 p.
WIPO - World Intellectual Property Organization. **WIPO guide to using patent information**. WIPO publication No. L434/3(E). Switzerland: WIPO. Disponível em: <<http://www.wipo.int/patentscope>>. Acesso em: 24 ago. 2009.



AMIDO TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM FIBRA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Talick Canella Gozzoli¹; Kléber Augusto da Silva¹; Elisangela Corradini²; Eliangela de M. Teixeira²; Luiz Henrique Capparelli Mattoso³; José Manoel Marconcini³

¹Universidade Federal de São Carlos, talick@msn.com; ²Embrapa Instrumentação Agropecuária, marconcini@cnpdia.embrapa.br

Plano de Ação: PA 4 n^o: 02.07.06.003.00.04

Resumo - O amido de milho é capaz de ser transformado em um material polimérico biodegradável. Contudo, em virtude de suas baixas propriedades mecânicas, faz-se necessário incrementá-lo com reforços que aumentem as propriedades mecânicas e mantenha as características biodegradáveis. A fibra do bagaço da cana-de-açúcar tem apresentado bons resultados quando utilizada como reforço para o amido aumentando suas propriedades mecânicas. Em concentrações de 10% e 20% dos aumentos de cana de açúcar mais de 50% e 300%, respectivamente, a resistência à tração e 7% e 21% na deformação na ruptura, quando comparado com o amido termoplástico puro. A concentração de 30% foi descartada por motivos técnicos.

Palavras-chave: TPS, fibras naturais, biodegradável

Introdução

O consumo de novos produtos e materiais tem crescido de modo acelerado, muitas vezes sem a devida precaução. Isto tem acarretado ao mundo sérios problemas ambientais relacionados à poluição e à falta de espaço para armazenamento dos descartes humanos. Este problema é tão sério que tem sido feito grandes esforços para tentar solucioná-los, como novos métodos de tratamentos de resíduos e desenvolvimento de novos materiais que causem menos impactos ambientais.

Um destes novos materiais é o amido termoplástico (TPS) (CORRADINI et al., 2007), que possui características biodegradáveis, cuja formulação consiste, principalmente, de amido de milho.

Entretanto, como suas propriedades mecânicas são reduzidas, necessita-se reforçá-lo com cargas (MANRICH, 2008) sem que se perca as características biodegradáveis, o que nos leva a buscar reforços fibrosos naturais (HERRERA-FRANCO e VALADEZ-GONZÁLEZ, 2005). Sendo encontrado na fibra de bagaço de cana uma excelente alternativa.

Neste trabalho, foi estudado o comportamento da fibra de bagaço de cana como reforço no TPS, avaliando as propriedades reológicas (BRETAS e D'ÁVILA, 2005) e mecânicas dos compósitos formados

Materiais e métodos

Materiais:

O amido de milho foi gentilmente cedido pela Corn Products e a fibra do bagaço de cana pela Edra Ecosystemas. Utilizou-se glicerol e o ácido esteárico grau analítico na preparação dos amidos termoplásticos.

Métodos:

Reometria de Torque:

Os testes de reometria foram realizados do Reômetro de torque da HAAKE Thermo Electron Corporation.

Para um melhor entendimento do comportamento reológico dos compósitos (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS), foram realizados previamente ensaios com amido puro em diferentes rotações, 50, 100, 150 e 200RPM, o que permitiu identificar a rotação que promovesse a melhor mistura do TPS sem haver degradação. Então, realizaram-se ensaios

incorporando fibra do bagaço da cana ao amido, permitindo identificar o comportamento do compósito quando submetido a forças cisalhantes, semelhantes a uma extrusora.

A formulação do TPS consiste nas seguintes proporções em peso: Amido de milho, 60%; glicerol, 26%; água, 13,5%; ácido esteárico, 0,5%. E as proporções de fibra estudadas, em massa, foram de 10, 20 e 30%.

Ensaio de Tração:

Os ensaios de tração foram realizados seguindo a norma ASTM D 638-90 (CALLISTER, [20--]) no equipamento de ensaios universal EMIC a uma taxa de 5mm/min. com célula de carga 50kgf⁷, com corpos de provas obtidos pela prensagem uniaxial.

Resultados e discussão

Reometria de Torque:

A Figura 1 refere-se à curva de Torque em função do tempo do amido puro para diferentes rotações.

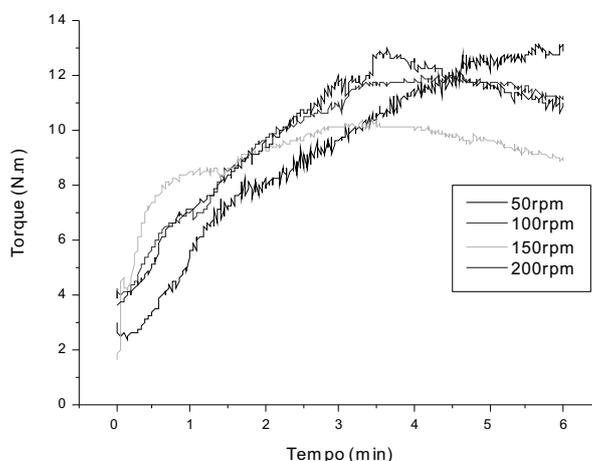


Figura 1 – Curva de Torque contra o tempo em diferentes rotações.

O tempo do ensaio foi de 6 minutos para evitar degradação, a rotação que promoveu a melhor mistura foi a de 200rpm e a temperatura escolhida foi de 150°C. Contudo, nota-se que a queda do torque, que era o esperado, revelando um comportamento pseudoplástico, não ocorreu, o que indica um comportamento dilatante para o TPS.

A partir destas determinações, incorporaram-se diferentes teores de fibra.

A Figura 2 refere-se à curva de torque em função do tempo para o compósito TPS/fibra.

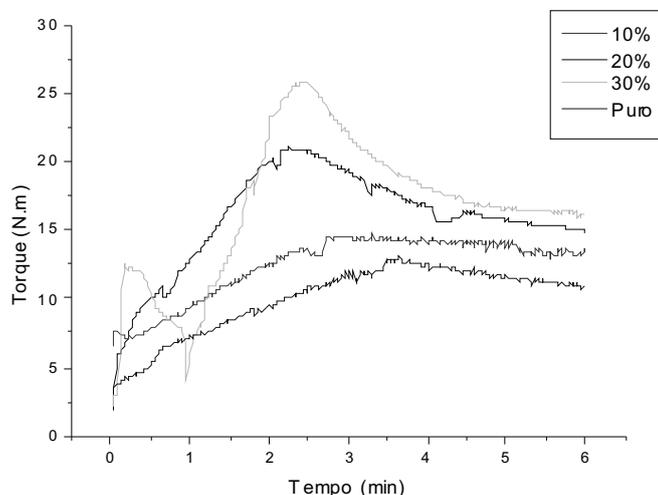


Figura 2 – Curva de Torque contra o tempo para diferentes concentrações de fibra no TPS.

Apesar da concentração de 30% tenha sido preparada, o volume de fibra mostrou-se muito elevado, o que poderia dificultar o processamento em extrusora, além disto, o torque apresentou um valor mais elevado que as demais misturas e durante a prensagem para a obtenção dos corpos de prova, foi impossível destacá-lo do molde mantendo sua integridade física e suas propriedades.

Ensaio de Tração:

As Tabelas de 1 a 3 representam a análise estatística do ensaio de tração dos compósitos, seguindo a norma ASTM D 638-90.

