

**XII**



**Encontro Brasileiro de Substâncias  
Húmicas e Matéria Orgânica Natural**

Matéria orgânica e suas multifuncionalidades

16 a 20 de outubro de 2017 / Sinop / MT

**Livro de Resumos**

**Editor – Etelvino Henrique Novotny**



## **Palestras**



## Multifunctionality of soil organic matter

---

**Blum Winfried E.H.<sup>1</sup>, Schiefer Jasmin<sup>1</sup>, Lair Georg J.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Professor Em., Institute of Soil Research, University of Natural Resources and Life Sciences (BOKU), Vienna, Austria.  
E-mail: winfried.blum@boku.ac.at

**Key-words:** Biogenic and pyrogenic soil organic matter, formation, persistence, functions.

### Extended Abstract

Processes of the formation of biogenic soil organic matter (SOM) are described, based on the analysis of a soil chronosequence between < 50 years and about 9.000 years on sediments of the Danube River, east of Vienna, with a continuous and homogeneous chemical and mineralogical composition.

The accumulation of SOM and its persistence with time under different types of land use and temperature conditions are shown, indicating that the formation and accumulation of SOM depends strongly on the type of land use, but decreases intensively within the first 400 years of soil formation, when SOM accumulation becomes extremely slow (Blum et al., 2015; Todorovic et al., 2015).

Concomitantly, the chemical composition of SOM changes from more labile to more stable organic compounds, with a mean accumulation of C-org. of 1.5 mg C /kg soil /year within 8,000 years in the clay fraction, under temporarily agriculturally used soils. - Moreover, thermographic and <sup>13</sup>C-NMR analytical data from clay sized fractions in topsoils show distinct changes from more labile to more stable SOM compounds between 350 and 9,000 years of soil formation (Blum et al., 2015).

From these and further observations we conclude, that the persistence of SOM highly depends on its spatial accessibility within the soil structure.

Based on these findings, we describe the main functions of SOM as the basis of life for all soil biota, strongly influencing soil biodiversity. Moreover, SOM is one of the most important factors for plant nutrition and agricultural and forest biomass production (Schiefer et al., 2016), especially in tropical and subtropical soils with poor chemical and mineralogical composition, and therefore the only soil components supporting high resilience and performance, as well as filtering, buffering and transformation between the atmosphere, the groundwater, and the plant cover. In this context SOM is also of great importance for the development and the stability of the topsoil structure. Finally, SOM is a most influential factor in the soils as interfacial low entropy systems, with resilience, based on maximum entropy production.



## References

BLUM, W.E.H.; LAIR, G.J.; SCHIEFER, J. **Agrochemistry and Soil Science**, v. 64, p. 383–390, 2015.

SCHIEFER, J.; LAIR, G.J.; BLUM, W.E.H. **Agriculture Ecosystems and the Environment**, v. 230, p. 283-293, 2016.

TODOROVIC, G.R.; Lair, G.J.; Blum, W.E.H. **Catena**, v. 121, p. 53-67.



## Efeitos fisiológicos das substâncias húmicas

---

**Luciano Pasqualoto Canellas<sup>1</sup>, Fábio Lopes Olivares<sup>1</sup>**

<sup>(1)</sup> Professor Associado, Núcleo de Desenvolvimento de Insumos biológicos para a Agricultura da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, canellas@uenf.br; fabio.olivares@gmail.com

**Palavras Chave:** ácidos húmicos; eficiência de uso de nutrientes; regulação do crescimento; mitigação de estresses abióticos.

### Resumo Expandido

A agricultura industrial (de alto uso de insumos externos) é uma das atividades mais impactantes que o homem produziu. Perda da diversidade, degradação das terras e uniformização da paisagem, contaminação do ambiente e de trabalhadores, exclusão social são consequências sempre justificadas pela necessidade de produzir mais para uma população sempre crescente. Só que não. Nem a fome, nem a insegurança alimentar no Brasil e no mundo diminuíram. Ao contrário, o último relatório da FAO, o braço agrícola da ONU, traz mais do que números frios e preocupantes. Depois das guerras, entre as principais causas do crescimento significativo de pessoas famintas no mundo estão à concentração desigual de recursos e as perdas agrícolas decorrentes de eventos climáticos extremos e de estresses abióticos, principalmente falta de água. Nesse quadro pouco promissor salienta-se, ainda, os altos custos de produção agrícola e a dependência externa dos insumos usados atentando, inclusive, contra nossa soberania. Enquanto os preços das *commodities* agrícolas estavam em alta tanto os custos como as consequências da atividade foram relevadas e as agriculturas chamadas de alternativas (ecológicas, orgânicas etc.) foram confinadas em seus nichos de atuação. Hoje, tanto universidades como instituições de pesquisa públicas ou privadas já falam na necessidade de um novo tipo de intensificação da atividade agropecuária, a intensificação ecológica. Tornar os processos de produção mais ambientalmente amigáveis sem questionar a perversa concentração de terras e de recursos (MAPA x ex-MDA) não mudará a estrutura de produção, mas pelo menos atenuará um pouco seus impactos.

O uso dos insumos biológicos em substituição aos insumos químicos – agricultura de substituição – por si só, é só isso mesmo. Trocar um pelo outro. No entanto, existe um valor simbólico que não é palpável e material que é a possibilidade de questionar o modo de produção por meio da disputa de processos tecnológicos. O valor dos insumos biológicos pode ir mais além da já bem conhecida economia proporcionada (como na sempre mencionada interação rizóbio-soja). Diferente dos insumos químicos tradicionais, os biológicos, para funcionarem – no sentido de darem retorno econômico - dependem de muitos fatores, entre eles, conhecimento e ambiente. Essa



necessidade de interação tem servido, na prática, para induzir mudanças de comportamento na atividade agrícola.

As substâncias húmicas têm sido utilizadas em baixas concentrações diretamente sobre as plantas e no solo desde o século XVIII. Seu uso na promoção do crescimento vegetal ou na bioestimulação tem avançado muito não só no Brasil. De acordo com du Jardin (2015) o crescimento do uso de bioestimulantes é de cerca de 10% ao ano independente do indicador medido (vendas, hectares ou número de usuários). O efeito médio sobre as plantas é de cerca de 21% de crescimento da parte aérea e/ou da raiz em condições controladas (Rose et al., 2014). Porém, no campo a conversa é outra. Os artigos publicados com resultados a campo expõe uma tendência geral da sociedade eletrônica de hoje, ou seja, é fácil encontrar os efeitos positivos (uma compilação destes pode ser encontrada em Canellas et al., 2015). Mais raros são os artigos que não apresentam respostas como o de Hartz et al., (2010) que usaram produtos húmicos diretamente sobre o solo (de alta fertilidade natural e adubado quimicamente).

Entender como as substâncias húmicas modificam o funcionamento das plantas (fisiologia vegetal) é fundamental para o sucesso dos bioestimulantes fabricados à base desses materiais. O objetivo dessa apresentação é de apresentar resultados obtidos com a experimentação de campo e de laboratório realizadas no Núcleo de Desenvolvimento de Insumos para a Agricultura (NUDIBA) da UENF. Processos como a absorção mais eficiente de nutrientes, alterações nas taxas fotossintéticas, modificações no metabolismo do carbono e do nitrogênio, alterações em rotas bioquímicas do metabolismo secundário (fenilpropanóides e ácido mevalônico), mudanças no padrão de exsudação e alterações na comunidade bacteriana da rizosfera são discutidos (Canellas & Olivares, 2014).

As respostas das plantas às substâncias húmicas tendem a serem melhores em condições moderadas de estresse sugerindo um papel central desses insumos na mitigação de efeitos de estresses abióticos. Por fim, é discutida a possibilidade do uso combinado das substâncias húmicas com bactérias promotoras do crescimento vegetal. Como a matéria húmica é, por definição, relativamente recalcitrante a ação microbiológica, e apresenta em solução uma conformação favorável à preservação das células, seu uso como veículo de introdução de microrganismos benéficos na agricultura tem sido estimulado pelo Nudiba.

### **Agradecimentos**

As pesquisas realizadas no Nudiba foram financiadas com recursos do CNPq, FAPERJ, PLURICANA-FINEP, INCT para Fixação Biológica do Nitrogênio.



## Referências

- CANELLAS L. P.; OLIVARES F. L. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. **Chemical and Biological Technologies for Agriculture**. v. 1, n. 3., 2014.
- CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F. L.; AGUIAR, N. O.; JONES, D.; NEBBIOSO A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p. 15–27, 2015.
- du JARDIN, P. Plant biostimulants: definition, concept, main categories and regulation. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p.3–14. 2015.
- HARTZ, T. K.; BOTTOMS, T. G. Humic substances generally ineffective in improving vegetable crop nutrient uptake or productivity. **Horticulture Science** v. 45, p. 906–910, 2010.
- ROSE, M. T.; PATTI, A. F.; LITTLE, K.R.; BROWN, A. L. A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. **Advances in Agronomy**, v. 124, p. 37–89, 2014.



## Relaxometry in humics and biochar

---

### Pellegrino Conte

Full Professor; Department of Agricultural, Food and Forestry Science, University of Palermo; Palermo, Italy, v.le delle Scienze ed. 4; pellegrino.conte@unipa.it

**Key-words:** NMR; Relaxometry; Biochar; Environment; Natural Organic Matter; Humic Substances

### Extended Abstract

NMR relaxometry refers to the ensemble of techniques which allow measurement of the time needed for either the longitudinal ( $M_z$ ) or the transverse ( $M_{xy}$ ) magnetization to return to the equilibrium status after the nuclei are excited by the application of a radio-frequency pulse. While the longitudinal magnetization is realigned along the z-axis, the transverse magnetization becomes null due to the dephasing of all its components in the transverse plan. The rate of the two relaxations are referred to as longitudinal relaxation rate ( $R_1=1/T_1$ ) and transversal relaxation rate ( $R_2=1/T_2$ ), respectively.  $T_1$  and  $T_2$  are the longitudinal and the transversal relaxation times, respectively.

Here the evaluation of the  $T_1$  values for environmental systems such as biochar and humics are reported. In particular, NMR relaxometry with fast field cycling (FFC) setup will be discussed.

FFC-NMR relaxometry is a low field NMR technique which allows achievement of the molecular dynamics of naturally occurring systems on a scale which cannot be monitored by the widely applied high field NMR technique. In fact, while the latter monitors dynamics within a frequency range of  $>10^8$  Hz, the former (i.e. FFC-NMR relaxometry) allows monitoring of frequency motions ranged between  $10^5$  and  $10^8$  Hz.

As water is placed in solid porous materials (e.g. biochar) or it is used as a solvent to dissolve natural organic matter (i.e. humic substances), longitudinal relaxation (and, hence,  $T_1$  values) for the protons in water molecules are dominated by the presence of strong relaxation sinks at the solid-liquid/solute-solvent interfaces. These can be imputable to the weak interactions occurring among water molecules and the different materials interacting with water. In particular, a reduction of the rotational tumbling rate is associated to an enhancement of the  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dipolar interaction efficiency, thereby providing shorter  $^1\text{H}$   $T_1$  values. As an example, small-sized pores do not allow fast molecular motions due to space restrictions. For this reason,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dipolar interactions between liquid state molecules and solid state surfaces result very efficient. Shorter  $T_1$  values are, retrieved. Conversely, increasing molecular mobility due to pore size enlargement weakens  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  dipolar interactions so that longer relaxation times are achieved. As the number and size of the



different sized particles become heterogeneous, water persists in a wide variety of differently sized pores thus providing a broad ensemble of longitudinal relaxation times that appear continuously distributed. Water molecules residing inside the smallest particle pores provide a range of  $T_1$  values closer to the shortest  $T_1$  limit. Conversely, water located in the largest particle pores give  $T_1$  values closer to the longest  $T_1$  limit. All  $T_1$  values between the two limits are due to water molecules moving inside particle pores having sizes lying between the two extremes.

According to the aforementioned mechanism, it can be expected that the higher the affinity between water and a dissolved solute (e.g. dissolved organic matter), the shorter are the  $T_1$  values that can be measured.

The discussion will deal with the more recent developments of fast field cycling NMR relaxometry for the understanding of the water dynamics in the presence of biochar and natural organic matter such as humic substances.



## Organic matter in soils: Our greatest but unappreciated resource

---

Michael H.B. Hayes<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup> Professor; Carbolea Research Group Chemical Sciences Department University of Limerick, Ireland, michael.h.hayes@ul.ie

**Key words:** Soil organic matter (SOM); depletions of SOM; humic substances compositions; humin; humeomics; protection of humics.

### Introduction

It is estimated that there are ca  $2.35 \times 10^{15}$  tonnes of Organic Carbon (OC) in the top 3 m of the world's soils. That is ca 4 x the amount of C in all living matter on the earth's surface. Johnson (1995) has shown how, by changing soil management from, for example permanent pasture or forestry to long term cultivation a serious depletion in the content of soil organic matter (SOM) or of soil organic carbon (SOC) will take place until a new equilibrium is reached in which further depletion does not occur. However, at this new equilibrium soil structure and stability will be significantly degraded, serious soil erosion will occur, and fertility will be lost. Rattan Lal (current President of IUSS) has estimated that 50-70% of the world's reserves of SOC have been lost because of the cultivation practises that are in operation. It is therefore essential that every effort is made to raise awareness of this very serious threat, and to urge that resources be deployed to promote efforts to preserve the structures and productivities of our soils. A better awareness of the compositions, associations, and reactivities of the components of SOM is important for a better approach to an understanding of what is needed.

### Compositions of Soil Organic Matter

Humic substances (HSs) are regarded as the 'seats' of the fertility and reactivities of SOM, and an awareness of the compositions and associations of these is important for an understanding of their roles in soil. An article by Lehmann and Kleber (2015) has claimed that HSs do not exist as a recognisable class. Instead they propose that organic materials in soil undergo a continuum of degradation processes culminating in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. That statement rejects the classical concepts as outlined in Hayes and Swift (1978). In these, based on suggestions by Kononova (1966), Hayes and Swift separated SOM into two groups:

- (I) Unaltered materials, including fresh debris and transformed debris;
- (II) Transformed products or HUMUS with no morphological resemblances to their substances of origin. These are subdivided into:
  - (IIa) Amorphous brown Humic Substances (HSs) differentiated into Humic Acids (HAs), Fulvic Acids (FAs) and Humins; and



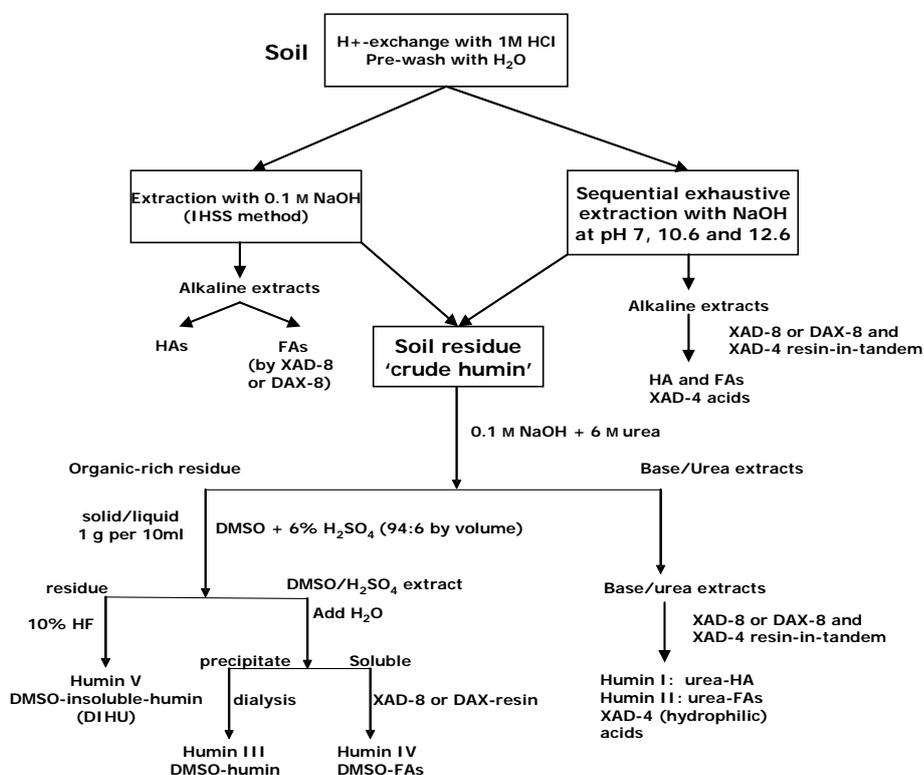
(IIb) Compounds in recognisable classes, e.g. polysaccharides, peptides, altered lignins, etc. that can be synthesized by microorganisms or arise from alterations of similar products in soil.

These definitions clearly separate materials designated as HSs into a distinct class. Since these definitions were formulated considerable advances have been made in studies of humin, and a case can now be made to consider humin as a separate category of SOM components.

### Compositions of Humic Substances

Humic substances arise from transformations of organic debris of plant, soil biota, and microbial origins. The transformations will be gradual and inevitably some components that belong in the category of humus will be present in the gross mixture that would include the humic fractions. In an effort to achieve a more definitive characterisation of the humic acid (HA) and fulvic acid (FA) fractions, Song et al., (2011) modified the IHSS extraction process to give HAs as distinct from what they would call the HA fractions of IHSS (Fig. 1).

**Figure 1.** Exhaustive extractions of soil to give the humic components, humic acids (HAs) and fulvic acids (FAs), and the non-humic materials, the XAD-4 acids, and humin (Note HAs in sequential extractions were resin treated).



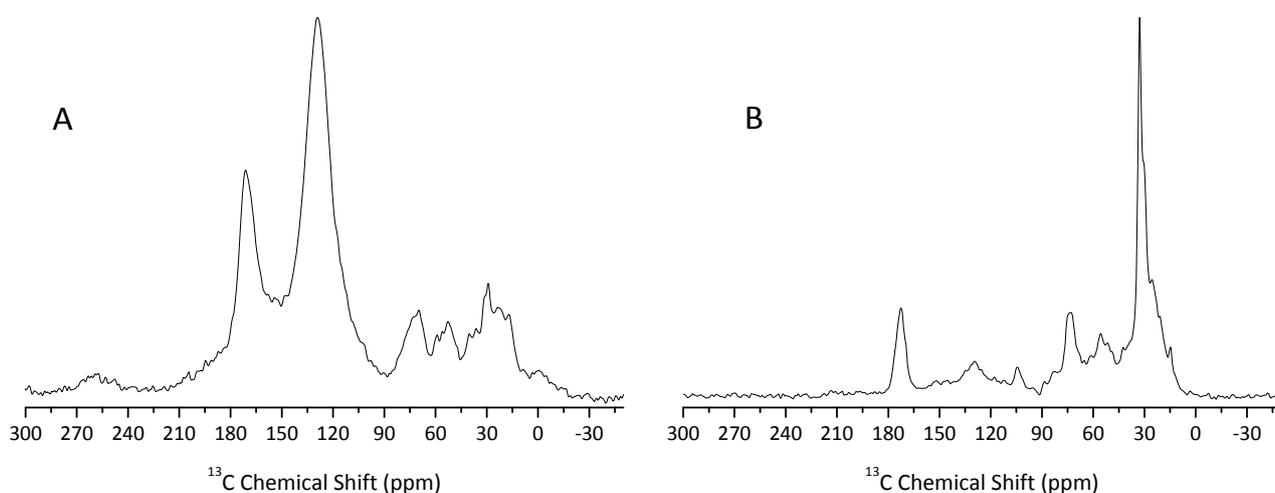


In order to get a fractionation on the basis of charge density they extracted the H<sup>+</sup>-exchanged soil exhaustively at pH 7 then exhaustively at pH 10.6 (the pH of 0.1 M sodium pyrophosphate), then exhaustively with 0.1 M NaOH, then exhaustively with 0.1 M NaOH made 6 M with respect to urea. The base/urea extracted up to 20% additional material that was similar to that isolated in 0.1 M NaOH. The HA fractions that precipitated at pH 1 were re-dissolved in 0.1 M NaOH, diluted to <50 ppm, adjusted to pH 2 (Hayes et al., 2012) then passed on to XAD-8 ((poly)methylmethacrylate) and XAD-4 (styrene divinyl benzene) resins in tandem (see Hayes et al., 2012 for details missing in Fig.1) The materials recovered from XAD-8 (after H<sup>+</sup>-exchanging) are regarded as HAs, those from the XAD-4 as XAD-4 acids (see Fig. 1 and Hayes et al., (2012)).

Following the extractions with base/urea, the residual materials were dialysed (to remove salts and urea), freeze dried, then exhaustively extracted with dimethyl sulphoxide (DMSO) containing 6% (v/v) concd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. When that extract was added to water humin was precipitated (as detailed in Fig. 1. That humin is entirely different from the humic fractions. Thus we no longer consider humin to be classed as a HS.

