

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

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

EDITORES

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

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2010

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

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

Comitê de Publicações da Unidade

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

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

1ª edição

1ª impressão (2010): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

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

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

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

ISBN:

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

CDD 21 ED 628.4458
631
363.7

© Embrapa 2010



CARACTERIZAÇÃO 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: 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.

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%.

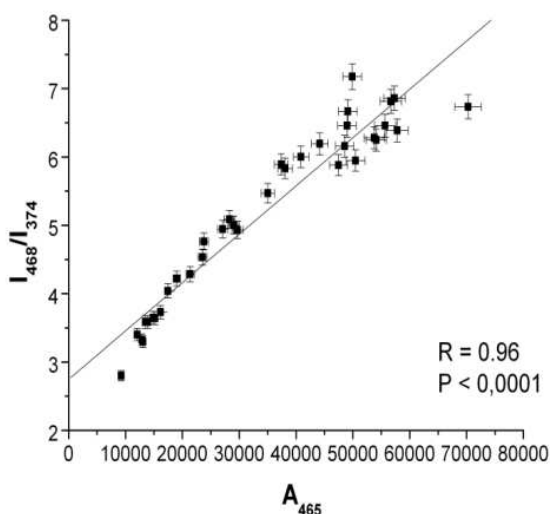


Figura 1 - Correlação entre as metodologias utilizadas de Milori (A_{465}) x Kalbitz (I_{468}/I_{374}).

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.

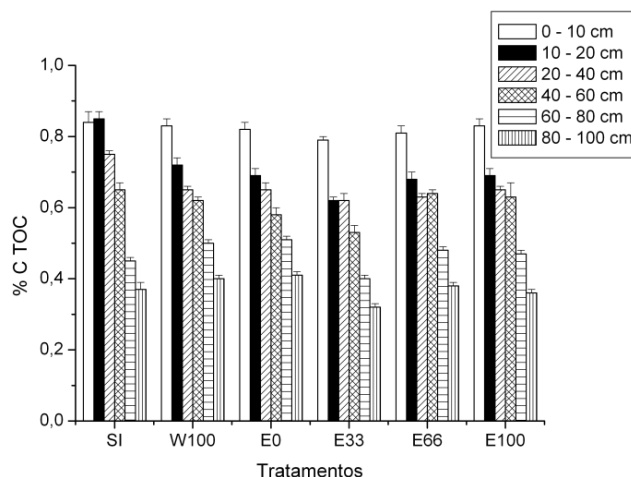


Figura 2 - Dados dos teores de carbono para as amostras de solo inteiro determinadas pelo método de COT.

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.

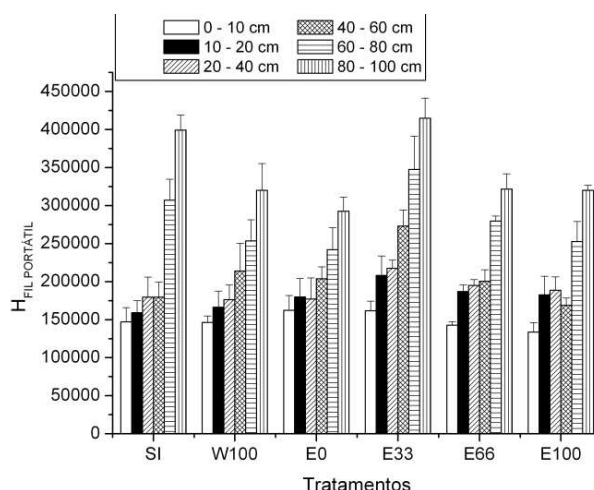


Figura 3 - Valores de $H_{FIL\ PORTÁTIL}$ obtidos para todas as amostras de solo inteiro de Argissolo Vermelho no perfil da amostragem.

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.

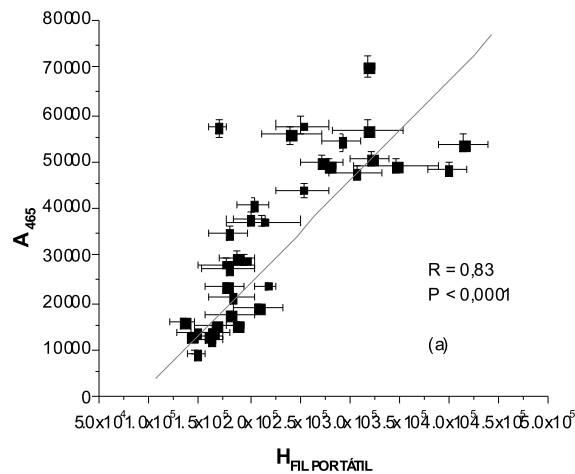


Figura 4 - Correlação entre o grau de humificação determinado por FIL portátil ($H_{FIL PORTÁTIL}$) e a metodologia de Milori (A_{465}).

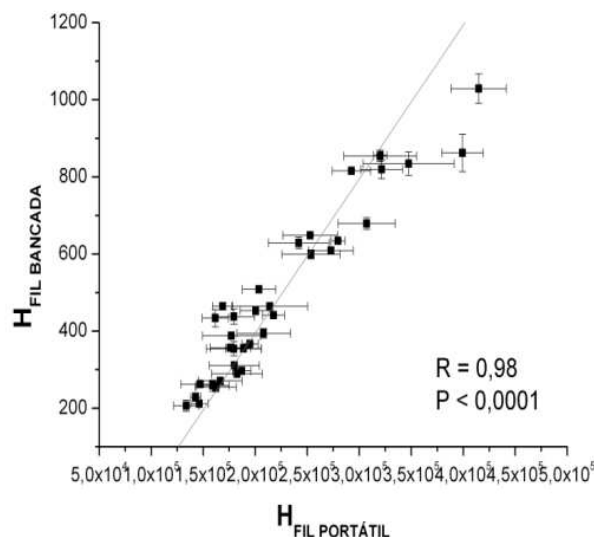


Figura 5 - Correlação entre o grau de humificação determinado por FIL portátil ($H_{FIL PORTÁTIL}$) e por FIL de bancada (H_{FIL})

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.