Tabela 1 – Ensaio de tração do amido puro.

Nº do Corpo De prova	Módulo De Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão de Ruptura, (MPa)	Deformação na Ruptura, (%)
1	2,68	0,49	0,46	33,8
2	3,59	0,56	0,54	28,89
3	3,09	0,39	0,37	25,29
4	2,85	0,43	0,42	29,15
Média	3,05	0,47	0,45	29,28
Desvio Padrão	0,40	0,07	0,07	3,49
Desvio Padrão da média	0,20	0,04	0,04	1,74

Os resultados mostram um aumento em todas as propriedades mecânicas.

Tabela 2 – Ensaio de tração do compósito contendo 10% de fibra.

Nº do Corpo De prova	Módulo De Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão de Ruptura, (MPa)	Deformação na Ruptura, (%)
1	5,33	0,52	0,51	14,97
2	4,16	0,83	0,81	41,77
3	4,82	0,86	0,84	30,02
4	4,32	0,79	0,78	38,55
Média	4,66	0,75	0,74	31,33
Desvio Padrão	0,53	0,16	0,15	11,98
Desvio Padrão da média	0,26	0,08	0,08	5,99

Os resultados mostram um aumento em todas as propriedades mecânicas.

Tabela 3 – Ensaio de tração do compósito contendo 20% de fibra.

Nº do Corpo De prova	Módulo De Elasticidade (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Tensão de Ruptura, (MPa)	Deformação na Ruptura, (%)
1	6,73	0,89	0,87	33,29
2	8,27	1,11	1,07	38,98
3	12,02	1,344	1,32	32,15
4	10,76	1,25	1,19	38,31
Média	9,44	1,15	1,11	35,68
Desvio Padrão	2,39	0,20	0,19	3,46
Desvio Padrão da média	1,19	0,10	0,09	1,73

Os valores obtidos comprovam a eficácia da fibra de bagaço de cana como reforço. Nota-se que o aumento do teor de fibra aumentou as propriedades mecânicas.

Conclusões

Os materiais à base de TPS apresentaram melhores propriedades mecânicas, quando reforçados com fibra de bagaço de cana-de-açúcar. Contudo, o processamento deste compósitos deve ser feita com cuidado, pois o amido de milho é muito sensível às variações de umidade. Além disso, a janela de temperatura para o processamento é estreita, uma vez que o amido funde entre 140°C e 150°C porém sofre início de degradação térmica já em 180°C. Convém citar que o volume de fibras interfere no processo de extrusão e injeção do compósito, portanto, sua porcentagem no compósito deve se adequar aos parâmetros do equipamento a ser utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a EDRA Ecosistema Ltda e Corn Products pelo fornecimento da fibra do bagaço de cana-de-açúcar e o amido de milho, respectivamente, usados neste estudo. Agradecem também o apoio técnico e financeiro da EMBRAPA, DEMa/UFSCar, CNPq Processo NO 483265/2007-1, FINEP/MCT, e FAPESP.

Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 638 – 90: standard test method for tensile properties of plastics**. [S. l.: s. n., 1996-2011]. p. 157-168.
- BRETAS, E. S. R.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos: Edufscar, 2005.
- CALLISTER, J. W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, [20--].
- CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A.; MATTOSO, L. H. C. **Amido termoplástico**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 27 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, 30).
- MANRICH, S. **Aditivação de polímeros**. São Carlos: UFSCar/Departamento de Engenharia de Materiais, 2008. Notas de Aula.
- HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites Part B, Surrey**, v. 36, 597-608, 2005.



CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE SOLO SOB APLICAÇÃO DE BIODOSSÍLIDO: AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SEQÜESTRO DE CARBONO

Tânia L. de Almeida⁽¹⁾; Lívia Botacini F. Pigatin⁽²⁾; Lilian Fernanda de A. Martelli⁽²⁾; Mariani Mussi⁽¹⁾; Wilson Tadeu L. da Silva⁽¹⁾; Ladislau Martin-Neto⁽¹⁾; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori⁽¹⁾

(1) Embrapa Instrumentação Agropecuária; (2) Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos tlalmeida@yahoo.com.br

Plano de Ação: PA 3 n° 02.07.06.003.00.03

Resumo -No contexto atual das interações entre as mudanças climáticas globais e a agricultura no Brasil podem ser apresentadas algumas contribuições para o não agravamento do efeito estufa e a minimização dos impactos das mudanças climáticas. A agricultura pode ser uma aliada importante para a mitigação da concentração de gás carbônico (CO₂) da atmosfera. Pela fotossíntese pode-se converter o CO₂ da atmosfera em massa vegetal e, além disso, por meio de um manejo adequado desta massa pode-se reter parte do carbono no solo caracterizando um "seqüestro de carbono" da atmosfera pelo solo. Desta forma este estudo avaliou o grau de humificação de solos submetidos a adição de biodossólido em áreas com cultivo de Eucalipto, procurando relacionar o potencial de seqüestro de carbono do solo sob este tipo de tratamento.

Palavras-chave: biodossólido, solo, fluorescência induzida por laser.

Introdução

Alternativas viáveis para a mitigação das emissões de CO₂ pela agricultura seria a possibilidade de seqüestro de C pelo solo por meio de ações de reflorestamento, recuperação de áreas degradadas, sistemas de integração lavoura-pecuária (NICOLOSO, 2005), como a utilização de pastagens de gramíneas da espécie *Brachiaria* (BOLINDER et al., 1999; BODDEY et al., 2001) e o uso de práticas conservacionistas de manejo, como o sistema de plantio direto (PD) (BAYER et al., 2006; LAL, 2004) ou até mesmo pelo uso de lodo de esgoto em plantações de eucalipto (SCHALCH et al., 2008).

Dentre as alternativas para a disposição final desse resíduo, o uso agrícola mostra-se bastante viável, pois o biodossólido contém matéria orgânica e nutrientes que exercem papel importante na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo (MELO et al., 1997), apesar das eventuais restrições relacionadas à presença de metais pesados e contaminantes.

A Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) aplicada a solos é uma nova metodologia que tem se mostrado eficiente na determinação do grau de humificação da matéria orgânica de solos, fornecendo resultados de forma simples, rápida e sem a necessidade de fracionamento químico, permitindo estudar a matéria orgânica do solo em condições próximas das naturais. Além disso, pode ser aplicada a amostras de solo com alto teor de óxidos de ferro, como os Latossolos (MILORI et al., 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o grau de humificação de solos submetidos a adição de biodossólido em áreas com cultivo de Eucalipto, procurando relacionar o potencial de seqüestro de carbono do solo sob este tipo de tratamento.

Materiais e métodos

As amostras de solos foram coletadas no 2º e 6º ano de um experimento em campo, instalado, em áreas submetidas e não à adição de biodossólido. Os solos foram coletados em plantios clonais comerciais de *Eucalyptus grandis*, nas profundidades 0 a 10cm e 10 a 20cm, com três repetições por talhão, nas fazendas Entre Rios (Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico, A moderado, textura média leve, teor de argila de 16 a 20%) e Areona (Neossolo Quartzarênico Órtico típico, A moderado, fase cerrado, relevo plano, teor de argila de 5 a 12%), no município de Itatinga, SP.