The NMR spectra in Fig. 2 clearly illustrate the compositional differences between the Mollisol HA and humin fractions. Note the distinctive aromatic signal (probably influenced by the presence of biochar) in the HA sample, and in contrast note the dominance of the aliphatic hydrocarbon signal (15-40 ppm) in the humin. There is evidence for some carbohydrate (70-80 and 105 ppm), peptide (50-60 ppm, and lignin (150 and 56 ppm) residues in the humin. There are compositional differences between humics from different soils, but humin compositions were the same for all the soils we have studied (Hayes et al., 2017).

**Figure 2.** CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra of Mollisol HA (A) and humin(B)





Degradation studies have given indications of the component molecules in HSs. However, the humeomics approach of the Piccolo Group in the University of Naples has promise for advancements of structural studies (Nebbioso & Piccolo, 2011). That approach involves a High Pressure Size Exclusion Chromatography (HPSEC) fractionation of the humic associations (suprastructures). The fractions are subjected to a sequence of isolation processes: first, organic solvent soluble materials are isolated, followed by cleavage (and isolations) of weakly bonded esters in the residues, then of strongly bonded esters, and finally of ether linkages. Products are identified using advanced analytical instrumentation. It would be appropriate to carry out model studies to determine if artefacts are formed in the processes. Also it might be appropriate to apply the technique to extensively fractionated humic fractions as outlined in Figure 1.

The Piccolo Group has outlined an exciting procedure that 'macromolecularises' HAs into structures that have a high degree of resistance to microbial degradation in soil, and without affecting plant yields. The process involves what is described as oxidative biometric catalysis using an Fe(III) porphyrin formed from *meso*-tetra (2,6-dichloro-3-sulfonatophenyl) porphyrin and FeSO<sub>4</sub>. This gives rise to the formation of covalent intermolecular linkages via a free radical mechanism. The study has been extended to field soils where the catalyst is applied to the surface soil. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or sunlight activates the system. The degradation of SOM, as indicated by decreased evolution of CO<sub>2</sub>, is significant (see Nuzzo et al., 2016, 2017). The role of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, is important for the catalysis, though sunlight will have the same effect. Applications of TiO<sub>2</sub> have complimentary effects.

## References

- HAYES, M.H.B. et al. **Organic Geochem**, v. 52, p. 13-22, 2012.
- HAYES, M.H.B.; SWIFT, R.S. Soil organic colloids In: HAYES M.H.B.; GREENLAND, D.J. eds, The chemistry of soil constituents. Chichester: Wiley, 1978, p. 179-320.
- HAYES, M.H.B. et al. **Advances in Agronomy**, v. 143, p. 48-138, 2017.
- JOHNSON, M.G. The role of soil management in sequestration of soil carbon. In: LAL, R. et al. (eds.) Soil management and the greenhouse effect. Boca Raton: Lewis Publ., 1995 p. 351-364.
- KONONOVA, M.M. Soil organic matter. Pergamon Press, Oxford, 1966.
- LEHMANN, J.; KLEBER M. **Nature**, v.528, p. 60-68, 2015.
- NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. *BioMacromolecules* v.12, p. 1187-1199, 2011.
- NUZZO, A. et al., **Biol Technol Agric**, 2017, 4: 12, 6pp, 2017.
- NUZZO, A. et al., **Biol Fert Soils**, v. 52, 585-593. 2016.
- SONG et al. **Naturwissenschaften** , v. 98, p. 7-13, 2011.



## Preparo e utilização de biocarvões (biochar) em processos tecnológicos

**Antônio Sálvio Mangrich<sup>1</sup>, Tassy Thaiza da Silva Matos<sup>2</sup>, Juliana Schultz<sup>3</sup>, Estela Mari da Cunha Cardoso<sup>4</sup>, Mayara Fornari<sup>5</sup>**

<sup>(1)</sup> Professor pesquisador; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; asmangrich@gmail.com; <sup>(2)</sup> Estudante de doutorado Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; tassyamatos@gmail.com; <sup>(3)</sup> Pós-doc; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; julianashultz@yahoo.com.br; <sup>(4)</sup> Estudante de doutorado; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; estelamcc@gmail.com; <sup>(5)</sup> Estudante de doutorado; Universidade Federal do Paraná; Curitiba, Paraná; mayaraforanari@gmail.com

**Palavras Chave:** pirólise, biocarvão, planta piloto, supercapacitores.

### Resumo Expandido

De forma genérica, os componentes lignocelulósicos, lignina, hemicelulose e celulose, quando são submetidos a aquecimento em atmosfera com baixo teor de oxigênio (pirólise) dão como produtos, biocarvão, bio-óleo (diesel verde) e biogás. Por outro lado, por compostagem, são produzidos gás natural, composto basicamente por metano, e húmus. As vantagens para o processo de pirólise está no total controle do processo, da produção do biocarvão, que pode ser usado como condicionador orgânico de solos, forte fixador de carbono, e como combustível, produz também bio-óleo e biogás que são usados como combustível e como produtos para plataformas de diversos compostos químicos importantes. A compostagem, ou biodigestão, resulta em húmus, composto de substâncias húmicas e não húmicas, também condicionadores orgânicos de solos, além de gases de forte efeito estufa como o metano e o óxido nitroso.

A biomassa, matéria prima, juntamente com as condições de pirólise são os fatores mais importantes que controlam as propriedades dos produtos resultantes e, portanto, refletem nos seus comportamentos, funções e destinos em solos ou outras aplicações (Verheijen et al., 2010)..

Alguns estudiosos sugerem estruturas químicas para esses materiais, o que pode ser considerado como um grave erro didático, pois leva os leitores a pensarem que biocarvões ou substâncias húmicas são, como outras substâncias químicas, compostas de um único tipo de moléculas. Esses materiais com composição extremamente complexas são formados por muitos tipos de estruturas químicas, que podem apresentar similaridades entre elas. O Prof. Alessandro Piccolo da Universidade de Nápoles, Itália, defende que as substâncias húmicas são compostas de supramoléculas, constituídas de pequenos blocos moleculares que atuam separadamente, ou em conjunto como supramoléculas, de acordo com as necessidades das plantas e de outros organismos vivos do ambiente.

As biomassas, matérias primas para a produção de biomateriais por pirólise, podem vir tanto de rejeitos agroindustriais, como de resíduos sólidos abundantes em lixões. Assim, pode-se obter biocarvão a baixo custo sendo, por



consequente, a conversão de biomassa em biocarvão como adsorvente de poluente para melhorar a gestão dos resíduos e proteção do ambiente, um processo da química verde economicamente importante (Tan et al., 2015). Ainda relativo aos benefícios ambientais, em 2014 nosso grupo publicou artigo onde exploramos a viabilidade da produção de energia e de condicionadores orgânicos de solos por pirólise de rejeitos de biomassas da agroindústria brasileira, que em alguns casos são poluentes ambientais potenciais. Utilizamos resíduos de madeira de eucalipto, farelo de mamona, casca de coco, bagaço de cana-de-açúcar e aguapé, que em muitos casos representa problemas de cobertura excessiva de corpos d'água. A casca de coco verde, rejeito do processamento de coco nas indústrias e consumo de água de coco, principalmente nas praias, pode representar um risco substancial para a saúde pública. O coco furado para a extração da água, ou cortado em metades, retém água da chuva nos lixões, possibilitando o desenvolvimento de *Aedes aegypti*, o mosquito que transmite dengue, chikungunya e febre amarela, entre outras viroses, principalmente em países com clima tropical como o Brasil. Outra vantagem observada foi que bio-óleo produzido a partir da casca de coco apresentou poder calorífico total de  $30 \text{ MJ kg}^{-1}$ , cerca de 70 % do valor para o óleo combustível mineral (Doumer et al., 2014).

Trabalhando com outros grupos especialistas em eletroquímica estamos produzindo biocarvão para uso em sensores eletroquímicos e como placas de supercapacitores armazenadores de energia.

Em 2013 descreveu-se, pela primeira vez, o uso de técnicas eletroanalíticas para avaliação de propriedades adsorventes de biocarvão, utilizando-o como modificador de eletrodo e sua aplicação para pré-concentração e determinação de chumbo (II) e cádmio (II) por voltametria de adsorção de pulso diferencial. Amostras de biocarvões foram obtidas a partir de farelo de mamona, resíduo da produção de biodiesel, usando um conjunto predefinido de condições experimentais, variando a taxa de aquecimento, a temperatura final e o período de aquecimento. Posteriormente essas amostras foram utilizadas para a preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados com os biocarvões. O método proposto foi considerado bom para análise de simulados de efluentes industriais (Suguihiro et al., 2013).

Em 2015 reportou-se também, pela primeira vez, a determinação do herbicida paraquat (1,1'-dimetil-4,4'-bipiridina-dicloreto) por voltametria de adsorção de pulso diferencial. Usando um eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão obtido a partir de farelo de mamona a diferentes temperaturas (200-600 °C). A melhor resposta voltamétrica foi verificada usando biocarvão produzido a 400 °C (Kalinke et al., 2015).

Ainda em 2015 descreveu-se a síntese de nanopartículas de magnetita superparamagnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em biocarvão obtido a partir de extrato de tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*), utilizando processo de um único passo



compatível com os princípios da química verde. As partículas porosas produzidas continham nanopartículas de óxido de ferro com tamanhos médios na faixa de 20-35 nm. As medidas magnéticas revelaram que o material era superparamagnético na temperatura ambiente (Khan et al., 2015).

Em 2017 utilizou-se esse material magnetizado como adsorvente para remover dois pesticidas neuro-ativos de águas de reservatórios agrícolas no Nordeste. Comparado com biocarvão ativado, a capacidade de adsorção do biocarvão magnético foi menor, porém apresenta a possibilidade de ultrapassar um dos grandes problemas que é o da retirada do biocarvão do meio aquoso, após a adsorção do agrotóxico utilizando imã de neodímio (Matos et al., 2017).

Aplicou-se biocarvões preparados a partir de diferentes biomassas em dois solos arenosos brasileiros do Nordeste. Os resultados foram encorajadores no aumento da capacidade de retenção de água desses solos (Mangrich et al., 2015).

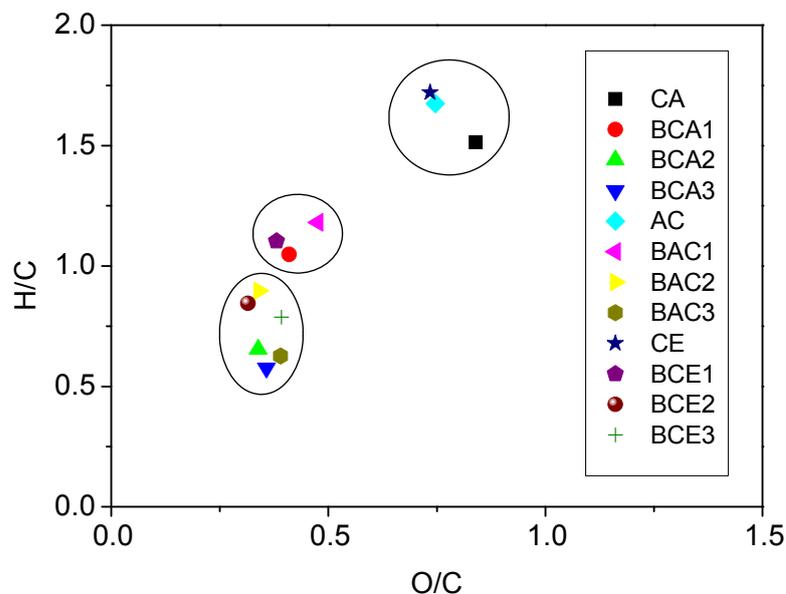
Em outro trabalho, eletrodos de armazenamento de energia foram desenvolvidos a partir de biocarvão. Pastilhas de biocarvão foram fabricadas e apresentaram altos comportamentos capacitivos. Eletrodo de biocarvão puro foi submetido a curvas galvanostáticas de carga contínua que atingiram  $9,2 \text{ F g}^{-1}$  de capacitância específica e alta durabilidade.

As pesquisas continuam nessa linha e, recentemente, obtivemos biocarvão com estruturas de grafeno acopladas a óxidos metálicos. Esse material será testado como eletrodo de supercapacitores armazenadores de energia.

Num outro aspecto do trabalho, visando a avaliação da produção industrial de biocarvão, foram utilizadas amostras de resíduos de biomassa de bagaço de cana-de-açúcar (CA), casca esgotada de acácia negra (*Acacia mearnsii*) (AC) e capim-elefante (CE). Todas foram pirolisadas a baixa temperatura (350 °C) em três fornos diferentes: (1) forno tubular de laboratório, (2) planta piloto com forno rotativo de fluxo contínuo; e (3) mufla industrial. Os resultados obtidos da análise elementar de todas as amostras mostraram que no geral o processo de pirólise causou o aumento do teor de carbono, o que está relacionado a formação de grupos aromáticos condensados, cuja ordem dos procedimentos que favoreceram a formação desse tipo de estrutura foi (3) > (2) > (1). Os resultados foram analisados com a ajuda do diagrama de van Krevelen mostrado na figura 1. Observa-se que as biomassas originais apresentaram as razões H/C e O/C maiores, os biocarvões preparados no forno tubular de laboratório (1) apresentaram essas razões com valores intermediários e os fornos 2 e 3 produziram biocarvões com os menores valores de H/C e O/C, indicando material com estruturas mais aromáticas condensadas e reduzidas.

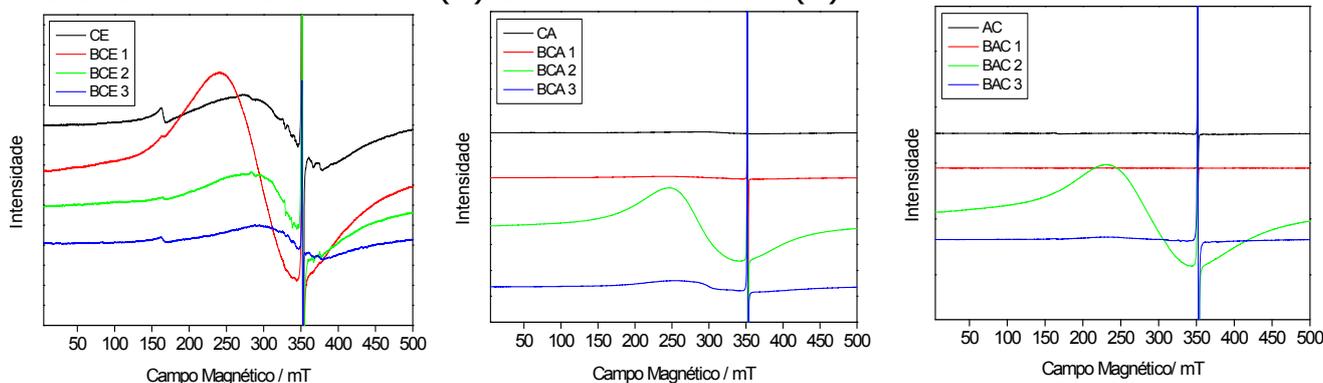


Figura 1. Diagrama de Van-Krevelen das biomassas *in natura* e seus respectivos biocarvões obtidos no forno tubular de laboratório (1), planta piloto com forno rotativo de fluxo contínuo (2) e mufla industrial (3).



Os espectros de EPR dos biocarvões (Fig. 2) apresentaram como sinal de radical livre orgânico, uma linha estreita, acentuada e centrada em 350 mT com  $g \approx 2,0$ . Os biocarvões produzidos em geral, no forno do processo de fluxo (2), com exceção do CE, apresentaram sinal de íons  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) com uma linha de domínios concentrados com  $\Delta H_{pp} \approx 290$  mT;  $g \approx 2,2$ , em estrutura de coordenação octaédrica e/ou tetraédrica com distorção rômbrica. Os biocarvões produzidos a partir de CE apresentaram ainda íons  $Fe^{3+}$  em domínios diluídos com linha em 150 mT;  $g = 4,3$ .

Figura 2. Espectros de EPR das biomassas *in natura* e seus respectivos biocarvões obtidos no forno tubular de laboratório (1), planta piloto com forno rotativo de fluxo contínuo (2) e mufla industrial (3)



XV



Os espectros de EPR das amostras CE, BCE1, BCE2 e BCE3 apresentaram sinal com estrutura de sexteto de linhas de  $Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) com constante de acoplamento hiperfino,  $A \approx 10$  mT. Este valor de  $A$  indica estruturas de complexos de esfera externa dos tipos,  $Mn(O_2H)_6^{2+}CE$ ,  $Mn(O_2H)_6^{2+}BCE1$ ,  $Mn(O_2H)_6^{2+}BCE2$ ,  $Mn(O_2H)_6^{2+}BCE3$

Foi observado que os valores do fator-g para as biomassas antes da pirólise estavam próximos de 2,0040, ou seja, indicando que a maioria dos radicais presentes estariam centrados em átomos de oxigênio. Após a pirólise, os radicais livres tenderam a posições intermediárias com relação a átomos de carbono além de oxigênio ( $g \approx 2,0030-2,0040$ ), correlacionando com os resultados da análise elementar, uma vez que no processo de pirólise houve redução do teor de oxigênio e aumento do teor de carbono (Liao et al., 2014).

Observou-se que a quantidade de spin  $g^{-1}$  de todas as amostras dos biocarvões são maiores do que suas matérias-primas, o que mostra que o processo de pirólise, independentemente do tipo de forno utilizado, nesse trabalho, aumentou o número de radicais livres e os maiores valores ocorreram nos biocarvões preparados nos processos utilizando a planta piloto com forno rotativo de fluxo contínuo (2) e a mufla industrial (3).

O aumento da densidade de spins ocorre devido à quebra homolítica das ligações químicas durante o processo de pirólise das biomassas, como visto na equação abaixo. Vários mecanismos levam à formação dos mais variados tipos de radicais livres, alguns desses possíveis mecanismos são:



Resultados obtidos até o momento indicam que, na produção de biocarvão, a passagem do laboratório para o processo industrial (scale up) não se dá somente para o aumento de massas, mas tem que ser avaliado para cada novo tipo de biomassa e a tecnologia adotada.

No mês de julho foi iniciado o cultivo de aveia preta em uma área de 3 x 7 m<sup>2</sup> cedida e delimitada no Campus do Setor de Agrárias da UFPR. Nesse cultivo está sendo avaliado o comportamento da emissão dos principais gases contribuintes para o efeito estufa na atmosfera derivados de atividades agrícolas ( $N_2O$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ ), Foram aplicados os biocarvões BCE3 e BAC3 (produzidos pelo forno tipo mufla) juntamente com fertilizante nitrogenado. Tratam-se de 9 parcelas que consiste de 3 repetições de cada tratamento e do testemunho. As medições ocorrem no período da manhã em torno das 9 h 30 min em intervalos determinados (0, 15, 30 e 45 min) com o auxílio de câmaras de captação. O ar dentro de cada câmara é homogeneizado por 30 s antes de cada amostragem.

Também estão sendo feitas coletas de amostras do solo, em regiões fora da câmara, numa profundidade de 5 cm para posterior análises, como a



caracterização do solo, efeitos da aplicação de biocarvão nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo bem como a mineralização do C e do N no solo tratado. Os frascos com os gases coletados estão sendo enviados para análise por cromatografia gasosa no departamento de solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em parceria com o Prof. Dr. Cimelio Bayer.

### Referências

- DOUMER, M. E. et al. **J Anal Appl Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015.  
LIAO, S. et al. **Environ Sci Technol**, v. 48, n. 15, p. 8581–8587, 2014.  
MANGRICH, A. S. et al. **ACS Symposium Series**, v. 1206, p. 339–354, 2015.  
KHAN, M. Y. et al. **J Anal Appl Pyrolysis**, v. 116, p. 42–48, 2015.  
MATOS, T. T. S. et al. **J Braz Chem Soc**, v. 28, n. 10, p. 1975–1987, 2017.  
TAN, X. et al. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85, 2015.  
KALINKE, C. **Electroanalysis**, v. 28, p. 764–769, 2016.  
SUGUIHIRO, T. M. et al. **Bioresour Technol**, v. 143, p. 40–45, 2013.  
VERHEIJEN, F. et al. JRC Scientific and technical Report, 2009, 149p.