O experimento consistiu na coleta de amostras de solos submetidos a tratamentos distintos, sendo: AN 36 (plantio em 2008 e, é uma área que não ocorreu aplicação de biossólido); AN 254 (plantio em 2008 e área com aplicação de 2 t ha⁻¹ de biossólido); ER 228 (plantio em 2004 e, é uma área que não ocorreu aplicação de biossólido); e ER 60 (plantio em 2004 e área com aplicação de 2 t ha⁻¹ de biossólido)

Após a coleta as amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas a 0,5 mm. A determinação do teor de carbono foram realizadas por um analisador elementar Carlo Erba EA-1110.

Para as pastilhas de solo as amostras foram trituradas e pastilhadas, com a prensagem em uma forma de aço (8 ton) nas dimensões de 1 cm de diâmetro, 2 mm de espessura e aproximadamente 0,5 g de massa. A utilização de pastilhas de solo deve-se à sua fácil manipulação em laboratório e à superfície plana das suas faces, ideal para a análise de FIL. Os espectros de emissão de FIL foram obtidos com as pastilhas supramencionadas, sendo que a excitação das amostras de solo foi feita com um laser de argônio sintonizado na linha de 458 nm com uma potência de 300 mW. A fluorescência emitida foi coletada com uma lente convergente com foco sobre um monocromador da marca CVI (1200 g/mm e "blaze" em 500 nm). A detecção foi realizada com uma fotomultiplicadora Hamamatsu com pico de resposta espectral em 530 nm. O sinal da fotomultiplicadora foi amplificado e retificado por um amplificador "lock-in" e, em seguida, enviado para um sistema de aquisição controlado por um computador. A resolução espectral deste sistema para fluorescência de solos é em torno de 4 nm. A partir dos resultados experimentais, foi calculado o grau de humificação (H_{FIL}) das amostras de solo. A proposta de cálculo deste índice de humificação é a razão entre o valor da área do espectro de emissão de fluorescência (ACF) e o valor de carbono total (CT) presente na amostra de solo (MILORI et al., 2006), de acordo com a equação:

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra que na camada superficial de 0-10 cm a unidade produtiva AN 254, que recebeu biossólido teve um aumento na % C, se comparada a área que não recebeu o tratamento com o biossólido (AN 36).

Ainda nessa profundidade, amostras retiradas da unidade produtiva ER, mostraram que houve uma diminuição da %C no local onde foi feita a aplicação de biossólido. Já na camada subsuperficial de 10-20 cm a unidade produtiva AN 254, que recebeu biossólido teve um aumento na % C, se comparada a área que não recebeu o tratamento com o biossólido (AN 36) conforme visto na Figura 1.

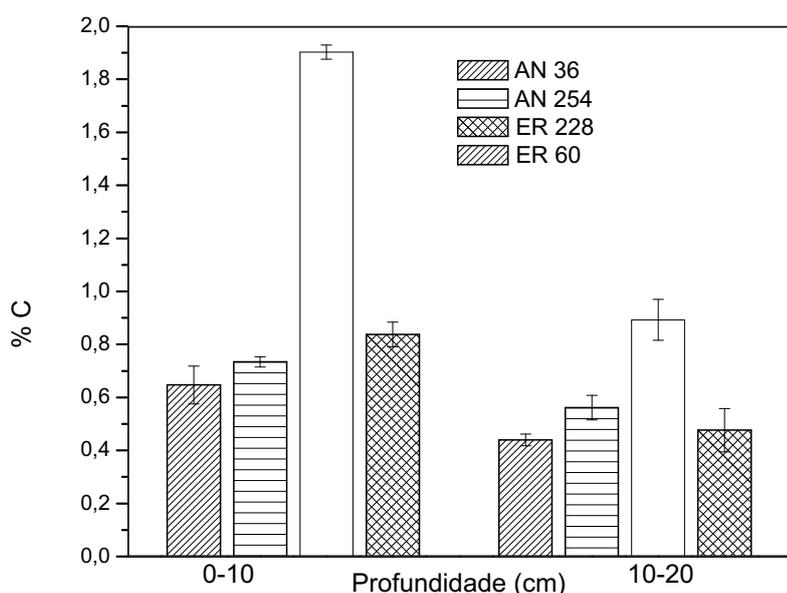


Figura 1: Análise da porcentagem de carbono presente nas amostras sob diferentes tratamentos nas profundidades de 0-10cm e 10-20cm

Ainda nessa profundidade, amostras retiradas da unidade produtiva ER, mostraram que houve uma diminuição da %C no local onde foi feita a aplicação de biofóssido.

A Figura 1 mostra que através das análises do teor de carbono para as amostras das diferentes condições analisadas apresentaram queda nas profundidades consideradas, sendo sensivelmente mais pronunciada em áreas sujeitas a aplicação de biofóssido, principalmente na condição ER 228, que apresenta Latossolo Vermelho, com teor de argila de 16 a 20%. A condição observada neste estudo é então confirmada por Guggenberger et al. (1995), que observam que solos arenosos geralmente apresentam menor conteúdo de matéria orgânica que solos ricos em silte ou argila, uma vez que a matéria orgânica associada à areia não está protegida em complexos organo-minerais. Na presença de silte ou argila ocorre a formação desses complexos, os quais contribuem para uma maior estabilização do material orgânico, tornando-o menos susceptível a variações de umidade e temperatura. Esta diminuição pode ser atribuída à degradação do carbono da fração lábil, causada pelo aumento da atividade microbiana relacionada à ação do biofóssido no solo.

De acordo com Falkiner e Smith (1997), a utilização de biofóssido pode alterar a taxa de degradação da matéria orgânica, causando uma diminuição no teor de carbono do solo. Os autores também lembram que ele pode causar uma alteração no processo de ciclagem de carbono no solo. A situação citada é preocupante, pois representa, entre outros fatores, a perda de matéria orgânica do solo, que podem causar limitações na fertilidade do solo e da estrutura e, possível perda de carbono. Esta perda pode ocasionar incremento de CO₂ na atmosfera, causando aumento na concentração de gases de efeito estufa, contribuindo negativamente para o cenário de aquecimento global.

As análises da porcentagem de carbono demonstraram sensíveis valores maiores para as camadas superficiais. No tratamento ER 228 foi observado teores mais elevados para as amostras de 0-10 cm e 10-20 cm. Essa área experimental teve o plantio de Eucalipto em 2004, apresentando um tempo significativo para aporte de material orgânico ao solo e possíveis transformação desse material.

Avaliando esse tratamento da Fazenda experimental Entre Rios, observa-se uma diminuição da porcentagem de nas profundidades estudadas e em relação a aplicação de biofóssido. A diminuição observada na área experimental entre unidades produtivas que receberam (ER 60) e não receberam (ER 228) biofóssido pode ter sido ocasionada pelo *efeito primming*, o qual consiste no consumo da matéria orgânica aportada e estável devido ao aumento da atividade microbiana no solo (FONTAINE et al., 2007).

Os dados obtidos por espectroscopia de FIL, mostrou na Figura 2 que são complementares aos dados de teor de carbono obtido.

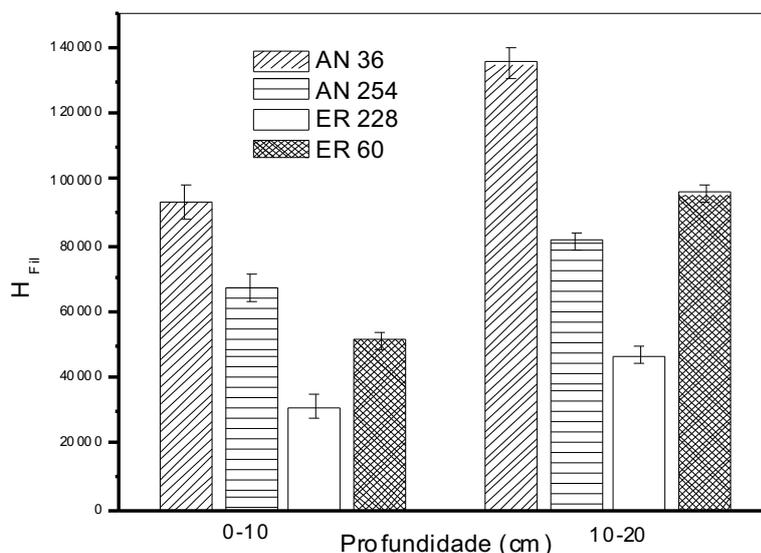


Figura 2: Grau de humificação (H_{FIL}). Os resultados gráficos obtidos por fluorescência induzida por laser para amostras de solo submetido a diferentes tipos de tratamento.

As amostras das áreas com aplicação de biofóssido apresentaram maior grau de humificação em comparação com as amostras coletadas nas áreas não tratadas. Assim, maiores efeitos da aplicação do biofóssido foram observadas nas amostras de AN 36 para ambas profundidades, apresentando-se mais significativa para a profundidade de 10 – 20 cm. A aplicação de biofóssido pode alterar a degradação da matéria orgânica devido ao aumento na atividade microbiana do solo e, conseqüentemente, maior degradação da fração lábil do carbono no solo, mantendo-se a fração mais recalcitrante. Esta fração mais recalcitrante leva a um aumento no grau de humificação da matéria orgânica, como detectado pelo FIL.

Conclusões

A adição de biofóssido resultou no aumento dos teores de carbono para os dois solos estudados e na diminuição do grau de humificação na profundidade de 10-20 cm. Essa diminuição pode ser atribuída à incorporação de compostos menos humificados procedentes do biofóssido. Através dos resultados obtidos observou-se que a camada superficial do solo submetido ao plantio de *Eucalypto grandis* apresenta menor humificação quando comparado a camada superficial dos tratamentos. Isso ocorre em função do maior aporte de matéria orgânica fresca que é conferido ao biofóssido. As condições de plantio e de aplicação de biofóssido, entre outros compostos e efluentes orgânicos no solo requerem mais estudos, pois este estudo evidencia que a perda de matéria orgânica do solo pode ocasionar incremento de CO₂ na atmosfera, causando aumento na concentração de gases de efeito estufa, contribuindo negativamente para o cenário de aquecimento global.

Agradecimentos

CNPq, EMBRAPA.

Referências

- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; PAVINATO, A.; DIECKOW, J. Carbon sequestration in two brazilian cerrado soils under no-till. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 86, n. 2, p. 237-245, 2006.
- BODDEY, R. M.; POLIDORO, J. C.; RESENDE, A. S.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S. Use of delta 15N thecnique to estimation of biological nitrogen fixation in grasses and cereals. **Australian Journal of Plant Physiology**, Beltsville, v. 28, p. 889-895, 2001.
- BOLINDER, M. A.; ANGERS, D. A.; GIROUX, M. Estimating C inputs retained as soil organic matter from corn (*Zea Mays* L.). **Plant and Soil**, The Hague, v. 215, n. 1, p. 85-91, 1999.
- FALKINER, R. A.; SMITH, C. J. Change in soil chemistry in effluent-irrigated *Pinus radiata* and *Eucalyptus grandis*. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 35, p. 131-147, 1997.
- FONTAINE, S.; BAROT, S.; BARRÉ, P.; BDIQUI, N.; MARY, B.; RUMPEL, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. **Nature**, London, v. 450, p. 277-281, 2007.
- GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; THOMAS, R. J. Lignin and carbohydrate alteration in particle size separates of an Oxisol under Tropical pastures following natives savanna. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 27, p. 1629– 1638, 1995.
- LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science**, [S. l.], v. 304, p. 1623-1627, 2004.
- MELO, W. J.; MELO, G. M. P.; BERTIPAGLIA, L. M. A.; MELO, V. P.; TONANNI, C. Reciclagem de resíduos orgânicos: oportunidade comercial com conservação ambiental. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., nov. 1997, São Carlos, SP. **Anais...[Resumos...]**. São Carlos: Embrapa-CNPq, 1997.

MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZ-PERÉZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, p. 57-63, 2006.

NICOLOSO, R. S. **Dinâmica da matéria orgânica do solo em áreas de integração lavoura-pecuária sob sistema plantio direto**. 2005. 149 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

SCHALCH, V.; LIRA, A. C.; GUEDES, M. C.; Reciclagem de lodo de esgoto em plantação de Eucalipto: Carbono e Nitrogênio. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.13, n. 2, p. 207 –216, 2008.



TECNOLOGIAS DE PRÉ-TRATAMENTO E SEUS EFEITOS NA MICROESTRUTURA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Ursula F. Rodríguez-Zúñiga^{1,2}, Cristiane S. Farinas², Francielle N. Gonçalves², Victor Bertucci Neto², Sonia Couri³, Silvio Crestana².

¹EESC–USP Pós-graduação em Ciências da Engenharia Ambiental, São Carlos, SP

²Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

³Embrapa Tecnologia de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ.

e-mail: ursula@cnpdia.embrapa.br

Plano de Ação: PA5 n^o: 02.07.06.003.00.05

Resumo -O bagaço de cana é um produto de baixo custo, de matérias-primas abundantes no Brasil e um substrato potencial para produção de etanol de 2^a geração.

Devido a sua baixa digestibilidade, esta biomassa precisa de pré-tratamentos que permitam a obtenção de elevadas taxas de conversão biológica. O presente trabalho objetiva a comparação dos efeitos na microestrutura do bagaço de cana submetido à vários pré-tratamentos físico-químicos (ácido, alcalino e sua combinação). O pré-tratamento combinado resultou na maior concentração de celulose (46.6% to 85.8%). As micrografias mostraram uma perda estrutural de células com a exposição parcial da celulose e a remoção de lignina. O grau de cristalinidade incrementou-se com o tratamento alcalino indicando a perda dos componentes amorfos o a formação de celulose microcristalina.

Palavras-chave: pré-tratamentos, bagaço de cana-de-açúcar, técnicas espectroscópicas caracterização.

Introdução

A biomassa lignocelulósica, abundante na natureza, constitui-se hoje como a maior fonte potencial de biocombustíveis de 2^a geração (SEABRA et al., 2010). Com este objectivo, os seus componentes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) devem ser separados através de um pré-tratamento, hidrolisados visando a produção de açúcares e finalmente fermentados para produzir etanol combustível (CARDONA et al., 2010). A etapa inicial de pré-tratamento exibe uma série de alternativas de acordo com a biomassa utilizada. Durante o processo existem vários fatores mecanísticos e estruturais relevantes para sua eficiência final. Dentro dos fatores estruturais podem se mencionar o grau de cristalinidade, a estrutura microporosa e a área superficial disponível, os quais necessitam ser estudados para seu melhor entendimento e a industrialização do etanol lignocelulósico (ZHANG e LYND, 2004). Assim, este trabalho teve como objetivo a avaliação dos efeitos dos pré-tratamentos básico, ácido e sua combinação no bagaço de cana-de-açúcar (BC), abundante subproduto da indústria sucroalcooleira no Brasil. Neste sentido, foram estudados aspectos como a composição, a microestrutura e a morfologia derivados da aplicação de técnicas como raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) visando a elucidação da qualidade e o potencial das matérias pré-tratadas na conversão enzimática.