## Intensificação sustentável de sistemas de produção agropecuária e dinâmica da matéria orgânica dos solos

**Ladislau Martin-Neto<sup>1,2</sup>, Débora M.B.P. Milori<sup>1,3</sup>, Aline Segnini<sup>1,4</sup>, Patrícia P. Anção de Oliveira<sup>5</sup>**

<sup>(1)</sup> Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP; <sup>(2)</sup> Pesquisador, ladislau.martin@embrapa.br; <sup>(3)</sup> Pesquisadora, debora.milori@embrapa.br; <sup>(4)</sup> Pós-doutoranda, alinesegnini@hotmail.com; <sup>(5)</sup> Pesquisadora, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP, patricia.anchao-oliveira@embrapa.br

### Extended Abstract

O governo brasileiro implementou, desde 2010, um plano de agricultura de baixa emissão de carbono (Plano ABC) para promover a mitigação e adaptação às Mudanças Climáticas Globais através do desenvolvimento sustentável e redução as emissões de gases de efeito estufa (GEE) na agropecuária. Este Plano inclui o aumento da adoção de seis práticas e metas até 2020: plantio direto - aumento da adoção de 8 milhões de hectares; recuperação de pastagens degradadas - aumento de 15 milhões de ha; fixação biológica do nitrogênio - aumento de 5,5 mi ha; plantio de florestas - aumento de 3 mi ha; sistemas integrados de lavoura-pecuária-floresta - aumento de 4 mi ha; gerenciamento de resíduos de animais - tratamento de 4,4 mi m<sup>3</sup>. Nos últimos anos, a área de cerrados do Brasil com cerca de 200 milhões de hectares tornou-se a principal região de produção agropecuária do país. Normalmente os solos nesta região são ácidos, com toxicidade de alumínio e baixa fertilidade, e precisam ser bem manejados para obter condições adequadas para a produção agropecuária. Sob condições de bom manejo, observa-se um aumento na produção de biomassa com possibilidade de aumentar o teor de matéria orgânica do solo, gerando uma situação muito desejada de sequestro de carbono no solo (Bayer et al., 2006). Neste trabalho, serão apresentados resultados recentes que mostram a adoção de sistemas integrados de lavoura-pecuária-floresta (ILPF) em diferentes regiões do Brasil, chegando a 11,5 milhões de hectares em 2016. Nesse contexto existem vários desafios e oportunidades para pesquisas sobre matéria orgânica dos solos (MOS) e neste trabalho serão apresentados resultados recentes com o uso de ferramentas espectroscópicas baseadas em laser: "laser-induced breakdown spectroscopy" (LIBS) para análise de conteúdo da MOS (Nicolodelli et al, 2014) e fluorescência induzida por laser (LIF) para avaliação do grau de humificação da MOS, ambas usando amostras de solos intactos. Adicionalmente, o uso combinado de métodos de fracionamento químico e físico de solos com outras técnicas espectroscópicas, como <sup>13</sup>C NMR, ressonância paramagnética eletrônica, absorção e fluorescência UV-Vis, permitirão adequadas avaliações da MOS em sistemas de intensificação sustentável.



## 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**, v. 86, p. 237-245, 2006.
- NICOLODELLI, G.; MARANGONI, B. S.; CABRAL, J. S.; VILLAS-BOAS, P. R.; SENESI, G. S.; SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; SEGNINI, A.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Quantification of total carbon in soil using laser-induced breakdown spectroscopy: a method to correct interference lines. **Applied Optics**, v. 53, p. 2170-2176, 2014.



## Carvão hidrotérmico e suas aplicações em solos

---

Altair Benedito Moreira<sup>1</sup>, Márcia Cristina Bisinoti<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> Professor; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; altair@ibilce.unesp.br; <sup>(2)</sup> Professora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; mbisinoti@hotmail.com

**Palavras Chave:** Carvão hidrotérmico, carbonização hidrotérmica, liberação de nutrientes, fertilidade.

### Resumo

A carbonização hidrotérmica (CHT) é um processo que ocorre em meio aquoso sob temperaturas médias e pressões autogeradas, sendo capaz de transformar biomassa líquida e/ou sólida em um material sólido final rico em carbono comumente denominado carvão hidrotérmico. A caracterização física, química e morfológica do carvão hidrotérmico utilizando diferentes técnicas e análises permite conhecer não somente a composição do material, mas principalmente como os constituintes estão presentes e distribuídos, tornando possível avaliar a melhor aplicação para o carvão hidrotérmico. Carvão hidrotérmico produzido a partir da carbonização hidrotérmica dos resíduos de biomassa gerados pelas indústrias sucroalcooleiras mostrou ser uma alternativa para destino final da vinhaça e bagaço de cana. Estudos de liberação de nutrientes em diferentes extratores ácidos, básicos e na presença de íons competidores que simulam as condições naturais de solução de solo permitiram avaliar a disponibilidade dos nutrientes e principalmente a potencialidade do material em fornecer carbono orgânico. Estudos de caracterização das substâncias húmicas presentes no material também reforçam seu potencial fertilizante. Neste contexto, uma possível aplicação do carvão hidrotérmico será como um fertilizante organomineral de liberação lenta, com elevada capacidade de retenção de água.



## The Global Challenge of Soil Carbon

---

Elke Noellemeyer

Professor of Soil Science, Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de La Pampa, Santa Rosa, La Pampa, Argentina.  
enoellemeyer@gmail.com

**Key-words:** Ecosystem services; Global carbon stocks; Carbon sequestration mechanisms; Soil Management for C sequestration; Constraints for C sequestration; Policy and Socio-economic aspects.

### Extended Abstract

Soil carbon is at the heart of all soil-based ecosystem services, and there has been a continued effort to document and discern the different processes and factors that govern the delivery of these ecosystem services in any socio-environmental setting (Banwart et al. 2014). Most of these services are directly dependent upon Carbon cycling and the C stocks of the soil. Specifically climate regulation via the compensation of greenhouse gas emission through soil C sequestration have received much attention in past years (Lal, 2004; Powlson et al., 2011) with contrary positions as to the viability and magnitude. However, Carbon stocks in soil are declining and in many cases soil can be considered a carbon source and not a sink, especially in regions where land-use and land-cover still changes at fast rates, as happens in some regions of Argentina and Brazil (Coutinho et al., 2015), or the conversions of peat soils to palm plantations in southeast Asia (Davidson and Janssens, 2006; Victoria et al., 2012).

Technically agronomist know a range of management practices that reverse the trend of carbon loss in soil and which can even increase carbon stocks (Noellemeyer and Six, 2014). For agricultural systems, no-till and cover crops that provide extra residue input and an active rhizosphere during fallow are among the most successful strategies to increase C sequestration. Results show that no-till agriculture can increase C contents even at deeper horizons (Fernández et al., 2017) in the long-term. Cover crops, especially legumes and legume bicultures promote C cycling and sequestration (Frasier et al., 2016a, 2016b) and improve the biological and physical health of the soil (Frasier et al., 2017).

Most surprisingly, recent results showed that increased microbial activity enhanced C sequestration and although priming effects might act to mineralize native organic matter (Kuzyakov et al., 2000), in the presence of high availability of carbon sources, the net result is an enhanced stabilization of carbon in the soil (Frasier et al., 2016b). New findings such as these led to a change in the paradigm of soil carbon, where the common view was the dilemma expressed as “..shall we hoard it or use it..” (Janzen, 2006), and where soil management was based on the assumption that only recalcitrant



substances would improve the C balance and would be ultimately transformed into **Humus** (Bullingerweber et al., 2007). The new concept is known as the **Soil Continuum Model** (Lehmann and Kleber, 2015), and implies that there is an virtuous circle of simultaneous Carbon cycling and sequestration, which only requires sufficient residue input and root exudates and a vigorous soil biota. Conservation of soil C occurs through adsorption on mineral surfaces and occlusion in aggregates, not through humification into large and little reactive compounds.

Despite our vast knowledge about these processes and the range of management option that capitalize on them, we still lose soil C in most agricultural systems. Thus the question remains whether it is feasible to sequester the 4/00, that is needed to offset global emission (Minasny et al., 2017). The reason that it still remains a challenge is the existence of different kinds of barriers, biophysical, socio-economic and political, and the lack of innovations specifically in the political and institutional realms at the regional and global scale (Berbés-Blázquez et al., 2016). Carbon markets are not in place for soil, and only some voluntary local schemes exist where farmers receive compensation for C sequestration or other ecosystem services (Alexander et al., 2015).

The important role for soil scientists in the context is to develop the knowledge, provide tools for monitoring and modeling, and inform the public and policy, in order to promote policies that incentive carbon sequestration and soil-based ecosystem services globally.

## References

- ALEXANDER, P.; PAUSTIAN, K.; SMITH, P.; MORAN, D. The economics of soil C sequestration and agricultural emissions abatement. **Soil** v. 1, p. 331–339, 2015. doi:10.5194/soil-1-331-2015
- BANWART, S.A.; NOELLEMEYER, E.; MILNE, E. Soil Carbon: Science, management and policy for multiple benefits., SCOPE Seri. ed. Wallingford: CABI, 2014.
- BERBÉS-BLÁZQUEZ, M.; GONZÁLEZ, J.A.; PASCUAL, U. Towards an ecosystem services approach that addresses social power relations. **Current Opinion In Environmental Sustainability**, v. 19, p. 134–143, 2016. doi:10.1016/j.cosust.2016.02.003
- BULLINGERWEBER, G.; LEBAYON, R.; GUENAT, C.; GOBAT, J. Influence of some physicochemical and biological parameters on soil structure formation in alluvial soils. **European Journal of Soil Biology**, v. 43, p. 57–70, 2007. doi:10.1016/j.ejsobi.2006.05.003
- COUTINHO, H.L.C.; NOELLEMEYER, E.; BALIEIRO, F.C.; PIÑEIRO, G.; FIDALGO, E.C.C.; MARTIUS, C.; SILVA, C.F. Impacts of Land-use Change on Carbon Stocks and Dynamics in Central-southern South American Biomes: Cerrado,



- Atlantic Forest and Southern Grasslands, in: Banwart, S.A., Noellemeyer, E.J., Milne, E. (Eds.), *Soil Carbon: Science, Management and Policy for Multiple Benefits*. Wallingford: CABI Publishing, 2015, pp. 243–264. doi: 10.1079/9781780645322.0000
- DAVIDSON, E.; JANSSENS, I. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. **Nature**, v. 440, p. 165–173, 2006. doi:10.1038/nature04514
- FERNÁNDEZ, R.; FRASIER, I.; NOELLEMAYER, E.; QUIROGA, A. Soil quality and productivity under zero tillage and grazing on Mollisols in Argentina – A long-term study. **Geoderma Regional**, v. 11, p. 44–52, 2017. doi: 10.1016/j.geodrs.2017.09.002
- FRASIER, I.; NOELLEMAYER, E.; AMIOTTI, N.; QUIROGA, A. Vetch-rye biculture is a sustainable alternative for enhanced nitrogen availability and low leaching losses in a no-till cover crop system. **Field Crops Research**, v. 214, p. 104–112, 2017. doi:10.1016/j.fcr.2017.08.016
- FRASIER, I.; NOELLEMAYER, E.; FIGUEROLA, E.; ERIJMAN, L.; PERMINGEAT, H.; QUIROGA, A. High quality residues from cover crops favor changes in microbial community and enhance C and N sequestration. **Global Ecology and Conservation**, v. 6, p. 242–256, 2016a. doi: 10.1016/j.gecco.2016.03.009
- FRASIER, I.; QUIROGA, A.; NOELLEMAYER, E. Effect of different cover crops on C and N cycling in sorghum NT systems. **Science of The Total Environment**, v. 562, p. 628–639, 2016b. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.058
- JANZEN, H.H. The soil carbon dilemma: Shall we hoard it or use it? **Soil Biology and Biochemistry**, v. 38, p. 419–424, 2006. doi: 10.1016/j.soilbio.2005.10.008
- KUZYAKOV, Y.; FRIEDEL, J.; STAHR, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 32, p. 1485–1498, 2000. doi: 10.1016/S0038-0717(00)00084-5
- LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, v. 123, p. 1–22, 2004. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.01.032
- LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature** 528, 2015. doi:10.1038/nature16069
- MINASNY, B.; MALONE, B.P.; MCBRATNEY, A.B.; ANGERS, D.A.; ARROUAYS, D.; CHAMBERS, A.; CHAPLOT, V.; CHEN, Z.S.; CHENG, K.; DAS, B.S.; FIELD, D.J.; GIMONA, A.; HEDLEY, C.B.; HONG, S.Y.; MANDAL, B.; MARCHANT, B.P.; MARTIN, M.; MCCONKEY, B.G.; MULDER, V.L.; O’ROURKE, S.; RICHER-DE-FORGES, A.C.; ODEH, I.; PADARIAN, J.; PAUSTIAN, K.; PAN, G.; POGGIO, L.; SAVIN, I.; STOLBOVOY, V.; STOCKMANN, U.; SULAEMAN, Y.; TSUI, C.C.; VÅGEN, T.G.; VAN WESEMAEL, B.; WINOWIECKI, L. Soil carbon 4 per mille. **Geoderma**, v. 292, p. 59–86, 2017.



doi: 10.1016/j.geoderma.2017.01.002

- NOELLEMEYER, E.; SIX, J. Basic Principles of Soil Carbon Management for Multiple Ecosystem Benefits, in: S.A. Banwart, E.N. and E.M. (Ed.), Soil Carbon: Science, Management and Policy for Multiple Benefits. Wallingford: CABI, 2014, pp. 265–276. doi:10.1079/9781780645322.0265
- POWLSON, D.S.; WHITMORE, A.P.; GOULDING, K.W.T. Soil carbon sequestration to mitigate climate change: a critical re-examination to identify the true and the false. **European Journal of Soil Science**, v. 62, p. 42–55, 2011. doi:10.1111/j.1365-2389.2010.01342.x
- VICTORIA, R.; BANWART, S.; BLACK, H.; INGRAM, J.; JOOSTEN, H.; MILNE, E.; NOELLEMEYER, E.; BASKIN, Y. The benefits of soils carbon, in: UNEP Yearbook 2012, Nairobi: UNEP, 2012, pp. 19–33.



## Biochar Research in Brazil: Advances and Next Steps

**Etelvino Henrique Novotny**<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup> Pesquisador; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br

**Palavras Chave:** Carbono Pirogênico; Nitrogênio Pirogênico; Carvão; Black Carbon; Black Nitrogen

### Resumo

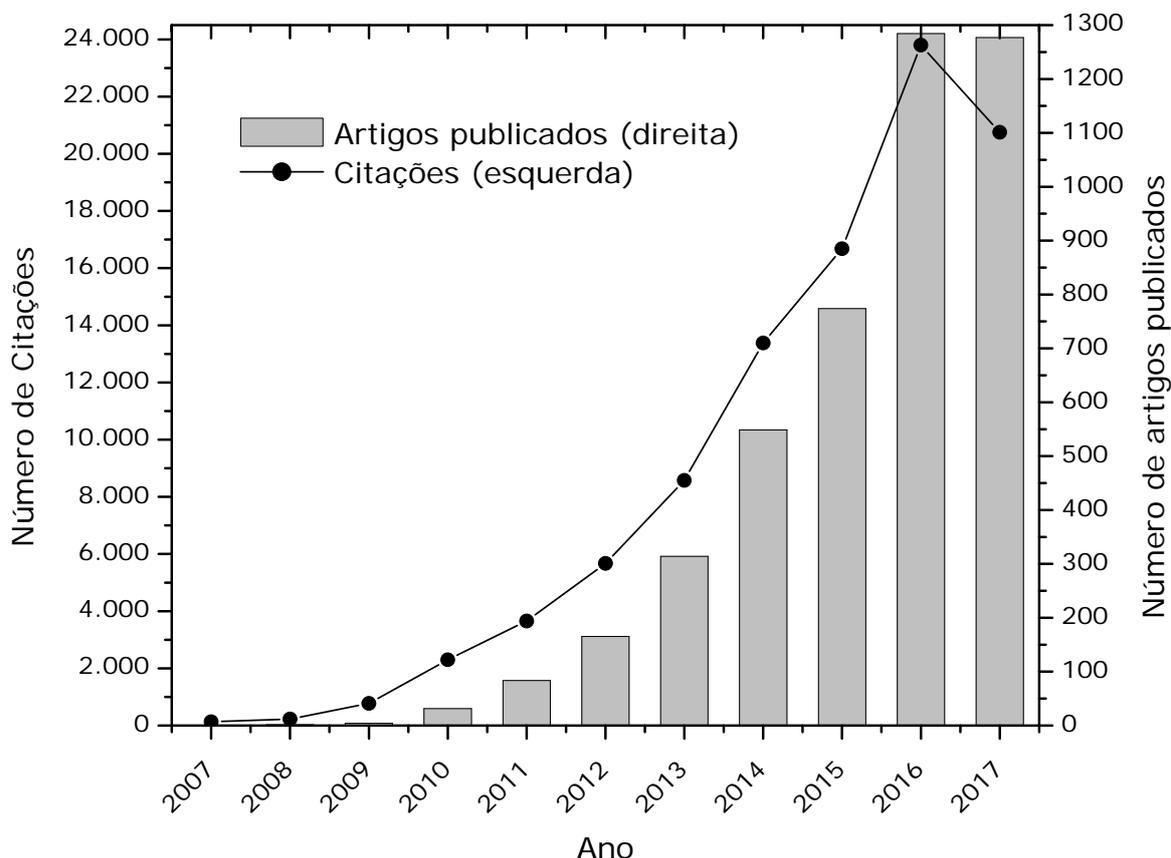
Nesta palestra serão dados uma visão geral e um sumário do que foi apresentado e discutido durante o “Workshop sobre Matéria Orgânica Carbonizada (Biochar)” que antecedeu o XII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas Húmicas e Matéria Orgânica Natural (XII EBSH-MON) - A Matéria Orgânica e suas Multifuncionalidades.

O biocarvão (biomassa carbonizada para uso agrícola, em inglês *biochar*) tem sido usado como condicionador do solo em todo o mundo; e essa tecnologia é de especial interesse para o Brasil, uma vez que tanto a “inspiração”, que veio das Terras Pretas de Índios da Amazônia, como pelo fato que o Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, com a geração de importante quantidade de resíduos na forma de finos de carvão e diversas biomassas residuais, principalmente da agroindústria, como bagaço de cana, resíduos das indústrias de madeira, papel e celulose, biocombustíveis, lodo de esgoto etc. Na última década, diversos estudos com biocarvão têm sido realizados e atualmente uma vasta literatura, e excelentes revisões, estão disponíveis.

Nos últimos anos, o interesse em carbono pirogênico para uso agrícola (biocarvão) tem aumentado vertiginosamente (Figura 1). Cabe ressaltar que no presente evento, tendo cinco temas, o que trata da biomassa carbonizada foi o que recebeu mais contribuições, totalizando mais de 35% das submissões. Entretanto, o foco internacional desse crescente interesse recentemente mudou do mero seqüestro de C e mitigação das mudanças climáticas globais para: melhoria da fertilidade do solo e aumento da produtividade agrícola; retenção e movimento de água no solo; e controle da poluição do solo, temas indicados como uma nova tendência em um artigo da *Nature* (Cernansky, 2015). Entretanto é importante ressaltar que essa mudança de discurso já tem sido preconizada pelo Grupo Brasileiro de Pesquisa em Biochar desde 2006 (Novotny et al., 2009; Maia et al., 2011; Madari et al., 2012; Novotny et al., 2012; Paiva et al., 2012; Rittl et al., 2015).



**Figura 1.** Número de artigos científicos e citações por ano para o termo: "Biochar". Colunas e eixo da esquerda: Número de citações; Linha e símbolo, eixo da direita: números de artigos publicados. Busca 11 de outubro de 2017, Fonte: Web of Science.



Desde os primórdios das pesquisas com *biochar* nosso grupo procurou se desvincular de grupos e associações com forte viés comercial e de *lobby* e fomos fraternalmente acolhidos pela *International Humic Substances Society* (IHSS), assim como pela *International Union of Soil Sciences* (IUSS) o que garantiu o desenvolvimento de rigorosas pesquisas e importantes avanços, mas há muito a se fazer, hoje ainda tem-se mais dúvidas que respostas e é um tema intrigante e estimulante onde a contribuição dos maiores especialistas no estudo das Substâncias Húmicas e Matéria Orgânica Natural aqui reunidos será de extrema valia.

### Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa Produtividade em Pesquisa.



## References

- CERNANSKY, R. Agriculture: State-of-the-art soil. **Nature**, v. 517, p. 258-260, 2015.
- MAIA, C.M.B.F.; MADARI, B.E.; NOVOTNY, E.H. Advances in biochar research in Brazil. **Dyn Soil Dyn Plant**, v. 5, p. 53-58, 2011.
- MADARI, B.E.; MAIA, C.M.B.F.; NOVOTNY, E.H. Context and importance of biochar research. **Pesq Agropec Bras**, v. 47, p. i-ii, 2012.
- NOVOTNY, E.H.; AUCCAISE, R.; VELLOSO, M.H.R.; CORRÊA, J.C.; HIGARASHI, M.M.; ABREU, V.M.N.; ROCHA, J.D.; KWAPINSKI, W. Characterization of phosphate structures in biochar from swine bones. **Pesq Agropec Brás**, v. 47, p. 672-676, 2012.
- NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.B.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.; SOUZA, A.A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C.M.; MANGRICH, A.S. Lessons from the Terra Preta de Índio of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. **J Braz Chem Soc**, v. 20, p. 1003-1010, 2009.
- PAIVA, D.M.; CANTARUTTI, R.B.; GUIMARÃES, G.G.F.; SILVA, I.R. Urea coated with oxidized charcoal reduces ammonia volatilization. **R Bras Ci Solo**, v. 36, p. 1221-1229, 2012.
- RITTL, T.F.; ARTS, B.; KUYPER, T.W. Biochar: an emerging policy arrangement in Brazil? **Environ Sci Policy**, v. 51, p. 45-55, 2015.