Materiais e Métodos

Nos experimentos de pré-tratamento foram utilizadas amostras de 50 g de BC com uma granulometria de 1mm, amostras que foram submetidas à tratamento com soluções de NaOH, H₂SO₄ com uma concentração de 2% (m/v) em uma proporção de 1:5 (v/w). Os pré-tratamentos foram realizados em autoclave a 121 °C por 30 min. Para aplicação do pré-tratamento combinado as amostras de BC foram submetidas à ação da solução ácida à temperatura ambiente durante 24 horas, após as quais foram lavadas com abundante água destilada até pH5, o tratamento complementar com solução básica foi realizado nas mesmas

condições dos pré-tratamentos na autoclave.

Após todos os pré-tratamentos, a fração sólida foi lavada com água até não apresentar coloração amarelada no efluente da lavagem. Os substratos foram secos em estufa à 60°C durante 5 horas.

A composição química foi analisada através da metodologia sugerida por Goering e Van Soest (1970) e Silva (1998). Os espectros de infravermelho foram adquiridos no intervalo de 4000 e 400 cm^{-1} usando um disco de KBr com teor de 1% de cada amostra pré-tratada devidamente pulverizada. O índice de cristalinidade (CrI) que é correlacionado com o teor de celulose cristalina foi calculado a partir dos espectros de raios X de acordo com o metodologia sugerida por Segal et al. (1959). Finalmente os efeitos na morfologia foram monitorados por MEV das amostras de BC pré-tratados submetidas ao recobrimento de Au/Pt.

Resultados e Discução

A Tabela 1 mostra os resultados do rendimento mássico, a composição em relação à celulose, hemicelulose e lignina e o índice de cristalinidade (CrI) de cada uma dos BC derivados de cada pré-tratamento.

Tabela 1- Composição química relative e CrI dos BC in natura e pré-tratados.

Componente (%)	BC	Pré-tratamento		
		Alcalino	Àcido	Combinado
Rendimento	-	60,56	52	43,23
Extractivos	2,44	-	-	
Celulose	46,62	66,44	68,62	86,67
Hemicelulose	26,51	25,48	2,29	5,40
Lignina	21,7	4,42	25,98	3,67
Cinzas	2,51	1,87	1,22	1,99
CrI	58,18	69,90	69,28	73,99

Em geral, todos os pré-tratamentos concentraram a celulose devido à remoção da hemicelulose e/ou lignina. O método alcalino atingiu uma solubilização da lignina de 80%. Como relatado na literatura o principal efeito do NaOH é a deslignificação ocasionada pela redução das ligações cruzadas de éster da lignina, resultando também em uma eliminação parcial da celulose e hemicelulose. Por outro lado, os reagentes ácidos visam a solubilização da fração da hemicelulose nas suas principais frações, xilose e xilooligosacarídeos. Um decréscimo de 92% do conteúdo de hemicelulose após o pré-tratamento ácido confirma esta premissa. O pré-tratamento combinado derivou na redução nos teores de lignina e hemicelulose nas proporções de 83% e 80%, respectivamente.

Complementando estas informações, o CrI na Tabela 1 foi calculado a partir dos espectros de Raios X, relacionando a fração cristalina da celulose com sua fração amorfa.

Assim, a massiva remoção dos componentes amorfos sugere a natureza recalcitrante e cristalina da celulose após os pré-tratamentos.

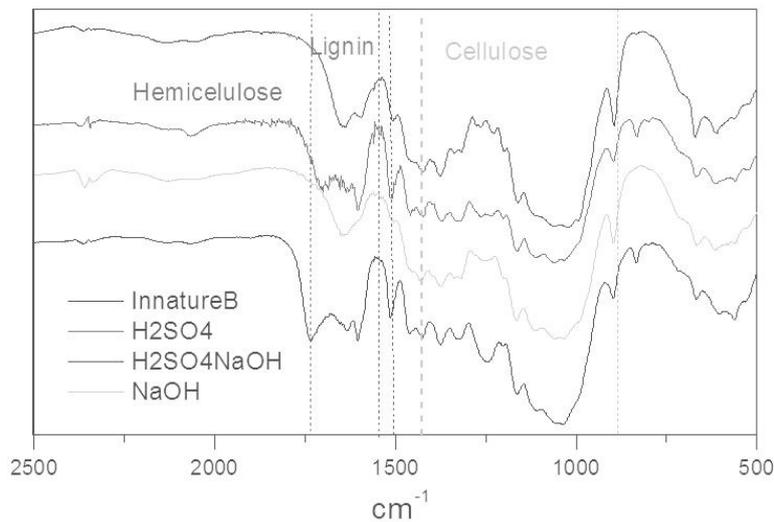


Figura 1 - Espectros de infravermelho das amostras de BC in natura e pré-tratados.

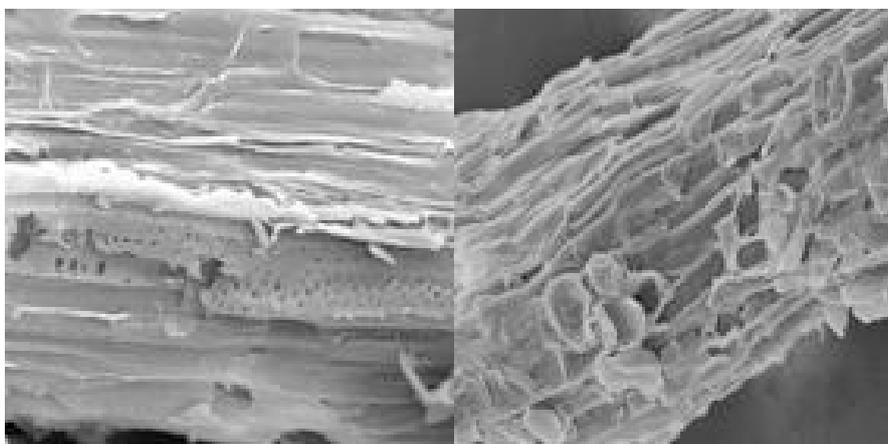
A Figura 1 mostra os espectros de infravermelho dos BC in natura e pré-tratados. As linhas verticais em vermelho, azul e verde indicam as posições das bandas características da hemicelulose, lignina e celulose respectivamente (ZHAO et al., 2008).

A região entre 1200 e 1000 cm^{-1} é correlacionada com os vários grupos funcionais dos carboidratos (celulose e hemicelulose). A sobreposição de bandas é atribuída a estiramentos C–O–H de álcoois primários e secundários a 1064 cm^{-1} , estiramento de ligações glicosídicas C–O–C a 1160 cm^{-1} e vibrações aromáticas a C–O–C a 1100 cm^{-1} .

Já a banda a 910 cm^{-1} , dominada principalmente pelas ligações β -(1 \rightarrow 4) glicosídicas, tornou-se mais aparente após tratamentos químicos, confirmando a concentração da celulose (ZHANG e LYND, 2004).

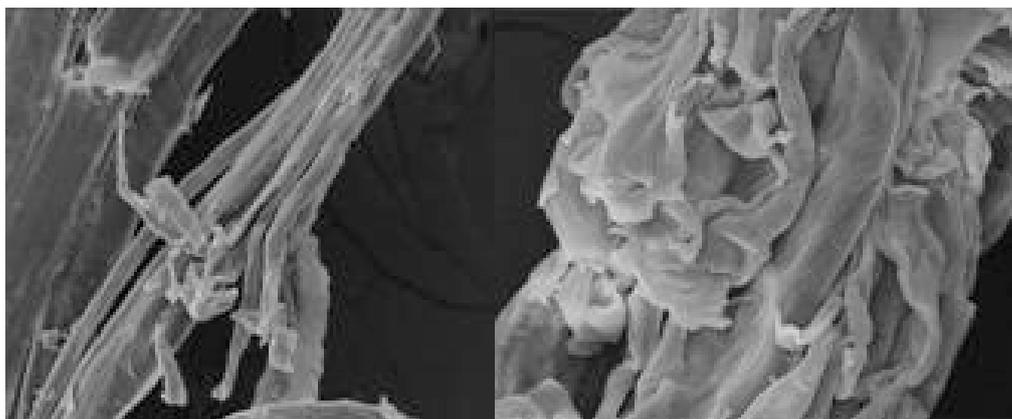
Por outro lado, sinais registrados a 1725 cm^{-1} são atribuídos a estiramentos C=O (vibrações devidas a ácidos carboxílicos e cetonas) das poliozes, podendo se verificar seu desaparecimento, dada sua maior susceptibilidade físico-química (KUMAR et al., 2009). Finalmente, bandas representativas de compostos fenólicos entre 1610 e 1516 cm^{-1} , também foram reduzidas em maior proporção nos tratamentos alcalinos e combinados confirmando a solubilização da lignina (ALVIRA et al., 2010). Apesar disso, a sua recalcitrância pode ser derivada de alguns compostos aromáticos derivados retidos no material remanescente (HENDRIX e ZEEMAN, 2009).

No tangente às mudanças estruturais, as micrografias de MEV (Figuras 2A, 2B, 2C, 2D) revelaram uma perda geral de células vegetais (tecido epidérmico e parenquimatoso). A Figura 1, correspondente ao BC in natura (Figura 2A) evidencia uma estrutura fragmentada derivada das operações prévias de moenda e lavagem utilizadas do processamento industrial original.



A)

B)



C)

D)

Figura 2 - Micrografias das amostras de BC in natura e pré-tratados A) BC in natura 500x. B) BC tratado com ácido 1000x. C) BC tratado com álcali 1000x e D) BC tratado com ácido/álcali 2000x.

A Figura 2B mostra os efeitos produzidos no BC quando submetido ao pré-tratamento ácido, a remoção de hemicelulose e celulose é corroborada nas micrografias pela perda de grande parte das células de parênquima (células de formato achatado e floculoso) ao redor das fibras celulósicas. A mudança na morfologia superficial foi também relacionada com a diminuição das ligações H das microfibrilas, favorecendo uma aparência fibrilar destorcida e compactada (HENDRIX e ZEEMAN, 2008; YU et al., 2008). O pré-tratamento alcalino (Figura 2C) causou uma maior exposição da celulose microfibrilar derivada da solubilização da lignina e hemicelulose. Finalmente o pré-tratamento combinado (Figura 2D) gerou uma polpa celulósica na forma de agregados amorfos corroborando a extensiva solubilização dos componentes que fornecem resistência e rigidez estrutural à biomassa vegetal.

A informação previa obtida pela MEV deve ser correlacionada com outras técnicas analíticas visando um maior entendimento das mudanças fisiológicas e morfológicas dos efeitos do pré-tratamento.

Conclusões

Os resultados mostraram em geral a remoção da lignina e hemicelulose dependente ao tipo de pré-tratamento aplicado. Apesar disso, fatores como o tipo de grupos funcionais na biomassa remanescente, o índice de cristalinidade e a porosidade microestrutural mostraram-se relevantes na avaliação da digestibilidade do bagaço de cana-de-açúcar visando seu uso como substrato enzimático.

Agradecimentos

Embrapa Instrumentação Agropecuária, Embrapa Pecuária Sudeste, CNPq.

Referências

- AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 13th ed. Washington, D.C, 1980.
- ALVIRA, P.; TOMÁS-PEJÓ, E.; BALLESTEROS, M.; NEGRO, M. J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 4851–4861, 2010.
- CARDONA, C. A.; QUINTERO, J. A.; PAZ, I. C. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, p. 4754–4766, 2010.

- GOERING, H. K.; VAN SOEST, P. J. Forage fiber analyses, apparatus, reagents, procedures and some applications. Washington, DC: USDA, 1970. 20 p. (USDA. Agricultural handbook, 379).
- HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 10–18, 2009.
- KUMAR, R.; MAGO, G.; BALAN, V.; WYMAN, C. E. Physical and chemical characterization of corn stover and polar solids resulting from leading pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, p. 3948–3962, 2009.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, Princeton, v. 29, p. 786-794, 1959.
- SEABRA, J. E. A.; TAO, L.; CHUM, H. L.; MACEDO, I. C. A Techno-Economic Evaluation of the Effects of Centralized Cellulosic Ethanol and Co-Products Refinery Options with Sugarcane Mill Clustering **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 34, p. 1065–1078, 2010.
- SILVA, D. J. **Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos**. Viçosa: Ed. UFV, 1998. 166 p.
- YU, Y.; LOU, X.; WU, H. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. **Energy and Fuels**, Washington, v. 22, p. 46–60, 2008.
- ZHANG, Y. H. P.; LYND, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology & Bioengineering**, New York, v. 88, p. 797-824, 2004.
- ZHAO, X. B.; WANG, L.; LIU, D. H. Peracetic acid pretreatment of sugarcane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, London, v. 83, p. 950-956, 2008.



AUTOMAÇÃO DE PROCESSOS DE FERMENTAÇÃO SÓLIDA PARA PRODUÇÃO DE ENZIMAS COM USO DE RESÍDUOS

Victor Bertucci Neto¹, Rafael Frederico Fonseca^{1,2}, Cristiane Sanchez Farinas¹, Rodrigo Andrade Ramos²

¹Embrapa Instrumentação, victor@cnpdia.embrapa.br

² Depto. de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

Plano de Ação: PA-5 n^o: 02.07.06.003.00.05

Resumo -A produção de enzimas por meio de processos de fermentação sólida tem apresentado renovado interesse nos últimos anos, principalmente agora que se quer produzi-las de forma eficiente e viável economicamente para a produção de Etanol de Segunda Geração. Entretanto, a ausência de instrumentos que permitam uma padronização sobre o estudo de cada um desses processos dificulta uma generalização sobre muitos resultados publicados na área. Neste trabalho é apresentado um sistema automatizado que pode auxiliar na padronização de vários métodos e processos de produção de enzimas por meio de fermentação sólida.

Palavras-chave: instrumentação, automação, fermentação, sólida, enzima, processo

Introdução

Um Processo de Fermentação Sólida (PFS) refere-se ao crescimento de microrganismos sem a presença de líquido livre (CANNEL e MOO-YOUNG, 1980) envolvendo interações heterogêneas de biomassa microbiana com substrato sólido umedecido. A biomassa microbiana dentro da matriz do substrato, ou sobre a superfície, consome o substrato e secreta metabólitos e enzimas. Como não há transporte convectivo em sólidos são necessários gradientes de concentração para suprir os substratos e remover os produtos de interesse. Entretanto, gradientes de concentração causam diferenças locais na atividade metabólica podendo estimular ou reprimir a produção de enzimas (RAHARDJO et al., 2006). Embora os PFS tenham levado a poucas novas produções (por exemplo, pectinases) eles têm um futuro promissor na valoração de produtos agroindustriais, biodegradação de resíduos sólidos, biorremediação de poluentes orgânicos em solos, e redução da poluição atmosférica por biofiltração. Os principais parâmetros a serem medidos e controlados em PFS são temperatura, aeração homogênea, pH, e conteúdo de água no leito de fermentação, sendo demonstrado que em escalas de bancada na ordem de um litro os PFS são mais viáveis que àqueles produzidos por fermentação submersa (BELLON-MAUREL, 2003). Entretanto, é difícil fazer um escalonamento superior em PFS devido à existência de gradientes em temperatura, umidade, oxigênio, substrato, e inóculo.