## Um olhar crítico sobre a modelização de metais traço com matéria húmica usando o modelo NICA-Donnan

**José Paulo Pinheiro<sup>1</sup>, Adnivia S. C. Monteiro<sup>2</sup>, Noemie Janot<sup>3</sup>, Bert-Jan Groenenberg<sup>4</sup>, André H. Rosa<sup>5</sup>**

<sup>1</sup> Professor Titular, LIEC/UMR7360, Université de Lorraine, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, França ; Jose-Paulo.Pinheiro@univ-lorraine.fr

<sup>2</sup> Pós-doutoranda, Dep. De Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil

<sup>3</sup> Pós-doutoranda, LIEC, Université de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, França

<sup>4</sup> Professor Visitante, LIEC, Université de Lorraine, CNRS, Vandoeuvre-lès-Nancy, França

<sup>5</sup> Professor Adjunto, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, Brasil

**Palavras Chave:** Metais traço; especiação; substâncias húmicas; NICA; Donnan

### Resumo

Nesta palestra vamos apresentar uma revisão crítica sobre o modelo de NICA-Donnan para especiação termodinâmica de metais traço com matéria orgânica de solo, águas naturais e fontes antropogênicas. Numa primeira parte abordaremos os aspetos teóricos do modelo e como obter bons dados experimentais e numa segunda parte visitaremos os desenvolvimentos da última década, principalmente a utilização de parâmetros genéricos e as críticas ao modelo eletroestático, e por último, abordaremos as necessidades e as oportunidades de desenvolvimento.

### Agradecimentos

Ao CNPq pelas bolsas de pesquisador visitante especial do CNPq/Brasil (PVE 400572/2013-3), bolsa pós-doc júnior (processo nº 150581/2017-3). J.P. Pinheiro agradece uma Cadeira Franco Brasileira para o estado de São Paulo 2017 (Campus France/UNESP).



## Produtos a base de substâncias húmicas: do laboratório ao campo, o que se sabe?

**Daniel Basílio Zandonadi<sup>1</sup>**

<sup>(1)</sup> professor; Universidade Federal do Rio de Janeiro; Macaé, RJ; danielz@macae.ufrj.br.

**Palavras Chave:** Leonardita, turfa, matéria orgânica, nutrição de plantas

### Resumo Expandido

O consumo de fertilizantes minerais tem aumentado mundialmente, assim como os preços dos alimentos, com alta registrada do “FAO Food Price Index” de 91% nos últimos 17 anos (FAO, 2017). Essa ligação forte entre os preços dos fertilizantes e dos alimentos é um problema econômico, político e ambiental atual e para as futuras gerações. A previsão de aumento anual da demanda mundial por N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K<sub>2</sub>O é de 1,5, 2,2 e 2,4%, respectivamente de 2015 a 2020 (FAO, 2017). No Brasil, cerca de 90% do potássio, 75% do nitrogênio e 50% do fósforo são importados (SEAE, 2011).

Diante desse cenário, novos produtos tem sido propostos como parte da solução para aumentar a eficiência da utilização de fertilizantes minerais e reduzir os custos da adubação (Davidson & Gu, 2012). Dentre os produtos mais utilizados mundialmente estão os a base de substâncias húmicas (SHs), onde ácidos húmicos (AHs) representam 42% do mercado de bioestimulantes ácidos (que além de SHs incluem aminoácidos) com valor de 251,7 milhões de dólares em 2012 e projeção de 496,4 milhões em 2018 (Market&Market, 2013). O mercado de ácidos fúlvicos (AFs) possui projeção de crescimento semelhante com valores que podem chegar a 228,5 milhões. O mercado brasileiro de produtos a base de SHs é estimado em 137 milhões de dólares. Os produtos a base de SHs são produzidos majoritariamente a partir de leonardita e comercializados na forma líquida.

Nos Estados Unidos da América (EUA) 90% do valor das vendas de produtos bioestimulantes é reputada ao produtos a base de AHs. Na China existem cerca de 120 empresas que comercializam produtos a base de SHs. Na Índia são 43 empresas. Os dados relativos as características dos produtos, como fonte, forma de aplicação, doses e culturas é ainda disperso na maioria dos países. Entretanto, na Austrália, onde existem mais de 200 produtos registrados por 15 empresa diferentes, muitas características importantes para produtores e para a academia foram reunidas pelo governo recentemente (Billingham, 2015).

Desde a década de 1960 a produção em escala industrial de produtos a bases de SHs oriundas de depósitos conhecidos em pelo menos 10 estados dos EUA tem sido estudada. As primeiras indústrias de produtos a base de SHs começaram foram instaladas nos EUA e na Europa na década de 1980 (Malcolm



& MacCarthy 1986). Mais recentemente, outros países, inclusive o Brasil, começaram a investir na produção de SHs para utilização comercial (Benites et al., 2006).

No mercado brasileiro existem pelo menos 10 produtos registrados como fertilizante organomineral classe A, que divulgam possuir SHs na formulação. A porcentagem de AHs nos diferentes produtos varia de 2,3 a 18, enquanto que de AFs varia de 1,3 a 26. Assim como no resto do mundo, os produtos são líquidos e oriundos de leonardita na maioria dos casos, embora existam os que utilizam turfa como fonte de SHs.

Os dados relativos as concentrações de SHs como ingredientes ativos no Brasil são semelhantes ao observado na Austrália, onde variam de 0,16% – 26% em produtos líquidos (Billingham, 2015). As informações desses produtos quanto a aplicação sugerem de 1 – 50 L.ha<sup>-1</sup>, mas não descrevem com clareza a frequência e o estágio de desenvolvimento para aplicação. Os produtos do mercado brasileiro sugerem aplicações de 2 – 15 L.ha<sup>-1</sup>.

Os resultados da literatura científica que sustentam a ação benéfica de SHs para o crescimento e desenvolvimento vegetal são limitados a estudos em condições controladas (Zandonadi et al., 2013; Rose et al., 2014). Os principais efeitos relatados podem ser resumidos a seguir: 1. Formação de agregados e retenção de água no solo; 2. Capacidade troca de cátions e regulação de pH do solo; 3. Maior disponibilidade/eficiência de uso de N e P; 4. Interação favorável à micro-organismos benéficos; 5. Complexação e quelatos, favorecendo micronutrientes e reduzindo metais pesados; 6. Ação direta sobre a fisiologia vegetal (atividade tipo hormonal ou biológica).

Rose et al. (2014) relataram a partir de meta-análise realizada com 81 trabalhos científicos, que as SHs elevam em cerca de 22% tanto a massa da parte aérea seca (57 artigos) quanto da raiz seca (39 artigos). As respostas variaram principalmente devido a fonte das SHs e a dose de aplicação. Por exemplo, SHs extraídas de leonardita foram menos efetivas do que aquelas obtidas de solo ou de composto orgânico. Os autores indicaram que aplicações de SHs provenientes de leonardita na faixa de 5 - 40 mg.kg<sup>-1</sup> poderiam estimular a produção vegetal e ser economicamente viáveis, enquanto que a utilização de mais de 100 mg.kg<sup>-1</sup> não traria retorno econômico, apesar do estímulo sobre o crescimento vegetal.

Recentemente confirmou-se que SHs extraídas de leonardita (0,1; 0,5 e 1,0 mg de C L<sup>-1</sup>) podem alterar o crescimento vegetal (milho) em laboratório por meio de uma ação semelhante ao hormônio auxina (Conservan et al., 2017). Os autores propõem que os grupamentos carboxílicos da estrutura das SHs estudadas estão relacionadas com o estímulo observado. A arquitetura das raízes de plantas de milho tratadas por 48h foi modificada, com aumento da área radicular e de raízes finas. Além disso, a ativação de enzimas do metabolismo do nitrogênio, o aumento da quantidade de proteína e de carboidratos foram



descritos como resultado do tratamento com as SHs provenientes de quatro minas diferentes.

Provavelmente único trabalho de campo com aplicação de produtos comerciais com resultados em diferentes fazendas e anos de colheita seja o produzido por OLK e colaboradores nos EUA (2013). Os autores avaliaram a produtividade do milho em 35 áreas de produção no estado de Iowa no período de 2009 – 2011. A aplicação foliar do produto oriundo de lignita ( $3,57 \text{ L ha}^{-1}$ ) em estágio inicial do crescimento do milho resultou em até 8.4% de aumento da produtividade ( $965 \text{ kg ha}^{-1}$ ).

Apesar do mercado de fertilizantes com SHs ser ainda majoritariamente focado em fontes como a leonardita, é necessário o avanço da pesquisa sobre a utilização de fontes alternativas. Resíduos orgânicos agroindustriais, lixo orgânico doméstico, lodos de estações de tratamento de esgoto, dentre outras fontes podem ser promissoras.

Finalmente, com o intuito de auxiliar ao entendimento dos mecanismos de ação envolvidos na modificação da arquitetura radicular e da eficiência da absorção de nutrientes por produtos comerciais, protocolos simplificados podem ser empregados (ZANDONADI et al., 2016). Por meio de ensaios simples, reproduzíveis e rápidos é possível ter indicativos da ação bioestimulante de SHs e predição do seu potencial em campo, por meio de um marcador bioquímico robusto como a atividade de acidificação da rizosfera promovida pela enzima  $\text{H}^+$ -ATPase (ZANDONADI et al., 2016; BUSATO et al., in press).

## Agradecimentos

Ao CNPq.

## Referências

- BILLINGHAM, K. Humic Products: Potential or presumption for agriculture. 2.ed. NSW Agriculture, 2015. 106p.
- BUSATO, J. G.; CARVALHO, C. M.; ZANDONADI, D. B.; NAVARRO, R. D. Fish waste as source of humic acids biostimulants: enhancing water use efficiency and rizosphere acidification in lettuce. *In press*
- CONSELVAN, G.B.; PIZZEGHELLO, D.; FRANCIOSO O.; DI FOGGIA, M.; NARDI, S.; CARLETTI P. Biostimulant activity of humic substances extracted from leonardites. **Plant and Soil**, p. 1-16, 2017.
- DAVIDSON, D.; GU, F. X. Materials for sustained and controlled release of nutrients and molecules to support plant growth. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 870-876, 2012.
- MALCOLM, R. L.; MACCARTHY, P. Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research. **Environmental Science & Technology**, v. 20, n. 9, p. 904-911, 1986.



MARKETS AND MARKETS. **BIOSTIMULANTS market – By Active Ingredients, Applications, Crop Types & Geography – Global Trends & Forecasts to 2018**. Disponível em:

<<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biostimulant-market-1081.html?gclid=CJfhh9TvorgCFcU5QgodkTMAPw>>. Acesso em: 28 ago. 2014.

OLK, D. C. et al. On-farm evaluation of a humic product in Iowa (US) maize production. In: *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*. Springer, Dordrecht, 2013. p. 1047-1050.

Secretaria de Acompanhamento Econômico – SEAE, MINISTÉRIO DA FAZENDA. **Panorama do mercado de fertilizantes** – Maio/2011.

Disponível em: < [www.seae.fazenda.gov.br](http://www.seae.fazenda.gov.br) >. Acesso em: 25 jul. 2011.

ROSE M.T.; PATTI, A.F.; LITTLE, K.R.; BROWN, A.L.; JACKSON, W.R.; CAVAGNARO, T.R. A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. **Advances in Agronomy**, v. 124, n. 1, p.37-46, 2014.

ZANDONADI D.B.; SANTOS M.P.; BUSATO J.G.; PERES L.E.; FAÇANHA A.R. Plant physiology as affected by humified organic matter. **Theoretical and Experimental Plant Physiology**, v. 25, n. 1, p. 13-25, 2013.



## **Tema 1 - Funções das SH e MON em diferentes ambientes e sua caracterização**



## Características espectroscópicas de substâncias húmicas de águas pretas da Amazônia e capacidade de complexação

Isabela C. Constantino (PG)<sup>1</sup>, Lucas R. Bento (PG)<sup>2</sup>, Juliana G Viana (IC)<sup>3</sup>, Fabiana M. M. Paschoal (PQ)<sup>4</sup>,  
Altair B. Moreira (PQ)<sup>5</sup>, Márcia C. Bisinoti (PQ)<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Estudante; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; isabela.carreira@gmail.com; <sup>2</sup>Estudante; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; bento\_rai@hotmail.com; <sup>3</sup>Estudante; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; julianasas@hotmail.com; <sup>4</sup>Professor; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; altair@ibilce.unesp.br. <sup>5</sup>Professor; Universidade Federal da Amazonas (UFAM), Itacoatiara, Manaus; fmmmpaschoal@yahoo.com.br; <sup>6</sup>Professora, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; mbisinoti@hotmail.com

### Resumo

A Amazônia é rica em biodiversidade e possui um grande estoque de carbono. A matéria orgânica natural (MON) é um componente amplamente distribuído nos diversos compartimentos ambientais, apresentando características bastante diversificadas. Atua em reações de complexação, seja de espécies inorgânicas ou orgânicas, nos ciclos redox, no ciclo do carbono, nas reações fotoquímicas e microbiológicas. As substâncias húmicas (SH), são estruturas mais complexas e refratárias da MON. As substâncias húmicas aquáticas (SHA) podem ter diferentes composições de acordo com sua formação. O objetivo desse trabalho foi caracterizar as SHA dos rios Negro e Carú empregando técnicas espectroscópicas e também avaliar a capacidade de complexação das SHA com alguns metais. As SHA foram caracterizadas por UV-VIS, fluorescência e infravermelho. Os resultados mostraram que o Rio Negro possui maior aromaticidade que o Rio Carú e que ambos os rios de Águas Pretas tem a MON de origem alóctone, ou seja, de origem terrestre. As SHA do rio Negro mostraram também uma maior capacidade de complexação dos metais do que a SHA do rio Carú para os metais Pb, Ni e Cd.

**Palavras Chave:** Substâncias húmicas aquáticas, caracterização, complexação.

### Introdução

A região Amazônica é um dos biomas mais importantes do mundo, devido sua grande biodiversidade, extensão geográfica, além de ser um grande estoque de carbono.

A matéria orgânica natural (MON) é um componente amplamente distribuído nos diversos compartimentos ambientais, presente em lagos, rios, solos e sedimentos, e é resultado de vários estágios de degradação química e microbiológica de resíduos vegetais e animais (ROCHA; ROSA, 2003). Mudanças na composição do solo e no ciclo da água, causados por fontes antrópicas ou naturais, podem interferir na quantidade e nos aspectos químicos da MON (AZEVEDO; NOZAKI, 2008). Em função da origem pode ser denominada de alóctone (proveniente do ambiente terrestre) ou ainda, de matéria orgânica



autóctone, (formada no próprio corpo aquático) pela decomposição dos plânctons e produtos excretados por bactéria.

As substâncias húmicas são de extrema importância e é a parte mais estável da MON; seus grupos funcionais atuam na complexação de cátions e compostos orgânicos. Técnicas espectroscópicas vêm sendo empregadas na caracterização das SH, como infravermelho que avalia os grupos funcionais, UV-VIS na qual se utilizam as razões  $E_2:E_3$  e  $E_4:E_6$  para inferir tamanho molecular e aromaticidade, bem como índices calculados pelos espectros de fluorescência (KORAK et al., 2014). Os Índices obtidos por fluorescência HIX, FI e BIX avaliam grau de humificação, aromaticidade e podem inferir sobre a origem da matéria orgânica (autóctone/alóctone). Dessa forma o objetivo desse trabalho foi caracterizar as SH de dois rios de águas pretas para inferir as características das SHA e determinar a capacidade complexante.

### **Materiais e métodos**

Amostras de água superficial de rios de águas pretas (AgP) foram coletadas nos rios Carú (Itacoatiara-AM) e no rio Negro (Manaus-AM). A extração das SHA foi realizada seguindo o protocolo da IHSS. A caracterização das SHA foi realizada empregando soluções  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de carbono orgânico dissolvido (COD) (pH 8,  $\text{NaHCO}_3$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). As amostras foram caracterizadas segundo os seguintes índices espectroscópicos:  $\text{SUVA}_{254}$ , razões  $E_2:E_3$  e  $E_4:E_6$ ,  $S_R$ , empregando espectrofotômetro UV-Vis (2600, Shimadzu, Japan) e HIX e BIX empregando Fluorescência Molecular no modo matriz Emissão (Cary Eclipse, Varian, Australia). Os estudos de capacidade de complexação (CC) foram realizados empregando as SHA do rio Negro e rio Caru com os metais Al, Cd, Ni e Pb. Para isto, foi utilizado um sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial equipado com membranas de polietersulfona 1 kDa. As soluções de SHA do rio Negro empregadas foram de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{NaNO}_3$  para controle da força iônica, o pH foi ajustado para 5,0 e a concentração variou de  $0,7$  a  $11,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $0,04$  a  $24,9 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $0,08$  a  $47,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,024$  a  $13,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  dos metais Al, Cd, Ni e Pb, respectivamente. As soluções de SHA do rio Carú foram de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  em SHA, nas mesmas condições experimentais das soluções de SHA do rio Negro, porém a concentração de Ni, Pb e Cd variaram de  $0,08$  a  $47,8 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ,  $0,024$  a  $13,5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  e  $0,04$  a  $4,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Os valores das capacidades de complexação foram calculados em função da concentração de carbono presente nas SHA, sendo de  $4,16$  e  $21,6 \text{ mg L}^{-1}$  de C para os rios Carú e Negro, respectivamente. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , as quantificações de Al, Cd, Ni e Pb foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite.



## Resultados e discussão

As razões molares das SHA dos rios foram similares, excetuando pela razão C/N indicando uma menor presença de nitrogênio nas SHA do rio negro.

As SHA do rio Negro apresentaram maiores índices SUVA em relação ao rio Carú, indicando maior aromaticidade. As SHA do rio Negro também apresentaram maior grau de aromaticidade (30,9), menor razão  $E_4:E_6$  e  $E_2:E_3$  (3,11 e 3,09), que também indica presença de estruturas mais aromáticas e maior tamanho molecular. Ainda, o maior tamanho molecular tem sido associado com menores valores de  $S_R$ . Portanto as SHA do rio Negro possui maior tamanho molecular em relação as SHA do rio Carú, tendo valores de  $S_R$  de 2,3 e 2,6, respectivamente.

O índice de humificação (HIX) do rio negro foi maior, confirmando as hipóteses levantadas por UV-VIS de maior aromaticidade. O valor obtido para o índice BIX indica que a presença da matéria orgânica nesses rios é majoritariamente de origem alóctone.

As análises do espectro de infravermelho possibilitaram verificar uma banda em 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração das ligações O-H e N-H, em 2980  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à ligação C-H. As SHA do rio Carú apresentam bandas de vibração de C=O e C=C (região de 1700 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) e às SHA do rio negro apresentam somente C=C (em 1565  $\text{cm}^{-1}$ ). As SHA do Rio Carú apresentam banda em 1200  $\text{cm}^{-1}$  relacionada à vibração da ligação C-O pertencente a grupos carboxílicos, e fenóis. Já em 1073  $\text{cm}^{-1}$  a vibração da ligação C-O está correlacionada com estruturas alifáticas (RODRÍGUEZ; NÚÑEZ, 2011). Os espectros de infravermelho corroboram com as informações obtidas por meio dos índices, pois com o cálculo dos índices foi possível verificar maior razão  $E_4:E_6$  para o rio Carú, que pode estar relacionada com um maior conteúdo de oxigênio presente em grupos carboxílicos (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977). Já no Rio negro há ausência de grupos carboxílicos, mostrando maior grau de humificação e aromaticidade, inclusive com uma banda da ligação C=C mais intensa.

Os valores das CC foram de 0,05, 0,61, 1,84 e 0,33  $\mu\text{mol mg}^{-1}$  de COD para os metais Pb, Ni, Al e Cd, respectivamente, com a SHA do rio Negro. Já para as SHA do rio Carú foram obtidos 0,02, 0,06, 0,01  $\mu\text{mol mg}^{-1}$  de COD para os metais Pb, Ni e Cd, respectivamente. Para a SHA do rio Negro, o Al mostrou uma maior capacidade de complexação do que os outros metais de ambos os rios. Considerando esses resultados, os íons metálicos estudados podem se apresentar mais biodisponíveis nas águas do rio Carú, pois os valores da CC foram inferiores aos encontrados com as SHA do rio Negro.



## Conclusão

Os índices calculados através de UV-VIS e fluorescência possibilitaram inferir maior aromaticidade nas SHA do Rio Negro. Ainda, a análise de infravermelho mostrou banda mais intensa de C=C. Enquanto o Rio Carú apresenta ser menos humificado, possuindo mais grupos oxigenados.

SHA do rio Negro apresentou maior capacidade de complexação, sendo que essa possui uma estrutura mais aromática como evidenciado pelas caracterizações.