PFS reproduzem processos naturais como compostagem e ensilagem e com o uso de resíduos agrícolas de baixo custo como substrato podem tornar-se bastante viáveis economicamente. Entretanto, ainda existe uma limitação no escalonamento superior de cada processo que exige a investigação contínua de diferentes modelos de reatores, processos, sensores, instrumentação e automação. No Laboratório de Agroenergia da Embrapa Instrumentação estão sendo investigados vários PFS onde são variadas as condições de cultivo de diversos microrganismos, inclusive na presença de diferentes substratos (FARINAS et al., [201-]). Esse trabalho é contínuo e conta com a ajuda de um sistema automatizado para medir e controlar diversos parâmetros dos processos, auxiliando na compreensão de cada um. Neste artigo apresenta-se um sistema automatizado para controlar e medir alguns dos parâmetros existentes em PFS com intuito de verificar a produção de celulases.

Materiais e métodos

Um reator para PFS é constituído de um compartimento com dimensões físicas variadas em cada processo, mas que mantém as seguintes características: deve ser garantido o fornecimento de ar ao meio, de forma a manter a umidade necessária sem que ocorra o aparecimento de água livre no meio. Deve ser garantido que a temperatura no meio não ultrapasse certos patamares, pois isto poderá inibir o crescimento microbiano, ou até cessá-lo. Dessa forma, existe uma grande liberdade na proposição de formatos de reatores, podendo ser encontrados os do tipo bandeja, coluna de aeração, tambores rotativos, etc.

Quanto ao sistema de automação desenvolvido na Embrapa Instrumentação, segue o princípio de funcionamento de manter uma razão entre fluxo de ar seco com outro de ar saturado com água de forma a obter um fluxo de ar constante com umidade também constante, de acordo com a necessidade do operador. Conforme mostra o diagrama na Figura 1, o sistema é composto de uma entrada de ar saturado de água e outra de ar seco. Cada uma dessas linhas de entrada possui um controlador de fluxo de massa (CF1 e CF2) que são comandados por sinais elétricos entre 0 e 5 VDC, através dos sinais de comando C1 e C2. Os controladores possuem saída de medida de fluxo indicadas por M1, e M2. As duas tubulações de ar seco e úmido são ligadas entre si para fazer a mistura ajustada pelos comandos. Um conjunto sensor mede a umidade relativa e a temperatura do ar resultantes dessa mistura, indicados por URT1. Um segundo conjunto sensor mede a umidade e a temperatura resultantes do ar de saída do reator. As medidas de temperatura e umidade de cada conjunto sensor são dadas por M3, M4, M5, e M6. Os experimentos foram feitos em bancada, sendo utilizados sensores de fluxo, de umidade, de pressão relativa (para a linha de alimentação de ar), e de temperatura. Para o controle de fluxo de massa em linha foram usados dois controladores, sendo um deles para a linha de ar saturado, e outro para a linha de ar seco. Foram usados três sensores de fluxo entre 0 a 1000 mililitros/minuto. Os controladores de fluxo de massa controlam o fluxo de ar entre 0 e 1 litro/minuto, conforme o comando via sinal elétrico.

As medidas são armazenadas através de uma placa de aquisição de dados, com 16 canais de entradas analógicas, e dois canais de saídas analógicas para acionamento externo. Cada canal de entrada, ou de saída, usado no sistema para medida de um sensor, ou de acionamento de um controlador, é configurado individualmente de acordo com as características específicas. A seqüência de medidas, armazenamento de dados, desenhos de gráficos em tempo real, e acionamento dos controladores de fluxo de massa, é feita com auxílio de um pacote de programação por interface gráfica, chamado *LabView*, da *National Instruments*. Este pacote permite o desenvolvimento de instrumentos virtuais que fazem interface com placas de aquisição de dados, a exemplo do que foi usado no sistema. Além dessas medidas e acionamentos, o sistema também permite a medida de concentração de CO₂ na saída, de forma que se possa averiguar a atividade biológica. O programa desenvolvido possibilita o uso de até 32 sensores, com conversão de dados de voltagem para as unidades desejadas. As medidas e acionamentos são feitas em intervalos de tempo escolhidos pelo operador. O controle de temperatura do ar é feito por meio de um banho com aquecimento que permite acionamento externo. Desta forma, todo o sistema pode ser acionado pelo operador segundo a decisão prévia. Uma das possibilidades é que após o profundo conhecimento de um processo se possa prever variações de fluxo, umidade, e temperatura do ar de alimentação do reator de fermentação sólida conforme a demanda exigida pelo comportamento dos microrganismos.

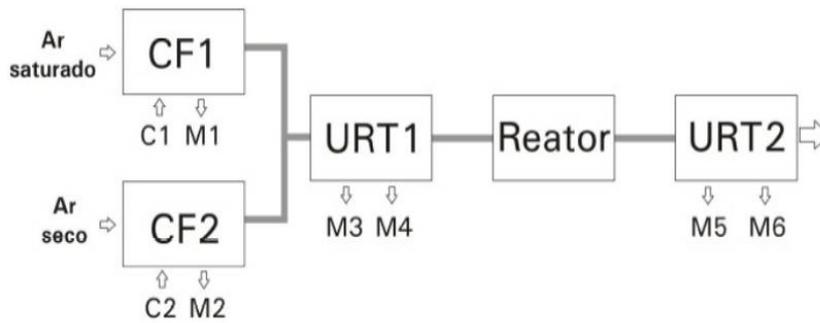


Figura 1 - Diagrama em blocos do sistema de controle de fluxo de ar.

Resultados e discussão

A Figura 2 mostra o resultado de controle da umidade relativa do ar de entrada no reator de fermentação sólida para diferentes patamares escolhidos pelo operador, mostrado em linha tracejada, em 90%, 70%, e 40%. Os valores de umidade inicial para cada patamar foram escolhidos de forma aleatória. A resposta devido ao esforço em controlar a umidade relativa é representada em linha sólida como a medida 3, ou M3, conforme indicado na Figura 1. Observa-se que a umidade relativa do ar pode ser controlada dentro do erro esperado dos sensores de medida de umidade ($\pm 3\%$). Por sua vez, a curva denominada por Ten, representa a temperatura do ar fornecido pelo compressor, que é variável ao longo do processo. Com a aplicação do controle de temperatura pode ser visto na Figura 2 que a curva representada por M4 se mantém razoavelmente constante na faixa escolhida pelo operador (34°C), com erro inferior a $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

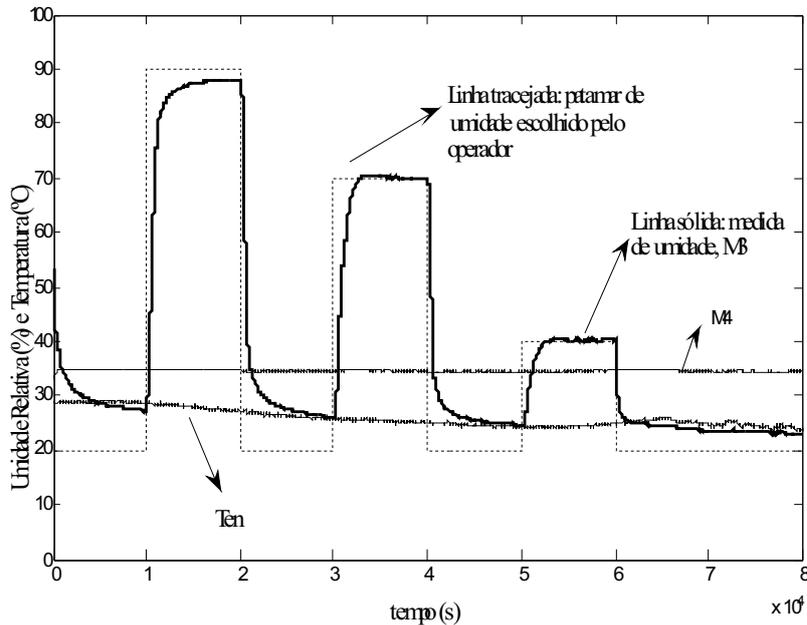


Figura 2 – Controle do valor da umidade relativa devido a 3 patamares escolhidos (90%, 70%, e 40%); variação da temperatura do ar de entrada Ten, e resultado do controle de temperatura em 34°C (M4).

A capacidade de controlar os parâmetros do fluxo de ar que alimenta o reator permite a variação de condições de fermentação sólida. Foram montadas duas colunas de fermentação com o mesmo substrato (farelo de milho) e umidade relativa inicial do meio sólido igual a 80%. O fluxo de ar foi mantido em $12 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ em uma coluna e $36 \text{ ml}/\text{minuto}$ na outra. Ambas as colunas foram inoculadas com o microrganismo *A. niger* da coleção da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ. Na Figura 3 observa-se o comportamento da produção de

CO₂ devido à respiração dos microrganismos, sendo a curva 1 a resposta na saída da coluna que foi alimentada com fluxo de 12 ml.min⁻¹, e a curva 2, a resposta na saída da coluna que recebeu um fluxo constante igual e 36 ml/minuto na outra. Ambas as colunas foram inoculadas com o microrganismo *A. niger* da coleção da Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro, RJ. Na Figura 3 observa-se o comportamento da produção de CO₂ devido à respiração dos microrganismos, sendo a curva 1 a resposta na saída da coluna que foi alimentada com fluxo de 12 ml.min⁻¹, e a curva 2, a resposta na saída da coluna que recebeu um fluxo constante igual a 36 ml.min⁻¹. Vê-se que devido ao aumento da atividade biológica no meio de fermentação, a concentração de CO₂ expelida com o ar na saída de cada coluna varia de um valor muito baixo, próximo de zero por cento, vai crescendo ao longo do tempo, e depois de uma inflexão começa a decrescer até que a atividade biológica cesse devido à falta de condições de crescimento, por exemplo, por falta de nutrientes. Esta condição, próxima do zero por cento de concentração não está sendo mostrada nas curvas. Entretanto, ainda deve ser extraído o conteúdo de enzimas excretadas no meio e verificar se as enzimas de interesse, no caso, as que promovem a hidrólise da Celulose, são mais produzidas em qual situação. Assim, mediu-se a atividade da Endoglucanase, chegando-se aos valores de 66,48 U/g, no caso da curva 1, e 54,20 U/g, no caso da curva 2.

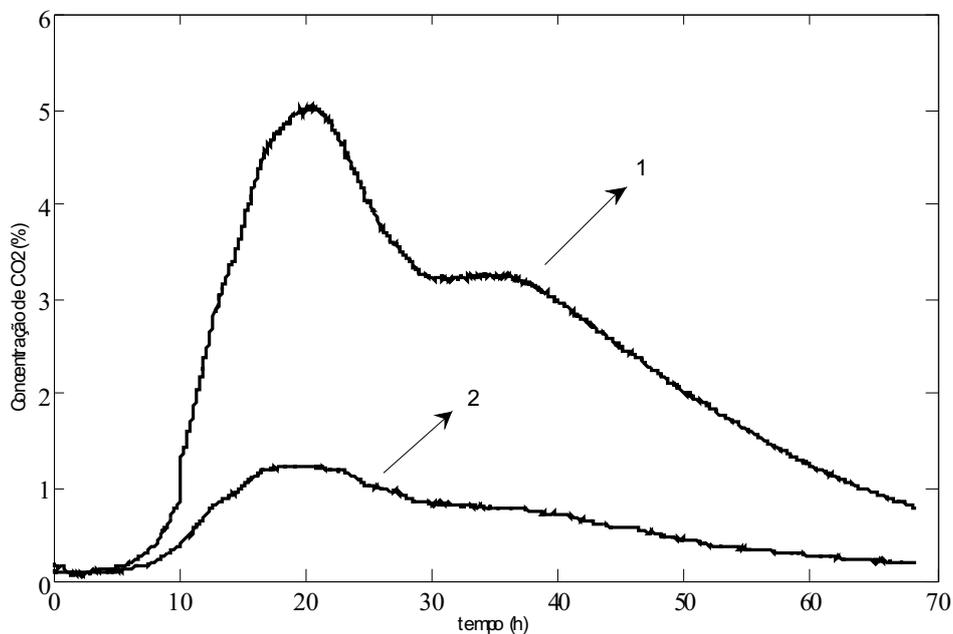


Figura 3 – Respostas de concentração de CO₂. Curva 1: taxa de fluxo de ar de 12 ml.min⁻¹. Curva 2: taxa de fluxo de ar de 36 ml.min⁻¹. Ambos experimentos foram iniciados com umidade relativa inicial do substrato igual a 80% e mantidos alimentados com umidade relativa do ar igual a 60% durante a fermentação.

Conclusões

Neste trabalho, foi mostrado que o desenvolvimento de um sistema automático de controle de variáveis e parâmetros que permitem a um operador escolher patamares de atuação para o fluxo de ar que alimenta um reator de fermentação sólida pode auxiliar na compreensão de um PFS. A instrumentação usada no sistema pode ser expandida em mais canais de medida e atuação, ou controle, de forma a realizar vários processos simultâneos, inclusive a determinação do crescimento cinético em diferentes condições.

Agradecimentos

CNPq, FINEP, e EMBRAPA

Referências

- BELLON-MAUREL, V.; ORLIAC, O.; CHRISTEN, P. Sensors and measurements in solid state fermentation: a review. **Process Biochemistry**, London, v. 38, p. 881-896, 2003.
- CANNEL, E.; MOO-YOUNG, M. Solid-State systems. **Process Biochemistry**, London, v. 15, p. 2-7, 1980.
- FARINAS, C. S.; SCARPELINI, L. M.; MIRANDA, E. A.; BERTUCCI NETO, V.; COURI, S. Evaluation of operational parameters on the precipitation of endoglucanase and xylanase produced by solid state fermentation of *Aspergillus niger*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, [201-]. In press.
- RAHARDJO, Y. S. P.; TRAMPER, J.; RINZEMA, A. Modeling conversion and transport phenomena in solid-state fermentation: A review and perspectives. **Biotechnology Advances**, New York, v. 24, p. 161-179, 2006.