## Agradecimentos

Ao auxílio FAPESP (2015/22954-1) e CNPq (445487/2014-3). Os autores agradecem ao Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica-UNESP/IBILCE por disponibilizar o equipamento para análises de infravermelho, o Laboratório de Química Analítica Ambiental do INPA (Manaus-AM) pela extração da SHA do rio Negro e ao ICET (UFAM Campus Itacoatiara-AM) pelo auxílio na extração das SHA do rio Carú.

## Referências

- AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. **Quim Nova**, v. 31, n. 6, p. 1324-1329, 2008.  
CHEN, Y. et al. **Soil Sci Soc Am J**, v. 41, n. 2, p. 352, 1977.  
KORAK, J. A. et al. **Water Research**, v. 49, p. 327-338, 2014.  
ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; Substâncias Húmicas Aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo: UNESP, 2003.  
RODRÍGUEZ, F. J.; NÚÑEZ, L. A. **Water Environ J**, v. 25, n. 2, p. 163-170, 2011.



## Qualidade da matéria orgânica de solos sob diferentes níveis de preservação<sup>1</sup>

**Katharine Vinholte de Araujo<sup>2</sup>, Jefferson Luiz Antunes Santos<sup>2</sup>, Leonardo Barros Dobbss<sup>3</sup>, Diego Azevedo Mota<sup>3</sup>, Maria Emanuely Ramires<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), do Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (PPGPV/UFVJM) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); <sup>(2)</sup> Discentes dos Cursos de mestrado e doutorado, respectivamente, do PPGPV/UFVJM. Diamantina, MG; k\_vinholte@hotmail.com; jefferson.antunes@ufvjm.edu.br; <sup>(3)</sup> Docentes do Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da UFVJM; Unaí, MG; leonardo.dobbss@ufvjm.edu.br; diegomota@zootecnista.com.br; <sup>(4)</sup> Discente do Bacharelado em Ciências Agrárias (BCA) da UFVJM; Unaí, MG; emanuelyinter@hotmail.com

### Resumo

A preocupação com a melhoria da qualidade do ambiente tem mudado o foco das discussões em torno dos sistemas agrícolas e da importância da matéria orgânica. Este trabalho teve como objetivo analisar a qualidade da matéria orgânica de solos localizados em áreas sob diferentes níveis de preservação, uma preservada (Reserva Legal de Mata Nativa) e outra degradada (Pastagem Degradada). Para isso, realizou-se a técnica de fracionamento químico da matéria orgânica e obteve-se os seguintes índices de qualidade: i)  $C_{AH/AF}$  que representa o grau de condensação da matéria orgânica; ii)  $C_H/(C_{AH}+C_{AF})$  que representa a estabilidade estrutural da matéria orgânica e iii)  $[(C_{AH}+C_{AF}+C_H)/CTOTAL]*100$  que representa o grau de humificação da matéria orgânica. De acordo com os resultados foi possível observar que o solo oriundo da área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa) foi o que possuiu os maiores valores de carbono em todas as frações húmicas avaliadas o que lhe conferiu melhores qualidades da matéria orgânica obtido através dos índices supracitados após o fracionamento químico da matéria orgânica.

**Palavras-chave:** substâncias húmicas; qualidade do solo, estabilidade da matéria orgânica; humificação.

### Introdução

A qualidade do solo pode ser definida e alterada de acordo com o seu manejo, sendo que seu uso inadequado resulta a diminuição da matéria orgânica (MO) (Freixo et al., 2002). De acordo com Stevenson (1994), as Substâncias húmicas (SH) constituem o principal componente da matéria orgânica (MO) dos solos, águas e sedimentos, portanto, variações em sua composição e ou abundância, podem causar efeitos sobre os serviços ambientais e processos ecossistêmicos. As SH proporcionam diversos efeitos aos solos (Santos et al, 2013), com destaque aos tropicais e subtropicais, pela sua importância no fornecimento de nutrientes às plantas, retenção de cátions, estabilidade da estrutura, infiltração e retenção de água, aeração e atividade e diversidade microbiana, constituindo-se, portanto, um importante componente para a capacidade produtiva de um ecossistema (Barreto et al., 2008). As



frações das SH são estáveis diante de variações espaciais e temporais de curto prazo, em comparação com alguns indicadores biológicos e bioquímicos normalmente avaliados (e.g.: biomassa microbiana do solo, nitrogênio mineralizável, respiração microbiana do solo, atividade enzimática, quociente metabólico e etc.) sendo que essas frações refletem as mudanças ocorridas por alterações antrópicas e a caracterização destas vem sendo utilizadas na avaliação de alterações na qualidade do solo e da MO (Benites et al., 2003).

Com base no exposto, o objetivo deste trabalho foi o de analisar a qualidade da matéria orgânica de solos coletados em áreas do Bioma Cerrado com diferentes níveis de preservação (Reserva Legal de Mata Nativa e Pastagem Degradada) pela técnica de fracionamento químico e posterior obtenção dos seguintes índices de qualidade:  $C_{AH/AF}$ ;  $C_H/(C_{AH}+C_{AF})$  e  $[(C_{AH}+C_{AF}+C_H)/CTOTAL]*100$  (Labrador Moreno, 1996).

### **Materiais e métodos**

O estudo foi realizado no município mineiro de Unaí, pertencente ao Bioma Cerrado, onde foram coletadas amostras superficiais (0-20 cm) de solos em nonaplicata no Assentamento Curral do Fogo em duas áreas distintas com relação ao nível de preservação: uma preservada (Reserva Legal de Mata Nativa) e outra degradada (Pastagem Degradada). Foram realizadas quatro repetições das amostras compostas. O fracionamento da matéria orgânica, foi realizado pelo método recomendado pela Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas (IHSS) com pré-tratamento da amostra com HCL  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e uso de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como solvente e os valores de carbono tanto dos solos como de cada fração húmica foram obtidos por dicromatometria (Yeomans & Bremner, 1988). Após o fracionamento químico foram obtidos os seguintes índices de qualidade: i)  $C_{AH/AF}$  que representa o grau de condensação da matéria orgânica; ii)  $C_H/(C_{AH}+C_{AF})$  que representa a estabilidade estrutural da matéria orgânica e iii)  $[(C_{AH}+C_{AF}+C_H)/CTOTAL]*100$  que representa o grau de humificação da matéria orgânica. Os dados foram analisados utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC) e as diferenças entre as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### **Resultados e discussões**

Conforme pode ser observado na Tabela 1 existem diferenças significativas entre os tratamentos (área preservada e degradada) em todas as variáveis estudadas. Com relação ao  $C_{TOTAL}$  pode-se observar que o maior valor encontrado foi obtido para o solo da área preservada ( $30,71 \text{ g kg}^{-1}$  solo). Lima et al. (2008) similarmente também encontrou valores superiores de CT em solos de mata nativa quando comparados a áreas de pastagem e plantações de eucalipto. Os valores de carbono nas frações ácidos húmicos ( $C_{AH}$ ) e ácidos fúlvicos ( $C_{AF}$ ) foram menores em relação à outra fração da matéria orgânica. As



frações AH e AF, por possuírem menor peso molecular, são menos estáveis, podendo ser mais facilmente mineralizadas, translocadas para camadas subsuperficiais ou polimerizadas, diminuindo seus teores no solo (Valladares et al., 2011). A maior parte do carbono orgânico foi encontrado na fração carbono humina ( $C_H$ ) com média mínima de 12,86 para a área degradada e máxima de 25,80  $g\ kg^{-1}$  solo, para a área preservada (Tabela 1). Maiores valores de carbono na fração  $C_H$  também foram encontrados por Ebeling et al. (2011), em amostras de horizontes superficiais e subsuperficiais de perfis de solo de diferentes regiões do Brasil.

**Tabela 1.** Teores de carbono no solo e nas frações húmicas; relação  $C_{AH}/C_{AF}$ ; estabilidade estrutural da matéria orgânica e grau de humificação das duas áreas estudadas na camada superficial (profundidade de coleta dos solos 0-20 cm). Os valores correspondem a média dos tratamentos mais ou menos os desvios padrão. Letras maiúsculas diferentes entre parêntesis, nas colunas correspondem a diferenças significativas pelo teste tukey ( $<0,05$ ).

SOLOS	$C_{TOTAL}$	$C_{AF}$	$C_{AH}$	$C_H$	$C_{AH}/C_{AF}$	$C_{HUM}/(C_{AH} + C_{AF})^{(1)}$	$[(C_{AH} + C_{AF} + C_H)/C_{TOTAL}] * 100^{(2)}$
	g $kg^{-1}$ solo						%
ÁREA PRESERVADA	30,71 ± 2,47 (A)	0,26 ± 0,06 (A)	0,41 ± 0,05 (A)	25,80 ± 2,84 (A)	1,63 ± 0,17 (A)	38,47 ± 1,85 (A)	86,06 ± 3,82 (A)
ÁREA DEGRADADA	22,03 ± 1,99 (B)	0,19 ± 0,04 (B)	0,25 ± 0,09 (B)	12,86 ± 3,08 (B)	1,25 ± 0,26 (B)	29,65 ± 4,38 (B)	59,65 ± 9,91 (B)

$C_{TOTAL}$ : carbono total;  $C_{AF}$ : C na fração ácidos fúlvicos;  $C_{AH}$ : C na fração ácidos húmicos;  $C_H$ : C na fração huminas;  $C_{AH}/C_{AF}$ : grau de condensação da matéria orgânica;  $^{(1)}$ estabilidade estrutural da matéria orgânica;  $^{(2)}$  grau de humificação da matéria orgânica.

A Tabela 1 mostra ainda que o solo da área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa), apresentou os maiores valores  $C_{AH}/C_{AF}$ . Nos solos tropicais, como os em questão, seria normal que a razão a razão  $C_{AH}/C_{AF}$  fosse menor que a unidade (1,0) principalmente devido à menor intensidade do processo de humificação, condensação e síntese que são atribuídas a intensa mineralização dos resíduos e ao baixo conteúdo de bases trocáveis nos solos mais intemperizados (Canellas et al., 2002). No entanto, conforme pode-se perceber que, tanto os solos da área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa) quanto da área degradada (Pastagem degradada) esses valores estão acima da unidade representando que a matéria orgânica desses solos está em avançado grau de condensação. Os valores de  $C_H/(C_{AH} + C_{AF})$ , indicativo da estabilidade estrutural da matéria orgânica, conforme esperado, foram maiores na área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa), (Tabela 1). Quanto mais elevado for o valor de  $C_H/(C_{AH} + C_{AF})$ , maior será a estabilidade estrutural da matéria



orgânica (Labrador Moreno, 1996). Portanto, o solo coletado superficialmente na área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa) apresentou uma maior estabilidade estrutural da matéria orgânica em comparação com o coletado na área degradada (Pastagem degradada).

O grau de humificação da matéria orgânica, em geral, é obtido pelo seguinte índice:  $[(CAH+CAF+CH)/CTOTAL]*100$ . O maior valor para este índice também foi encontrado para o solo coletado na área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa), portanto, essa área apresentou um maior grau de humificação, quando comparada com a área degradada (Pastagem degradada) (Tabela 1). Valores normais para essa variável encontram-se entre 65 a 92%, portanto somente a área preservada possuiu números adequados. No caso da área degradada (Pastagem degradada), a mesma apresentou um valor inferior aos considerados "normais" para esta variável (59,65%), podendo indicar resíduos orgânicos recém-adicionados ao solo que ainda não tiveram tempo para evoluir (Labrador Moreno, 1996).

### Conclusões

Existem diferenças com relação à qualidade da matéria orgânica quando se compara solos oriundos de áreas com diferentes níveis de preservação. O solo oriundo da área preservada (Reserva Legal de Mata Nativa) foi o que possuiu os maiores valores de carbono em todas as frações húmicas avaliadas o que lhe conferiu melhores qualidades da matéria orgânica obtido através dos índices de qualidade avaliados.

### Referências

- BARRETO, A. C. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 23, n. 4, p. 1471-1478, 2008.
- BENITES, V. M. et al. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos (Comunicado Técnico,16).2003,7 p.
- CANELLAS, L. P. et al. **Terra**, v. 20, p. 371-381, 2002.
- EBELING, A. G. et al. **Bragantia**, v. 70, p. 157-165, 2011.
- FREIXO, A. A. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 26, p. 425-434, 2002.
- LABRADOR MORENO, J. La matéria orgânica em los agrosistemas. Madri: Ministeria Agricultura, 1996. 176p.
- LIMA, A. M. N. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 32, n. 3, p. 1053-1063, 2008.
- SANTOS, L. L.; LACERDA, J.J.J.; ZINN, Y.L. (2013). **R Bras Ci Solo**, v. 37, p. 955-968, 2013.
- STEVENSON, J. F. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2nd ed., New York: John Wiley e Sons INC., 1994, 496 p.
- VALLADARES, G. S. et al. **Bragantia**, v. 70, p. 631-637, 2011.
- YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. **Commun Soil Sci Plant Anal**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.



## Interação entre humina e os macronutrientes Ca e Mg<sup>1</sup>

**Luciana Camargo de Oliveira<sup>2</sup>, Tamyris da Silva Farias<sup>3</sup>, Maria Celia Tavares<sup>4</sup>, Wander Gustavo Botero<sup>5</sup>,  
Leonardo Machado Pitombo<sup>6</sup>, Janaína Braga do Carmo<sup>7</sup>, Luana Maria Tavares Rosa<sup>8</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) Processo nº 2016/10796-5.

<sup>(2)</sup> Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lcamargo@ufscar.br; <sup>(3)</sup> Estudante de mestrado; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; tamyris.farias@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Estudante de mestrado; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; tavares.mariacelia0@gmail.com; <sup>(5)</sup> Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca, Arapiraca, Alagoas; wander.botero@arapiraca.ufal.br; <sup>(6)</sup> Doutor; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lpitombo@hotmail.com; <sup>(7)</sup> Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; jbcarmo2008@ufscar.br; <sup>(8)</sup> Mestre; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; luana\_mtr@hotmail.com

### Resumo

A humina, por ser a fração pouco solúvel da matéria orgânica refratária, tem despertado interesse da comunidade científica para aplicação em diferentes setores. A (bio)disponibilidade de macronutrientes no solo depende da sua forma química e a sua toxicidade está relacionada com a atividade do íon livre. Assim, compreender como esses nutrientes interagem com as substâncias húmicas, em especial com as huminas, é importante para o entendimento de sua aplicação como um possível fertilizante orgânico. Este trabalho buscou avaliar características de huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica e sua interação com os macronutrientes Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. As caracterizações mostraram que huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica apresentam características distintas influenciadas pelo solo original, o que reflete na afinidade desse material por diferentes nutrientes e, conseqüentemente, sua seletividade.

**Palavras Chave:** humina, cálcio, magnésio, adsorção, caracterização

### Introdução

O excessivo aumento da utilização inadequada de fertilizantes agrícolas tem acelerado a degradação de ambientes aquáticos e terrestres (Manahan, 2000). Assim, a preocupação com a escassez alimentar associada à busca por alternativas viáveis de aumento da fertilidade do solo tem como consequência a necessidade de investigações científicas por substâncias que atuem como fertilizantes que minimizem impactos ambientais.

A humina, fração insolúvel da matéria orgânica, pode ser enriquecida com macronutrientes essenciais e contribuir para o aumento da oferta de fertilizantes no mercado. Neste contexto, o estudo de huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica é relevante para verificar a funcionalidade desse material como um possível fertilizante orgânico. Assim, este trabalho teve por objetivo caracterizar huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica, verificando a influência do pH e do tempo



de agitação no processo de interação entre macronutrientes (cálcio e magnésio) e as huminas.

### Materiais e métodos

Obtenção de huminas: As huminas foram obtidas de solos coletados no estado de Alagoas com diferentes teores de matéria orgânica (HA – 4,60% e HM 11,6%MO), seguindo procedimento sugerido pela IHSS. Uma suspensão de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> na razão 1:10 (solo/extrator) foi deixada sob agitação por 4h em atmosfera inerte. Após separação da fração solúvel, a fração insolúvel (solo + humina) foi lavada exaustivamente com água deionizada (Jesus et al.2011).

Caracterização das huminas: As huminas foram caracterizadas pelo teor de matéria orgânica por calcinação, espectroscopia da região do visível (E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>) e análise elementar (razão H/C) (Souza et al., 2016).

Interação humina-macronutrientes: 100 mg de humina foram colocados em frascos de polipropileno. Foram preparadas soluções padrão de Ca e de Mg 10,0 mg L<sup>-1</sup> cujos valores de pH foram ajustados para 4, 6 e 8, utilizando-se HNO<sub>3</sub> ou NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>). Em seguida, adicionou-se 50 mL de solução padrão a cada frasco de polipropileno com amostras de humina. Os conjuntos humina e macronutrientes foram deixados sob agitação branda em uma mesa agitadora orbital em diferentes intervalos de tempo: 0, 10, 30, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos para cada metal de interesse e intervalos de pH. Os macronutrientes não adsorvidos foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas MP-AES 4200 (Agilent Technologies).

### Resultados e discussões

A Tabela 1 apresenta as características das huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica (HA e HM).

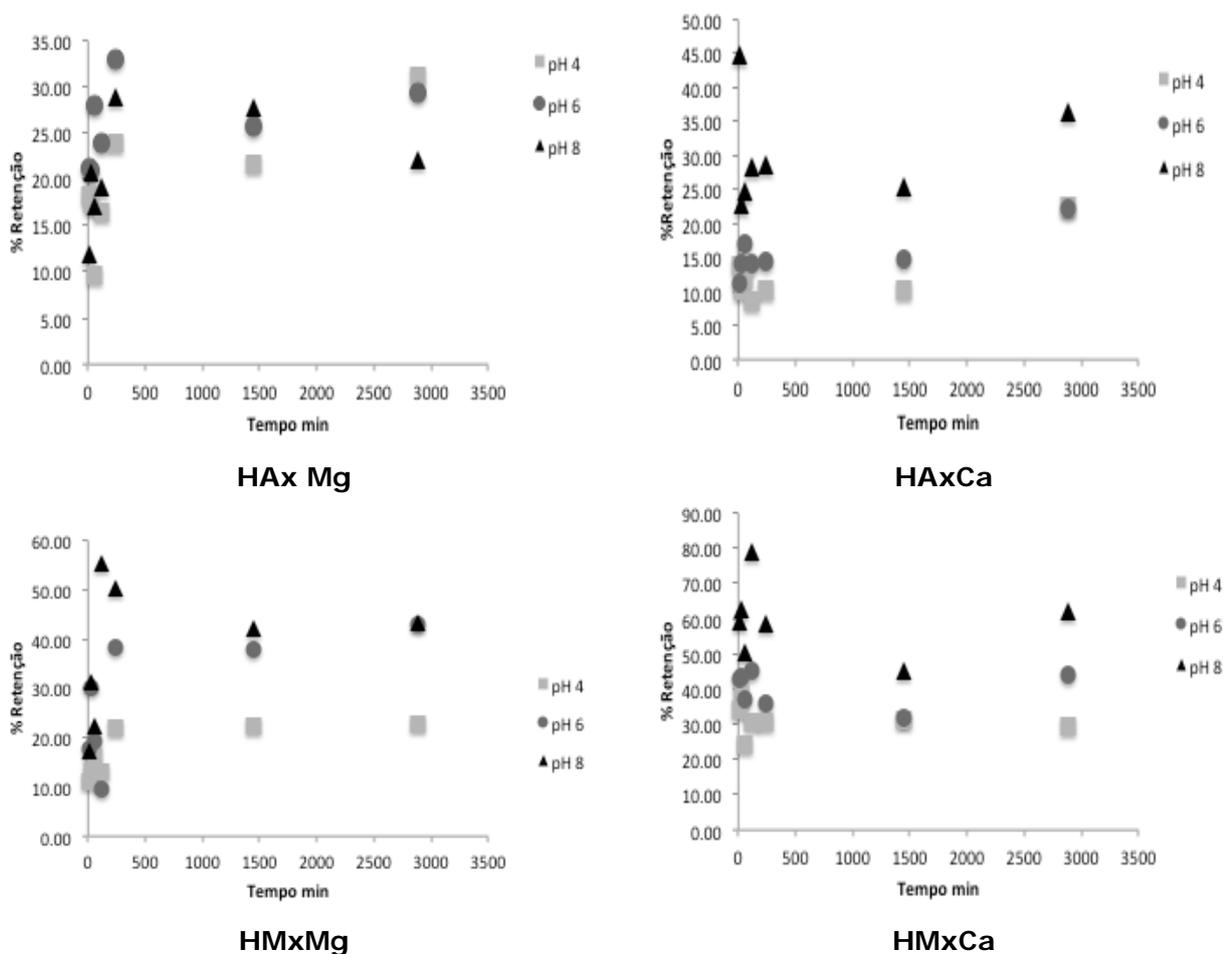
**Tabela 1.** Teores de matéria orgânica (MO), razão atômica H/C e razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> de amostras de humina HA e HM.

Amostra	% MO	H/C	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>
HA	3,60	0,150	1,28
HM	8,60	0,185	1,26

As amostras HM apresentaram maiores teores de matéria orgânica. Razões E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> menores que 4 indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, aumento da massa molar e conseqüentemente maior grau de humificação. A razão H/C se refere ao grau de aromaticidade e quanto maior a razão menor a presença de estruturas aromáticas, corroborando com a razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>(Souza et al., 2016)

A Figura 1 apresenta a influência do tempo e pH na interação da fração humina (HA e HM) com macronutrientes.

**Figura 1.** Retenção de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por amostras humina em função do tempo e pH. ( $T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ).



Os resultados mostram que, para todas as amostras, as maiores adsorções de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ocorreram após 30 min de agitação. De forma geral, as adsorções foram maiores para as amostras de humina HM originadas de um solo com maior teor de matéria orgânica. Ainda, a humina HM também apresentou maior teor de MO que a humina HA, o que pode ter favorecido a elevada adsorção. Isso possivelmente está relacionado à presença de grupos funcionais distintos em ambas as huminas estudadas corroborando com os resultados de caracterização (Tabela 1). Comparando os resultados obtidos (Figura 1), no pH 4 obteve-se as menores interações das duas espécies metálicas estudadas com as huminas. Essa menor capacidade de retenção em pH ácido ocorre possivelmente devido a disputa entre íons  $\text{H}^+$  e as espécies



metálicas pelos sítios complexantes da humina. Quanto aos metais, o cálcio apresentou maior afinidade para ambas as huminas, considerando as adsorções máximas. Os resultados mostram que as huminas apresentam características diferentes dependendo das características do solo em que é extraída, o que pode favorecer a seletividade frente aos nutrientes avaliados, podendo assim, ser enriquecida com macronutrientes e aplicada em sistemas reais, como fertilizante orgânico.

## Conclusões

As huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica apresentam características distintas influenciadas pelo solo original, o que influencia também nas capacidades adsorptivas com macronutrientes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) e, portanto, seletividade. As maiores adsorções ocorreram com íons  $\text{Ca}^{2+}$  na amostra HM, que apresenta maior teor de matéria orgânica.

## Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP –  
Processo nº 2016/10796-5

## Referências

- JESUS, A. M. D. et al. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13–21, 2011.
- MANAHAN, S. Química Ambiental. 9.ed. Porto Alegre: bookman, 2013. 912 p.
- SOUZA, S.O. et al. Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro studies. **Journal of soil and sediments**, v. 16, n. 6, p. 1764–1775, 2006.



## Influência da adição de dejetos suínos no diâmetro médio ponderado dos agregados do solo em Rio Verde/GO

**Sandrielle Furquim Medeiros<sup>1</sup>, Ranier Vieria Ferreira<sup>2</sup>, Isabela Cristina de Moura<sup>1</sup>, Natália Borges, Rafaella Oliveira Willinghofer, Rose Luiza Moraes Tavares<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante de graduação; UNIRV – Universidade de Rio Verde; Rio Verde/GO; sandrielle\_furquim@hotmail.com; isabelamourapsi@gmail.com; nathaliaborgesrv@hotmail.com; rafaellaoliveiraw@hotmail.com

<sup>(2)</sup> Estudante de Pós-graduação; UNIRV – Universidade de Rio Verde/GO, raniervieiraferreira@hotmail.com.

<sup>(3)</sup> Professor; UNIRV – Universidade de Rio Verde/GO, roseluiza@unirv.edu.br.

### Resumo

Visando avaliar o potencial da aplicação de dejetos líquidos suínos na melhoria da estrutura do solo, este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade de agregados do solo em área sob plantio direto com aplicação de dejetos suínos por 16 anos. A área experimental está localizada na Faculdade de Agronomia da Universidade de Rio Verde em Rio Verde/GO e constam de parcelas experimentais com aplicação de diferentes doses de dejetos líquidos suínos (DLS): 0, 25, 50, 75 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> e uma parcela adubada com fertilizante mineral (NPK), em Latossolo Vermelho textura argilosa. Determinou-se a estabilidade de agregados *in situ* e calculou-se o diâmetro médio ponderado dos agregados (DMP). Os resultados mostraram que a adição de dejetos suínos por 16 anos em área sobre plantio direto não apresentou efeitos significativos na qualidade física do solo pela avaliação do diâmetro médio ponderado dos agregados do solo. Entretanto, apresentou uma tendência de efeito em relação à profundidade, com maior DMP na camada de 0-20 cm profundidade e em seguida maiores valores de DMP nas camadas de 0 a 40 cm, enquanto que nas camadas de 40-80 cm houve menores valores de DMP.

**Palavras Chave:** adubo orgânico, agregado, DMP, DLS.

### Introdução

O uso de dejetos suínos têm sido bastante utilizado em sistema de plantio direto, resultando em possibilidades de seu reaproveitamento em grandes centros de criação de suínos, com inúmeros benefícios à agricultura, mais especificamente ao solo, pois possui grande potencial como fertilizante orgânico e condicionador do solo, o que favorece a estrutura do solo.

O uso de dejetos suínos no solo tende a propiciar inúmeros benefícios ao solo como a formação e estabilização de macroagregados do solo, o que do ponto de vista da conservação do solo, é um grande benefício. Assim, a adição de fontes orgânicas externas ao sistema de plantio direto tem sido adotada visando entre outros benefícios, a melhor estruturação do solo em profundidade.

Dentre os efeitos positivos da aplicação de dejetos suínos, está na capacidade aumentar a matéria orgânica do solo em médio e longo prazo



(Karhu et al., 2012), melhorando a fertilidade do solo e favorecendo também sua estrutura física (Arruda et al., 2010). Porém, nem sempre é possível detectar o efeito benéfico da aplicação de dejetos suínos no solo, pois a taxa de acúmulo e perda de matéria orgânica é dinâmica e depende de vários fatores como os inerentes ao solo, ao clima e à própria matriz orgânica do dejetos suíno. Baseado nisto, este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade de agregados do solo através do DMP em área sob plantio direto com aplicação de dejetos suínos por 16 anos.

### **Materiais e métodos**

A área experimental está localizada no município de rio verde/GO com clima do tipo Aw (seco no inverno e úmido no verão) segundo classificação de koppen e solo classificado como Latossolo Vermelho distrófico, com textura argilosa (60% de argila, 15% de silte e 25% de areia). A área recebe aplicação de dejetos líquidos suínos por 16 anos (desde a safra 2000/2001) e, vem sendo cultivada com soja (safra) e milho (safrinha) sob sistema de plantio direto.

As parcelas experimentais consistem na aplicação ou não de dejetos suínos com diferentes (25, 50, 75 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) e uma parcela com aplicação de fertilizante industrial NPK na formulação 4-30-16.

Em cada parcela, foi aberta uma trincheira para retirada, em triplicata, de torrões de solo em seis profundidades (0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm), os quais foram levemente quebrados e peneirados em peneiras com abertura de malha de 7 e 4 mm de diâmetro. As amostras retidas na peneira de 4 mm foram levadas para laboratório para análise da estabilidade de agregados de acordo com Kemper e Chepil (1965), cujo princípio baseia-se na desintegração de agregados provocada por ação da água (simulando o efeito da chuva) com leve movimentação. Os dados de análises de solo foram submetidos ao teste estatístico de normalidade shapiro-wilk e a comparação entre médias foi feita pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### **Resultados e discussões**

A média do tamanho dos agregados do solo variou de 2,34 a 2,83 mm, tamanhos estes classificados como macroagregados (> 0,25 mm) (Tabela 1), cujos dados estão de acordo com Moraes (1988) que verificaram que, em média, 95% dos agregados apresentaram diâmetro maior de 2 mm.

Sobre a aplicação de dejetos suínos, a análise estatística mostrou não haver diferenças significativas (>0,05) entre as parcelas com dose 0 e as demais (25, 50, 75 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). Provavelmente, deve-se ao fato de que na área houve um revolvimento do solo no início do plantio da soja (setembro/2016) visando correções de acidez em profundidade do solo, o



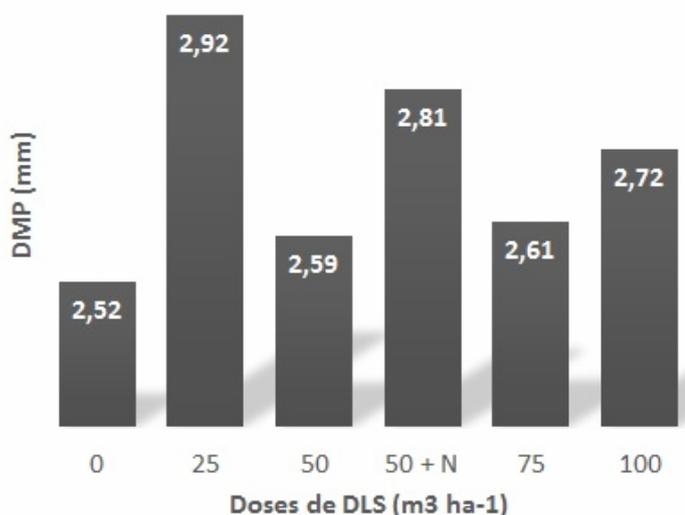
que pode ter homogeneizado os valores do tamanho de agregados em toda a área, independente da aplicação ou não de DLS. Alguns autores (Dortzbach, 2009; Oliveira, 2015) também não constataram mudanças significativas na estrutura do solo com a aplicação ou não de DLS em área de plantio direto. Da mesma forma, Moraes (1988) avaliando a aplicação de DLS de até 240 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> em um Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto, após quatro anos de aplicação não houve alterações no teor de matéria orgânica nem nos atributos físicos do solo sob cultivo de pastagem perene.

**Tabela 1.** Análise do tamanho médio de agregados do solo em área com aplicação de DLS em diferentes doses e profundidades do solo com adubação

Prof Cm	Doses de Dejetos suínos (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> )						Média
	0	25	50	50 + N	75	100	
0-10	2,59 aA	2,95 aA	2,24 aA	2,83 aA	2,83 aA	2,86 aA	2,71 AB
10-20	2,44 aA	2,90 aA	2,93 aA	2,79 aA	2,39 aA	2,58 aA	2,71 A
20-40	2,48 aA	2,76 aA	2,75 aA	2,67 aA	2,43 aA	2,54 aA	2,63 AB
40-60	2,33 aA	2,69 aA	2,09 aA	2,60 aA	2,34 aA	2,25 aA	2,39 B
60-80	2,28 aA	2,56 aA	2,56 aA	2,36 aA	2,33 aA	2,02 aA	2,34 B
80-100	2,46 aA	2,60 aA	2,54 aA	2,28 aA	2,58 aA	2,50 aA	2,54 AB
Média	2,43 a	2,74 a	2,52 a	2,59 a	2,48 a	2,46a	

Letra minúsculas iguais (comparam tratamentos) e maiúsculas iguais (comparam profundidade) não diferem entre si estatisticamente pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Apesar de não ter sido detectado diferenças significativas com a aplicação ou não de DLS na estabilidade de agregados do solo, é possível observar (Figura 1) uma tendência de agregados maiores e mais estáveis na profundidade do solo 0-20 cm quando é aplicado DLS, onde a dose de 25 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> apresentou tendência de maiores e mais estáveis agregados e a parcela sem aplicação de DLS com menores valores de DMP. Assim, é possível afirmar que a maior quantidade de DLS nem sempre refletirá em melhor estruturação física do solo. Uma teoria que explica este efeito é a “Lei dos Incrementos Decrescentes” de Mitscherlich (1909) cujo princípio baseia-se na aplicação de doses progressivas de nutrientes, em deficiência no solo, o que num primeiro momento proporciona um bom desenvolvimento à planta e aumento da produtividade, porém, nas safras posteriores há um decréscimo até a planta não responder mais à aplicação de nutrientes. Em estudo de Arruda et al. (2010), foi observada uma redução na estabilidade de agregados do solo com aplicação de DLS nas doses 50 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> comparado ao tratamento sem adubação.



**Figura 1.** Valores médios de DMP na profundidade do solo 0-20 com aplicação de diferentes doses de DLS.

### Conclusões

A adição de dejetos suínos por 16 anos em área sobre plantio direto não apresentou efeitos significativos na qualidade física do solo pela avaliação do diâmetro médio ponderado do solo. Entretanto, o apresentou uma tendencia a maiores valores de DMP na camada de 0 a 40 cm em relação a de 40-80 cm.

### Agradecimento

A Universidade de Rio verde (UniRV), pela oportunidade de mostrar a capacidade dos alunos na realização de seus projetos.

### Referências

- DORTZBACH, D. Dinâmica de atributos físicos e químicos em solo sob plantio direto adubado com dejetos suínos e uréia (Dissertação de Mestrado). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2009. 127p.
- KARHU, K. et al. **Geoderma**, v.189-190, p. 606-616, 2012.
- KEMPER, W.D.; CHEPIL, W.S. Size distribution of aggregates. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. American Society of Agronomy, p. 449-510, 1965.
- MITSCHERLICH, E.A. **Landwirtschaftliche Jahrbücher**, v. 38, p. 537-552, 1909.
- MORAES, M.H. et al. Influência de camadas compactadas de subsuperfície no desenvolvimento do sistema radicular de plantas de soja (*Glycine max* L. Merrill). In: CONGRESSO BRASILEIRO E ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA SOBRE CONSERVAÇÃO DO SOLO, 7, 1988, João Pessoa. **Anais...** Campinas: SBCS, 1988.
- OLIVEIRA, D. et al. **Rev Bras Eng Agríc Ambient**, v. 19, p.280-282, 2015.



## Características da matéria orgânica de solos desenvolvidos de sedimentos carbonáticas da formação Pantanal-MS

**Geisielly Pereira Nunes<sup>1</sup>, Jolimar Antonio Schiavo<sup>2</sup>, Laís Thomáz Laranjeira<sup>3</sup>, Naelmo de Souza Oliveira<sup>4</sup>, Miriam Ferreira Lima<sup>5</sup>, Eloise Mello Viana de Moraes<sup>6</sup>**

(<sup>1</sup>) Discente de graduação em Agronomia; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS; Aquidauana, MS; geisielly.16@hotmail.com.

(<sup>2</sup>) Professor Adjunto; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS; Aquidauana,MS; schiavo@uems.br.

(<sup>3,5</sup>) Discente de doutorado em Agronomia; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS; Aquidauana, MS; lalaranjeira@hotmail.com miriam.agro@gmail.com.

(<sup>4</sup>) Discente de mestrado em Agronomia; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS; Aquidauana,MS; naelmo-95@hotmail.com.

(<sup>6</sup>) Docente; Universidade Federal da Grande Dourados/UFGD; Dourados, MS; eloisemello@yahoo.com.br.

### Resumo

O Pantanal ao Sul do Leque do Rio Taquari apresenta solos com teores de matéria orgânica superiores aos demais Pantanaís, porém há poucos relatos sobre as características e as formas de proteção da matéria orgânica nesta região. O objetivo deste trabalho foi de quantificar o carbono orgânico (CO) e as frações húmicas de solos derivados de sedimentos carbonáticos do Pantanal, localizados no Município de Corumbá MS. Para isto foram coletados três perfis no Município de Corumbá, MS, classificados de: Chernossolo Háptico Órtico vertissólico (MXo), Gleissolo Háptico Ta Eutrófico típico (GXve) e, Chernossolo Háptico Carbonático típico (MXk). Nestes perfis foram avaliados os teores de CO bem como os teores de carbono das substâncias húmicas (SH): ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HUM). Foram calculadas as relações AH/AF, EA/HUM (EA= AF + AH) e SH/CO. Os teores de carbono foram elevados nos horizontes superficiais nos três perfis, decrescendo em profundidade. Os perfis estudados apresentaram domínio da fração HUM, e altos valores na relação SH/CO e baixos valores para EA/HUM, o que indica a elevada estabilidade da matéria orgânica, possivelmente relacionada com a natureza do material de origem, sedimentos carbonáticos da formação pantanal, que proporciona a matriz do solo elevados valores de Ca<sup>2+</sup> e argila do tipo 2:1.

**Palavras Chave:** substâncias húmicas, A chernozêmico, caráter carbonático.

### Introdução

O Pantanal de Mato Grosso do Sul, mais especificamente ao Sul do Leque do Rio Taguari, apresenta domínios de solos halomórficos (carbonáticos, salinos ou salino-sódicos), cujo material de origem advém de sedimentos do desmantelamento de arenitos e rochas calcárias, transportados pelos sistemas fluviais (Couto e Oliveira, 2011). Estes materiais promovem a formação de solos de natureza eutrófica, com elevada estabilidade da matéria orgânica, diferindo das demais regiões do Pantanal.

Em seus estudos nos solos não inundados originados de rochas calcárias no Município de Corumbá MS, Cunha (1985) apresentou perfis com teores de



carbono superiores a 2%, levando o autor a classificar estes perfis em Rendzinas e Calcissolos (atualmente Classificados de Chernossolos Rendzicos). Conforme apresentado por Cunha (1985), estes solos bem como as características e as formas de proteção da matéria orgânica são poucos estudados.

O objetivo deste trabalho foi de quantificar o carbono orgânico e as frações húmicas em solos derivados de sedimentos carbonáticos do Pantanal, localizados no município de Corumbá MS.

### **Materiais e métodos**

A área de estudo está localizada no Município de Corumbá, região oeste do Estado de Mato Grosso do Sul, entre as latitudes de 19° 21' 12" S a 19° 28' 47" S e longitudes de 57° 01' 59" W a 57° 33' 53" W. O clima é do tipo Aw - tropical úmido da classificação de Köppen, com temperatura média anual variando de 20°C a 31°C e pluviosidade média anual entre 800 a 1200 mm, tendo inverno seco e verão chuvoso. A declividade compreende de 1 a 4% e o relevo varia de plano a suave ondulado.

Foram coletados e descritos três perfis: Chernossolo Háplico Órtico vertissólico (MXo) em pastagem nativa, Gleissolo Háplico Ta Eutrófico típico (GXve) em remanescente secundário da vegetação nativa e Chernossolo Háplico Carbonático típico (MXk) em área de cordilheira sob mata de acuri (*Attalea phalerata*), estes perfis foram classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos SiBCS (SANTOS et al., 2013).

O carbono orgânico total (CO) foi extraído por oxidação com dicromato de potássio em meio sulfúrico e determinado por titulação com sulfato ferroso após pré-tratamento com HCl 1 mol L<sup>-1</sup> para à remoção dos carbonatos das amostras. Para os horizontes A que os definem com A chernozêmico realizou-se primeiramente uma dissolução de carbonatos por HCl antes de se determinar o carbono orgânico total.

O fracionamento químico das substâncias húmicas foi realizado em triplicata, segundo a técnica de solubilidade diferencial, e os conceitos de frações húmicas, estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, adaptados por Benites et al. (2003).

A partir das análises de C dos ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF), humina (HUM) e extrato alcalino (EA) (EA = AH+AF), foram calculadas as relações AH/AF, EA/HUM e SH/CO, para verificação dos processos de humificação da MOS.

### **Resultados e discussões**

Os teores de carbono foram elevados nos horizontes superficiais nos perfis estudados, decrescendo em profundidade (Tabela 1). Os horizontes superficiais dos perfis MXo e MXk apresentaram características de horizonte A



Chernozêmico, com valores de CO superiores a  $6 \text{ g kg}^{-1}$ , apresentando espessura superior a 25 cm e cores escuras, com croma em amostras úmidas igual e inferior a 3, conforme Santos et al. (2013). No GXve o valor de CO foi superior a  $20 \text{ g kg}^{-1}$  no horizonte A1, porém este horizonte não atendeu o requisito de espessura para ser identificado de A Chernozêmico.

**Tabela 1.** Distribuição do carbono orgânico total, carbono orgânico das frações húmicas e relações nos perfis.

<sup>(1)</sup>CO: carbono orgânico total. <sup>(2)</sup>AF: fração ácidos fúlvicos. <sup>(3)</sup>AH: fração ácidos húmicos. <sup>(4)</sup>HUM: fração humina. <sup>(5)</sup>EA: extrato alcalino. <sup>(6)</sup>SH/CO: relação substâncias húmicas por CO.

Hor.	Prof.	CO <sup>(1)</sup>	AF <sup>(2)</sup>	AH <sup>(3)</sup>	HUM <sup>(4)</sup>	EA <sup>(5)</sup>	SH/ CO <sup>(6)</sup>	AH/ AF	EA/ HUM
-----g kg <sup>-1</sup> -----									
<b>Chernossolo Háplico Órtico vertissólico (MXo)</b>									
Ap1	0-10	18,62	0,81	0,41	12,78	1,21	0,75	0,50	0,09
A2	10.-29	17,78	1,11	0,39	12,90	1,51	0,81	0,35	0,12
Biv1	29-50	10,93	0,88	0,35	8,38	1,23	0,88	0,39	0,15
Biv2	50-72	13,61	0,94	0,24	9,14	1,17	0,76	0,25	0,13
Biv3	72-97	15,40	1,02	1,45	10,42	2,48	0,84	1,42	0,24
2BC	97-111	11,11	0,87	0,16	8,44	1,03	0,85	0,18	0,12
2CBk	111-137+	6,82	0,98	0,27	5,91	1,25	1,05	0,27	0,21
<b>Gleissolo Háplico Ta Eutrófico típico (GXve)</b>									
A1	0-8	25,60	2,48	1,72	22,73	4,20	1,05	0,70	0,18
A2	08.-13	10,91	0,73	0,66	12,78	1,39	1,30	0,89	0,11
BA	13-25	10,29	0,54	0,87	6,79	1,41	0,80	1,60	0,21
2Bg1	25-43	8,90	1,10	1,41	7,85	2,52	1,16	1,28	0,32
2Bg2	43-64	7,34	1,33	0,91	7,00	2,25	1,26	0,69	0,32
2Bg3	64-92	6,98	1,32	0,09	5,56	1,40	1,00	0,07	0,25
2Bg4	92-108+	7,79	0,91	0,53	5,54	1,45	0,90	0,58	0,26
<b>Chernossolo Háplico Carbonático típico (MXk)</b>									
Ak1	0-15	25,22	2,00	2,47	21,26	4,48	1,02	1,23	0,21
Ak2	15-45	23,87	1,62	1,68	20,94	3,30	1,02	1,03	0,16
Ak3	45-65	19,58	1,15	0,80	13,50	1,95	0,79	0,70	0,14
Abk	65-86+	17,34	1,43	0,34	12,82	1,77	0,84	0,24	0,14

No perfil MXK a distribuição das frações húmicas apresentou o mesmo padrão observado para o CO, com decréscimo em profundidade; enquanto nos perfis MXo e GXve os valores variaram com a profundidade. De maneira geral, os teores de CO das frações húmicas apresentaram elevada variação, sendo o AF de 0,54 a  $2,48 \text{ g kg}^{-1}$ , o C-FAH, de 0,09 a  $2,47 \text{ g kg}^{-1}$ , e o C-HUM, de 5,54 a  $22,73 \text{ g kg}^{-1}$ . Houve predomínio de carbono na fração humina indicativo da elevada estabilidade da matéria orgânica neste ambiente.

As frações alcalino-solúveis (AF+AH) tiveram valores entre  $1,03 \text{ g kg}^{-1}$  a  $4,48 \text{ g kg}^{-1}$ ; a relação SH/CO variou de 0,75 a 1,30; a relação AH/AF de 0,07 a



1,6 (predomínio dos valores inferiores a 1,0); e a relação EA/HUM variou de 0,09 a 0,32.

Os elevados valores da relação SH/CO associados aos baixos valores da relação EA/HUM são indicativos alta estabilidade entre a matéria orgânica e a matriz mineral destes solos, sendo atribuída à possíveis formação de pontes pelo  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  entre a matéria orgânica e os minerais de argila do tipo 2:1 (FONTANA et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2010). Segundo Pereira et al. (2010) o cálcio presente no material de origem dos solos atua como floculante da matéria orgânica, decorrente a este processo, as frações mais decompostas da matéria orgânica são precipitadas com o  $\text{Ca}^{2+}$ , o que diminui a sua solubilidade.

### Conclusões

Os Perfis MXo e MXk apresentaram teores de carbono orgânico e características nos horizontes A que os definem com A chernozêmico. Entre as frações, a HUM apresentou os maiores valores, em todos os perfis, o que indica a elevada estabilidade da matéria orgânica dos solos deste ambiente.

### Referências

- COUTO, E. G.; OLIVEIRA, V. A. The soil diversity of the pantanal. In: W. J. Junk, C. J. da Silva, C. Nunes da Cunha, K. M. Wantzen (Eds.), *The Pantanal of Mato Grosso: Ecology, Biodiversity and Sustainable Management of a Large Neotropical Seasonal Wetland*, Sofia: Pensoft, 2011, p. 71-102.
- CUNHA, N. G.; POTT, A.; GONÇALVES, A. R. Solos calcimorficos da sub-região do Abobral, Pantanal Mato-Grossense. Embrapa Pantanal-Circular Técnica (INFOTECA-E), 1985.
- FONTANA, A.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; BENITES, V. M. Quantificação e utilização das frações húmicas como característica diferencial em horizontes diagnósticos de solos brasileiros. **R Bras Ci Solo**, v. 34, p. 1241-1257, 2010.
- NASCIMENTO, P. C. D.; LANI, J. L.; MENDONÇA, E. D. S.; OLIVEIRA ZOFFOLI, H. J. D.; MARTINS PEIXOTO, H. T. Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo. **R Bras Ci Solo**, v. 34, n. 2, 2010.
- PEREIRA, M. G.; SCHIAVO, J. A.; FONTANA, A.; DIAS NETO, A. H.; MIRANDA, L. P. M. Caracterização e classificação de solos em uma topossequência sobre calcário na Serra da Bodoquena, MS. **R Bras Ci Solo**, v. 37, p. 25-36, 2013.
- SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3ª ed. revisada e ampliada. Brasília: Embrapa, 2013, 353p.



## Carbono orgânico e substâncias húmicas em diferentes manejos no bioma Cerrado

**Geisielly Pereira Nunes<sup>1</sup>, Miriam Ferreira Lima<sup>2</sup>, Jolimar Antonio Schiavo<sup>3</sup>, Lais Thomaz Laranjeira<sup>4</sup>, Eloise Mello Viana de Moraes<sup>5</sup>, Naelmo de Souza Oliveira<sup>6</sup>, Sanderson Costa<sup>7</sup>**

(1,7) Discente da graduação da Agronomia e Engenharia Florestal; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul; Aquidauana, MS; geisielly.16@hotmail.com; s709685@gmail.com

(2,4) Discente do doutorado em Agronomia; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul; Aquidauana, MS; miriam.agro@gmail.com; lalaranjeira@hotmail.com

(3) Docente Adjunto; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul; Aquidauana, MS; schiavo@uemms.br

(5) Docente; Universidade Federal da Grande Dourados; Dourados-MS; eloisemello@yahoo.com.br

(6) Discente de mestrado em Agronomia; Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul/UEMS; Aquidauana, MS; naelmo-95@hotmail.com

### Resumo

Na substituição da vegetação nativa do Cerrado por áreas de cultivo, o equilíbrio dos ecossistemas é afetado, interferindo na matéria orgânica do solo. O objetivo foi avaliar o carbono orgânico e as frações húmicas da matéria orgânica em diferentes sistemas de manejo comparativamente ao ecossistema natural do Cerrado. As amostras foram coletadas em três profundidades: 0-5, 5-10 e 10-30 cm, nos seguintes manejos: sistema de plantio direto; sistema de plantio convencional; pastagem de *Urochloa brizantha* cv. BRS Piatã; cultivo de eucalipto e área de vegetação nativa de Cerrado. O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado com quatro repetições. Os maiores teores de carbono ocorreram no solo sob CE e VN, possivelmente decorrentes do aporte constante de resíduos vegetais e da não perturbação do sistema. A área de pastagem, por apresentar menor diversidade de espécies vegetais houve predomínio da fração húmica, enquanto as demais áreas (VN, SPD, CE e SPC) por seus maiores aportes de resíduos apresentaram maiores quantidades de ácido húmico, menos estável e mais disponível.

**Palavras Chave:** plantio direto, plantio convencional, matéria orgânica.

### Introdução

O Cerrado é um dos biomas brasileiros mais ameaçados em termos de perda da vegetação original. Aproximadamente 65% da sua área original já foi substituída por agricultura e pecuária (Guareschi et al., 2013).

O principal componente que é afetado por essa substituição é a matéria orgânica do solo (MOS), pois é sensível a alterações de umidade e temperatura, conseqüentemente, dependente do sistema de manejo adotado. Embora contribua somente com uma pequena parcela da massa total dos solos minerais, a MOS é componente essencial nos diversos processos químicos, físicos e biológicos de ecossistemas terrestres, contribuindo diretamente para a qualidade dos solos (VEZZANI, 2009).

Assim, o objetivo foi avaliar o Carbono orgânico e as substâncias húmicas em diferentes sistemas de manejo comparativamente ao ecossistema natural



do Cerrado onde será observada a atuação da matéria orgânica e sua influencia nas características físicas (porosidade, densidade) químicas (regulação de pH e fixação e liberação de nutrientes) e biológicas (como fonte de alimento para o desenvolvimento de microrganismo no solo).

### **Materiais e métodos**

A pesquisa foi realizada na fazenda experimental da Unidade Universitária de Aquidauana, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (UEMS). O solo foi classificado como Argissolo Vermelho Distrófico típico (SCHIAVO et al., 2010), sendo que todas as áreas possuem classe textural franco arenosa. Os tratamentos consistiram em cinco áreas, sendo elas: 1) sistema de plantio direto (SPD. Soja/milho); 2) sistema de plantio convencional (SPC. Soja/milho); 3) pastagem de *Urocloa brizantha* cv. BRS Piatã (PA); 4) cultivo de eucalipto (CE) e 5) área de vegetação nativa de Cerrado (VN) utilizado como referência pois representa a condição original do solo. O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado com quatro repetições.

Em cada área foi demarcada uma parcela representativa de 10.000 m<sup>2</sup>, e em cada uma delas foram selecionados aleatoriamente os pontos para a coleta de quatro amostras simples para formar uma composta, as quais foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), na qual foi realizado fracionamento químico da matéria orgânica. Os dados foram submetidos à análise de variância e a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% probabilidade.

### **Resultados e discussões**

Os maiores teores de carbono ocorreram no solo sob CE e VN na camada de 0-5 cm, 22,52 e 21,20 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente (tabela 1). De forma semelhante na camada de 10-30 cm a cobertura de CE também apresentou os maiores teores de carbono. Nessas áreas, as quantidades elevadas de carbono no solo foram decorrentes do aporte constante de resíduos vegetais e da não perturbação do sistema. Nas camadas de 5-10 e 10-30 cm, o solo sob pastagem apresentou os menores teores de carbono orgânico.

O carbono orgânico total (CO) foi extraído por oxidação com dicromato de potássio em meio sulfúrico e determinado por titulação com sulfato ferroso após pré-tratamento com HCl 1mol L<sup>-1</sup> para à remoção dos carbonatos das amostras.

Notadamente, SPD e SPC apresentaram decréscimo dos valores de carbono em profundidade, podendo ser atribuído ao fato de que o sistema radicular das culturas anuais é pouco profundo, ocasionando um acúmulo maior superficialmente (SISTI et al., 2004).



**Tabela 1.** Fracionamento químico da matéria orgânica em um Argissolo sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado, MS.

Médias seguidas de letras iguais na mesma coluna em cada profundidade não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. PA= Pastagem de *Panicum maximum* cv. BRS Piatã; VN= Vegetação nativa do Cerrado; SPD= Sistema de plantio direto; CE= Cultivo de eucalipto e SPC= Sistema de plantio convencional.

Manejo	Carbono das Frações Húmicas				AH/AF
	CO	Ácido Fúlvico	Ácido Húmico	Humina	
----- g kg <sup>-1</sup> -----					
<b>0-5 cm</b>					
PA	11,05 b	0,70 b	1,60 a	4,43 a	2,22 bc
SPD	18,63 ab	0,83 b	2,77 a	1,37 b	3,34 ab
CE	22,52 a	0,83 b	1,88 a	0,70 b	2,31 abc
SPC	15,31 ab	0,80 b	3,08 a	1,23 b	4,04 a
VN	21,20 a	2,07 a	3,08 a	1,76 b	1,45 c
CV (%)	23,11	21,55	35,41	39,74	30,91
<b>5-10 cm</b>					
PA	17,31 a	2,22 a	1,92 b	4,60 a	1,35 b
SPD	17,13 a	0,85 a	3,16 ab	1,27 b	3,93 ab
CE	19,50 a	0,78 a	2,79 ab	0,77 b	5,09 ab
SPC	15,89 a	0,46 a	3,86 a	1,12 b	8,62 a
VN	16,29 a	1,35 a	2,73 ab	1,16 b	2,21 b
CV (%)	40,05	94,51	27,34	26,34	52,95
<b>10-30 cm</b>					
PA	9,87 b	0,51 b	1,86 a	2,06 a	3,72 ab
SPD	14,89 ab	0,71 ab	2,65 a	1,03 b	4,42 a
CE	24,98 a	0,79 ab	2,18 a	0,62 b	2,79 ab
SPC	11,39 ab	0,61 ab	2,19 a	0,72 b	3,94 ab
VN	16,17 ab	1,65 a	2,28 a	0,84 b	1,55 b
CV (%)	41,53	56,19	31,31	29,79	33,77

Em todas as profundidades, na área de pastagem observa-se o predomínio de carbono na fração humina (Hum). Os menores teores dessa fração observado nos demais sistemas (SPD, SPC, VN e CE) em relação a PA ocorrem devido à maior diversidade de plantas e densidade de espécies presentes, o que resulta em maior aporte de resíduos vegetais ao solo e conseqüentemente maior quantidade de ácido húmico, que por sua vez, têm um importante papel na formação de grumos e macroporos, facilitando a entrada de ar e água no solo (RONQUIM, 2010).



A relação AH/AF variou de 1,45 a 8,62 indicando predomínio de AH, em todos os manejos estudados. Este Indicativo pode ser decorrente a granulometria do solo que por sua vez é mais arenosa e apresentam maiores relações AH/AF indicando perda seletiva da fração mais solúvel (AF) por lixiviação e decomposição mais rápida da MOS (GIACOMO, 2015).

### Conclusões

Os maiores teores de carbono ocorreram no solo sob CE e VN, decorrentes do aporte constante de resíduos vegetais e da não perturbação do sistema.

Na área de pastagem, por apresentar menor diversidade de espécies vegetais houve maior teor de carbono na fração humina e uma presença maior de massa de resíduo vegetal no solo enquanto que nas demais áreas (VN, SPD, CE e SPC) por seus maiores aportes de resíduos houve predomínio de ácido húmico, menos estável e mais disponível.

### Referências

- GIACOMO, R. G.; PEREIRA, M. G.; GUARESHI, R. F.; MACHADO, D. L. Atributos químicos e físicos do solo, estoques de carbono e nitrogênio e frações húmicas em diferentes formações vegetais. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 3, p. 617-631, 2015.
- GUARESHI, R. F.; PEREIRA, M. G.; PERIN, A. Frações da Matéria Orgânica em áreas de Latossolo sob diferentes sistemas de manejo no cerrado do estado de Goiás. **Semina: ciências agrárias**, v. 34, n. 6, p. 2615-2628. 2013.
- RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 26p.
- SCHIAVO, J. A.; PEREIRA, M. G.; MIRANDA, L. P. M. de. Caracterização e classificação de solos desenvolvidos de arenitos da formação Aquidauana-MS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 881-889, 2010.
- SISTI, C. J.; SANTOS, H. P.; KOHHANN, R.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Change in carbon and nitrogen stocks in soil under 13 years of conventional or zero tillage in southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 76, n. 1, p. 39-58, 2004.
- VEZZANI, F. M. & MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 743-755, 2009.



## Qualidade da matéria orgânica em áreas submetidas a diferentes sistemas de manejo<sup>1</sup>

Michelle Moura Ramos<sup>2</sup>, Leonardo Barros Dobbss<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG.

<sup>(2)</sup> Bolsista de Iniciação Científica da FAPEMIG; Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Unaí, MG; michellemouramos@gmail.com

<sup>(3)</sup> Professor Adjunto; Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Unaí, MG; leonardo.dobbss@ufvjm.edu.br

### Resumo

A caracterização química e espectroscópica das substâncias húmicas (SH) pode auxiliar na compreensão da matéria orgânica (MO) dos solos funcionando como um indicador de qualidade desse ecossistema. Neste estudo foi realizado a caracterização química de SH isoladas de solos submetidos a diferentes sistemas de manejo (sistema de plantio convencional - SPC e sistema de plantio direto - SPD). Primeiramente procedeu-se a técnica de fracionamento químico da MO dos diferentes solos para posterior realização das seguintes análises químicas: composição elementar; acidez total, carboxílica e fenólica; intensidade de emissão de fluorescência com excitação fixa no azul (IF<sub>465</sub>) e a relação E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>. De acordo com os resultados foi possível observar, de uma maneira geral, que as SH isoladas do solo do sistema de plantio direto possuem melhores características químicas e espectroscópicas quando comparadas às SH isoladas do solo do sistema de plantio convencional.

**Palavras Chave:** substâncias húmicas; fracionamento químico; caracterização química; espectroscopia.

### Introdução

O cultivo afeta a qualidade do solo e os impactos da atividade agrícola dependem de uma série de fatores inter-relacionados. A combinação de fatores químicos, físicos e biológicos afetados pelo uso do solo pode ser utilizada como indicador de processos no solo que caracterizem as mudanças na sua qualidade num espaço determinado de tempo. Tais processos guardam relação com funções específicas do solo (Carter et al., 1997). Considerando a sustentação da atividade biológica, da diversidade e da produtividade, observa-se uma correlação elevada entre a matéria orgânica e a fertilidade do solo. Segundo Herrick & Wander (1998), a matéria orgânica contribui para a fertilidade servindo de fonte de nutrientes. Em sistemas com baixa entrada ou ainda sem uso de fertilizantes, o fornecimento de macro e micronutrientes pode ser fortemente dependente da mineralização de tecidos de plantas e animais. A disponibilidade de cátions também é influenciada pela matéria orgânica e sua capacidade de troca de cátions (CTC).

Apesar da existência dos mais variados estudos sobre caracterização química da matéria orgânica e do consenso de que o teor de matéria orgânica é um importante indicador da qualidade do solo, ainda persistem várias



incertezas sobre que aspectos considerar a respeito da qualidade da matéria orgânica do solo. Com isso, a hipótese formulada para esse trabalho é que existe relação entre a qualidade da matéria orgânica e diferentes sistemas de manejo de solos. Para testar essa hipótese, o objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade da matéria orgânica através de características químicas e espectroscópicas das SH isoladas de dois Latossolos Vermelhos submetidos a diferentes sistemas de manejo (sistema de plantio convencional - SPC e sistema de plantio direto - SPD).

### **Materiais e métodos**

Dois Latossolos Vermelhos submetidos a diferentes sistemas de manejo (sistema de plantio convencional - SPC e sistema de plantio direto - SPD) foram coletados numa propriedade agrícola pertencente ao município de Unaí-MG na profundidade de 0-20 cm percorrendo-se em zig-zag uma área de aproximadamente um hectare, totalizando 7 repetições. Foi realizado o fracionamento da Matéria Orgânica realizado pelo método recomendado pela Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas com pré-tratamento da amostra com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e uso de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como solvente, numa relação solo:solvente de 1:20 (v/v). A acidez total; carboxílica e fenólica foram determinadas de acordo com protocolo clássico de Schnitzer & Gupta (1965). A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) das SH foi procedido num espectrofotômetro Shimadzu. Os espectros foram registrados em solução contendo as SH diluídas em NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> (20 mg C L<sup>-1</sup>), com pH e força iônica ajustados para 8,0 e 0,01 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Para determinar o coeficiente E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>, a absorbância em 465 nm foi dividida pela obtida em 665 nm e a intensidade de fluorescência foi obtida em solução aquosa de AH e AF na concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> equilibrada a 25 °C e pH = 8. Utilizou-se um espectrofotômetro Hitachi F-4500 e as condições experimentais utilizadas foram as mesmas indicadas por Milori et al. (2002).

### **Resultados e discussões**

Conforme pode-se observar na Tabela 1, os maiores valores de acidez nas frações húmicas foram encontrados no SPD. Quando a acidez total das SH é alta pode ser compatível com o grau elevado de oxidação da matéria orgânica de clima tropical e, portanto, com elevado conteúdo de oxigênio (Dobbss et al, 2009). Mendonça et al. (2006), por meio de curvas de titulação, observaram que as SH são a principal responsável pelo poder tampão de solos. Com isso, pode-se pressupor que os materiais húmicos extraídos de solos de boa qualidade, tal como o proporcionado pelo SPD, apresentam uma maior resistência à variação de carga, ou seja, este sistema de cultivo proporciona aos solos uma maior estabilidade de sua matéria orgânica, representada pelos altos valores de acidez, bem como pela relativamente baixa relação acidez



carboxílica/fenólica (García-Gil et al., 2004) (Tabela 1). Ainda de acordo com a Tabela 1, o tratamento SPC apresentou menor intensidade de fluorescência (IF) que o SPD. Analisando-se tal fato pode-se interpretar que as moléculas com menor distribuição de massa molecular, ou seja, moléculas mais condensadas foram as que apresentaram maior intensidade de fluorescência. Esse resultado, pode relacionar, portanto, uma relação entre a intensidade de fluorescência e o aumento da evolução da matéria orgânica humificada (Canellas & Santos, 2005).

**Tabela 1.** Acidez total, carboxílica e fenólica, intensidade de fluorescência e relação  $E_4/E_6$  das duas SH isoladas dos tratamentos estudados (diferentes sistemas de manejo). Os valores estão representados pelas médias mais ou menos os desvios padrão.

Tratamentos	Acidez total	Acidez Carboxilíca mmol H <sup>+</sup> /g	Acidez Fenólica	Relação COOH/ Fenólica	IF u.a.	$E_4/E_6$
SPD	18,57 ± 1,18	2,69 ± 0,45	15,89 ± 0,73	0,17 ± 0,021	305,09 ± 2,23	6,25 ± 0,1
SPC	13,49 ± 0,51	2,23 ± 0,35	11,26 ± 0,86	0,20 ± 0,05	201,71 ± 1,53	7,21 ± 0,09

O tratamento SPC gerou um valor elevado de razão  $E_4/E_6$  (Tabela 1). Valores elevados para a relação  $E_4/E_6$  caracterizam menor grau de condensação e presença em maiores proporções dos componentes alifáticos na composição das SH (Canellas & Santos, 2005). Ao contrário, o SPD produziu um valor de razão  $E_4/E_6$  menor. Em geral, os valores de  $E_4/E_6$  para SH são menores para solos mais humificados e a partir disso foi cunhada a seguinte sentença: quanto menor o valor da relação  $E_4/E_6$  maior é o grau de aromaticidade das SH (Canellas & Santos, 2005). Como se pode também avaliar o grau de humificação das SH solúveis através de valores da relação  $E_4/E_6$  (Dobbss et al., 2009), pelos resultados obtidos pode-se constatar que o grau de humificação da matéria orgânica do tratamento SPD é o maior que o tratamento SPC.

### Conclusões

Existe relação entre a qualidade da matéria orgânica e diferentes sistemas de manejo de solos. As características químicas das SH obtidas através das análises de acidez, intensidade de fluorescência e relação  $E_4/E_6$  puderam contribuir para o conhecimento de utilização dos diferentes sistemas de uso do solo voltado para um cultivo mais sustentável.



## Agradecimentos

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

## Referências

- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005, 309p.
- CARTER, M. B.; GREGORICH, E. G.; ANDERSON, D. W.; DORAN, J. W.; JANZEN, H. H. Concepts of soil quality and their significance. In: GREGORICH, E.G.; CARTER, M.R. eds. Soil quality for crop production and ecosystem health. Developments in Soil Science 25. Amsterdam: Elsevier, 1997, p. 1-17.
- DOBBSS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **R Bras Ci Solo**, v. 33, p. 51-63, 2009.
- GARCÍA-GIL, J. C.; CEPPI, S. B.; VELASCO, M. I.; POLO, A.; SENESI, N. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. **Geoderma**, v. 121, p. 135-142, 2004.
- HERRICK, J. E.; WANDER, M. M. Relationships between soil organic carbon and soil quality in cropped and rangeland soils: The importance of distribution, composition, and soil biological activity. In: LAL, R.; KIMBLE, J. M.; FOLLET, R. F.; STEWART, B. A., eds. Soil processes and the carbon cycle. Boca Raton: CRC Press, 1998, p. 405-425.
- MENDONÇA, E. S.; ROWELL, D. L.; MARTINS, A. G.; SILVA, A. P. Effect of pH on the development of acidic sites in clayey and sandy loam Oxisol from the Cerrado Region, Brazil. **Geoderma**, v. 132, p. 131-142, 2006.
- SCHNITZER, M.; GUPTA, U. C. Determination of acidity in soil organic matter. **Soil Sci Am Soc Proc**, v. 29, p. 274-277, 1965.
- VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma Visão sobre qualidade do solo. **R Bras Ci Solo**, v. 33, p. 743-755, 2009.



## Avaliação do grau de humificação de ácidos húmicos extraídos de solos Terra Mulata provenientes da região amazônica

**João Vitor dos Santos<sup>1</sup>, Laís Gomes Fregolente<sup>2</sup>, Altair Benedito Moreira<sup>3</sup>, Fabiana Maria Monteiro Paschoal<sup>4</sup>, Wanderson Gonçalves Trindade<sup>5</sup>, Márcia Cristina Bisinoti<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Estudante; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; joaovitor\_piaca12@hotmail.com; <sup>2</sup>Estudante; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; laisfregolente@hotmail.com ; <sup>3</sup>Professor; Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; altair@ibilce.com.br ; <sup>4</sup>Professor; Universidade Federal da Amazonas (UFAM), Itacoatiara, Manaus; fmmmpaschoal@yahoo.com.br. <sup>5</sup>Professor; Universidade Federal da Amazonas (UFAM), Itacoatiara, Manaus; fmmmpaschoal@yahoo.com.br; <sup>6</sup>Professora, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Unesp; São José do Rio Preto, São Paulo; mbisinoti@hotmail.com.

### Resumo

Os solos Terra Mulata são encontrados em diversas regiões na Amazônia, cuja origem é reportada como sendo resultado de atividade de povos indígenas. Tais solos são ricos em matéria orgânica e nutrientes, apresentando elevada fertilidade, fator este devido às propriedades e características da matéria orgânica presente. A matéria orgânica é composta por várias frações e dentro da fração recalcitrante estão às substâncias húmicas, entre as quais têm-se os ácidos húmicos. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as características estruturais dos ácidos húmicos, extraídos de solos Terra Mulata da região de Itacoatiara/AM e assim inferir sobre o grau de humificação e fertilidade destes solos. Para tanto, utilizou-se das técnicas de espectroscopia infravermelho e UV-Vis para caracterização dos ácidos húmicos extraídos. A partir dos grupamentos funcionais contidos nas três Terras Mulatas identificados, pela técnica de infravermelho, somado aos dados obtidos na análise de UV-Vis, foi possível observar que a Terra Mulata III possuiu maior grau de humificação, e apresenta maior fertilidade que as demais.

**Palavras Chave:** Substâncias húmicas, ácido húmico, fertilidade.

### Introdução

Em várias regiões da Amazônia são encontrados solos de origem pré-colombiana, denominados Terra Preta e Terra Mulata, os quais são ricos em matéria orgânica e nutrientes, garantindo a esses solos elevada fertilidade. As atividades realizadas por antigos habitantes da área provocaram alterações nas características superficiais destes solos, apresentando mudança de cor devido ao acúmulo de matéria orgânica, assim como mudança na textura do solo, (Lemos et al., 2011). Uma das principais características destes solos é a capacidade de manter elevada fertilidade, mesmo com seu uso intensivo, o que seria explicado não somente pela presença de carbono na sua composição, mas também pelo perfil desse carbono, organizado em estruturas aromáticas mais condensadas, o que explicaria a recalcitrância desta matéria orgânica (Araújo et al., 2014; Lemos et al., 2011; Novotny et al., 2009).



Os ácidos húmicos apresentam elevada massa molecular e não possuem estrutura química definida, apresentando grande quantidade de grupamentos funcionais na sua estrutura, sendo isto um dos fatores responsáveis pela sua eficiência agrônômica (Senesi et al., 2007). A caracterização das substâncias húmicas tem sido realizada empregando técnicas como UV-Vis, utilizando razões de absorvância, tais como a  $E4/E6$  e  $A_{254}/A_{203}$ , para compreender sua composição. A razão  $E4/E6$  permite inferir sobre ao grau de aromaticidade e humificação, assim como sobre a massa molecular das SH, enquanto que a razão  $A_{254}/A_{203}$  fornece informações sobre as características dos anéis aromáticos, onde para baixas razões os anéis são substituídos por cadeias alifáticas, e razões elevadas são típicas de anéis aromáticos substituídos por hidroxilas, carbonilas, esterres e grupos carboxilas (Stevenson et al., 1994; Dobbs et al., 2009). Já a técnica de infravermelho auxilia na identificação dos grupos funcionais, presentes nas SH. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi utilizar essas técnicas para inferir sobre o grau de humificação de solos Terra Mulata provenientes de três regiões diferentes, localizadas próximas a Itacoatiara-AM.

### **Materiais e métodos**

Foram utilizados solos de três regiões diferentes, sendo denominados TMI (região de mata preservada), TMII (vegetação rasteira e árvores de pequeno porte) e TMIII (área aberta com vegetação rasteira), coletadas próximas à cidade de Itacoatiara-AM (autorização de coleta SISBio n°50042-2). A extração das substâncias húmicas foi realizada seguindo o método recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (Swift et al., 1996), sendo neste trabalho analisados apenas os ácidos húmicos.

Foram obtidos os espectros de varredura de 200 a 700 nm empregando espectrofotômetro UV-Vis (2600, Shimadzu, Japan) para as amostras de ácidos húmicos, com concentração de carbono orgânico de  $10 \text{ mg C L}^{-1}$ . A aromaticidade foi avaliada por meio da razão  $E4/E6$  (absorvâncias em 465 nm e 665 nm) e a característica dos anéis aromáticos por meio da razão  $A_{254}/A_{203}$  (Dobbs et al., 2009; Stevenson et al., 1994), entre outras razões analisadas. Os espectros dos ácidos húmicos, na região do infravermelho, foram obtidos utilizando um espectrômetro com ATR acoplado (Perkin Elmer, Spectrum Two UATR, USA). O material sólido foi colocado diretamente sobre o cristal do ATR, e a faixa espectral utilizada foi de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Resultados e discussão**

Todas as amostras de ácidos húmicos extraídos de solos Terra Mulata apresentaram bandas semelhantes nos espectros de infravermelho. A banda em  $2350 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a vibrações de CH alifáticos; bandas em  $1725\text{-}1710 \text{ cm}^{-1}$  são referentes a vibrações de grupos C=O; bandas na região de  $1280 \text{ cm}^{-1}$  são



atribuídas a alongamentos C-O ligados à aromáticos; bandas entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  são de vibrações C-O de alifático; e na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$  foram encontradas vibrações de núcleos aromáticos (Stevenson et al., 1994). Bandas de inorgânicos foram identificadas na região de 825-750  $\text{cm}^{-1}$  relacionando-as com os grupos Si-O-Al e Si-O-Fe. Bandas entre 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações C-O de polissacarídeos (Hur; Williams; Schlautman, 2006), podendo ser proveniente de celulose ou hemicelulose, ou impurezas de silicatos. Os valores encontrados para a razão  $A_{254}/A_{203}$  foram, respectivamente, 1,20, 1,17 e 1,36 para a TMI, TMII e TMIII, sendo maiores que 0,9, indicando a presença de anéis aromáticos substituídos por hidroxilas, carbonilas, ésteres e grupos carboxila (Stevenson et al., 1994; Dobbs et al., 2009) para as três Terras Mulatas, destacando-se a TMIII por apresentar maior razão. Os valores encontrados para a razão  $A_{350}/A_{550}$ , foram, respectivamente, 3,82, 4,29 e 3,81 para TMI, TMII e TMIII, e permitiram inferir que os AH das TMI e TMIII apresentam estruturas aromáticas mais condensadas e com maior tamanho molecular do que os AH da TMII, uma vez que quanto menor a razão, maior é o grau de condensação dos AH (Dick; Gomes; Rosinha, 1998). Para a razão E4/E6, quanto menor o valor desta razão, maior é o grau de condensação dos anéis aromáticos, da aromaticidade e também da massa molecular, como sugerindo para ácidos húmicos valores menores que 5 (Dobbs et al., 2009), sendo que os valores encontrados para esta razão foram, respectivamente, 3,68, 3,77 e 3,67, para TMI, TMII e TMIII. O AH da TMIII destacou-se frente aos demais, cuja razão E4/E6 foi superior, indicando maior grau de humificação.

### Conclusão

A partir dos grupamentos funcionais identificados nos espectros de infravermelho dos ácidos húmicos das Terras Mulatas, somados as razões de UV-Vis analisadas, foi possível observar que as Terras Mulatas oriundas de três diferentes regiões próximas a Itacoatiara-AM são estruturalmente muito semelhantes. Contudo, concluiu-se que o AH da TM III, proveniente de região aberta com vegetação rasteira, apresentou maior grau de humificação frente aos demais.

### Agradecimentos

À CAPES e FAPESP (2017/05408-9) pelas bolsas; à FAPERP pelo auxílio financeiro (Processo nº 094/2017); aos auxílios FAPESP (2013/21776-7 e 2015/22954-1) e CNPq (445487/2014-3). Os autores agradecem ao Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica-UNESP/IBILCE pelo uso do infravermelho.



## Referências

- ARAÚJO, J. R.; ARCHANJO, B. S.; SOUZA, K. R.; KWAPINSKI, W.; FALCÃO, N. P. S.; NOVOTNY, E. H.; ACHETE, C. A. Selective extraction of humic acids from an anthropogenic Amazonian dark earth and from a chemically oxidized charcoal. **Biol Fertil Soils**, v. 50, p.1223-1232, 2014.
- DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p.603-611, 1998.
- DOBBS, L. B.; RUMKANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.51-63, 2009.
- HUR, J., WILLIAMS, M.A., Schlautman, M.A. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. **Chemosphere**, v. 663, p.387-402, 2006.
- KERN, D. C.; KÄMPF, N.; WOODS, W. I.; DENEVAN, W. M.; da COSTA, M. L.; FRAZÃO, F. J. L.; SOMBROEK, W. Evolução do conhecimento em Terra Preta de Índio. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). *As Terras Pretas de Índio na Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas*. Embrapa Amazônia Ocidental, Manaus, p. 72- 81, 2009.
- LEMOS, V. P. et al. Nutrients in Amazonian Black Earth from Caxiuanã Region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 4, p.772-779, 2011.
- NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R.; SOUZA, A. A.; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índio of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p.1003-1010, 2009.
- SENESI, N.; PLAZA, C.; BRUNETTIA, G.; POLO, A. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, p.1244-1262, 2007.
- STEVENSON, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed. Wiley, New York. 496 pp., 1994.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A.; JOHNSTON, C. T.; SUMNER, M. E. (Ed.). *Methods of soil Analysis. Part 3. Chemical Methods SSSA*. Madison, SSSA. p.1001-1069. (Book series, 5), 1996.



## Aromaticidade e tamanho molecular do carbono orgânico em Plintossolos sob irrigação por inundação

Natalia Benini Silva<sup>1</sup>, Alfredo B. De-Campos<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> Mestranda do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); Campinas, SP; natalia.benini@gmail.com. <sup>(2)</sup> Professor Dr. do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); Campinas, SP; acampos@ige.unicamp.br.

### Resumo

A matéria orgânica (MO) representa todo o material orgânico presente no solo. Sua fração solúvel, chamada de matéria orgânica dissolvida (MOD), desempenha um importante papel nos processos químicos, físicos e biológicos dos solos e dos recursos hídricos. No entanto, pouca informação está disponível sobre o comportamento da MOD no solo durante a irrigação por inundação. Este trabalho foi realizado em laboratório, com incubação de amostras de Plintossolos em condição anóxica por até 120 dias, e determinação da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e dos índices E4/E6 e A250/A365 na solução do solo para determinar a aromaticidade e tamanho molecular da MOD. Verificou-se que a composição química da MOD varia com o tempo de inundação, sugerindo uma predominância de MOD de origem terrestre, com exceção do 60º dia, onde há predomínio de MOD de origem aquática.

**Palavras Chave:** substâncias húmicas, aromaticidade, ciclo do carbono; matéria orgânica dissolvida; UV-Vis; wetlands.

### Introdução

De acordo com Kalbitz (2000), a MOD tem um papel importante na biogeoquímica do carbono e de outros elementos como o nitrogênio e fósforo, na pedogênese e no transporte de poluentes nos solos. A quantificação do carbono orgânico dissolvido (COD) nas águas e nos poros do solo é crucial para a compreensão das mudanças da MOD no solo e nos recursos hídricos sob influência do uso da terra.

A MOD é composta por substâncias refratárias e biodegradáveis de origem alóctone ou autóctone. É considerada alóctone ou terrestre, quando proveniente de fora do sistema, por deposição atmosférica, escoamento superficial ou fontes antropogênicas, tendo como característica geral grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio (Aiken & Cotsaris, 1995). Quando é originária da produção primária ou ciclagem dentro do ecossistema aquático, é considerada autóctone ou aquática e apresenta maior quantidade de carbono alifático e menor presença de carbono aromático (Mostofa et al, 2013). Através destas diferenças estruturais da MOD é possível estimar, diferenciar e classificar a fonte predominante da MOD. Para isso, aplicam-se técnicas espectroscópicas de absorvância na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) para estimativa do tamanho molecular e da aromaticidade (Chen et al. 2002)



O objetivo deste estudo foi avaliar a origem da MOD, através da variação da sua aromaticidade e tamanho molecular, em Plintossolos, ao longo de 120 dias de inundação. Para se obter a solução de solo e, assim, quantificar o COD e caracterizar a MOD foram necessários alguns estudos e procedimentos, que seguem descritos abaixo.

### **Materiais e métodos**

Na área de estudo se encontram Plintossolos utilizados para cultivo de arroz sob sistema de irrigação por inundação por 28 anos com águas do Rio Araguaia. A área está localizada no projeto de irrigação Luiz Alves do Araguaia, município de São Miguel do Araguaia/GO. Amostras deformadas do horizonte A foram coletadas em trincheiras, secas ao ar e peneiradas (<2mm). Para a simulação da inundação, foram reproduzidos em laboratório 6 tempos de incubações, em triplicata, sob condição anóxica: 1, 7, 15, 30, 60 e 120 dias, e incubadas à  $28 \pm 1^\circ\text{C}$ . Utilizou-se tubos de centrifuga de 50 ml, contendo 25 g de solo e 25 ml de água ultrapura (Milli-Q,  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ), previamente desoxigenada, mantidos fechados e saturados com gás nitrogênio (98% de pureza), reciclados a cada 12h. Os tubos foram recobertos com saco plástico preto, para evitar contato com a luz e ação fotocatalítica. Ao término de cada incubação, as amostras foram centrifugadas e filtradas em filtro de PVDF de  $0,22 \mu\text{m}$  para coleta da solução do solo. A quantificação do COD na solução do solo foi realizada via combustão, utilizando um analisador de carbono Multi N/C 2100S, *Analytik Jena*. As análises espectrofotométricas na mesma matriz foram registradas em um espectrofotômetro UV-Vis de varredura (GENESYS 10S UV-Vis, *Thermo Scientific*), na faixa de 230-900 nm, com incremento de 1 nm, utilizando cubetas descartáveis em plástico UV-MACRO, *BRAND*. Água ultrapura (Milli-Q,  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) foi utilizada como branco.

### **Resultados e discussão**

As concentrações do COD (Tabela 1) variaram de 68 a 88 mg/L sugerindo que os compostos orgânicos têm comportamento químico distinto ao longo do tempo de inundação. A partir dos espectros de UV-Vis se verificou que a absorção tende a diminuir com o aumento do comprimento de onda, o que corrobora com outros estudos (Chin et al, 1994; Chen et al, 2002), e tende a aumentar com o aumento do tempo de incubação, na faixa do ultravioleta (Tabela1). Em 230 nm, os valores de absorbância dos seis tempos de inundação sugerem que a composição química da MOD se modifica com a inundação prolongada, indicada pela alta presença de cromóforos aromáticos e/ou outros compostos orgânicos em 120 dias > 60 >30 ~ 15 > 7 > 1 dia.

Para avaliar a aromaticidade da MOD se utilizou a relação E4/E6, razão da absorbância em 465 nm pela obtida em 665 nm, segundo Chen et al (1977). Os resultados obtidos para a aromaticidade variaram de 3,1 a 14,5 sugerindo que



a aromaticidade da MOD na amostra de solo ao longo da inundação é maior em 60 dias > 1 > 30 > 120 > 7 dias. Destacam-se os tempos 7, 15, 30 e 120 dias pela baixa razão E4/E6, indicativo de maior aromaticidade, maior grau de condensação da amostra e constituintes aromáticos mais humificados, e o tempo 60 dias pela alta razão E4/E6, indicando alta proporção de estruturas alifáticas menos humificados.

A estimativa do tamanho molecular dos compostos orgânicos foi determinada pela razão da absorbância em 250 nm pela obtida em 365 nm. O tamanho molecular é inversamente proporcional à razão  $A_{250}/A_{365}$ , assim o tamanho molecular dos compostos orgânicos foi maior em 30 dias > 60 > 1 > 7 > 120 > 15 dias.

Tabela 1. Diferenças nas características do carbono orgânico e matéria orgânica dissolvida entre as incubações.

Incubação	pH	COD	A <sub>465</sub>	A <sub>665</sub>	E4/E6	A <sub>250</sub>	A <sub>365</sub>	A <sub>250</sub> / A <sub>365</sub>
<i>dias</i>	<i>pH</i>	<i>mg/L</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>		<i>nm</i>	<i>nm</i>	
1	6,7	73	0,0208	0,0021	9,9	0,9996	0,1509	6,6
7	7,2	71	0,0385	0,0084	4,6	1,5723	0,2415	6,5
15	6,9	72	0,0579	0,0188	3,1	1,8504	0,2958	6,3
30	7,4	75	0,0354	0,0045	7,9	1,8760	0,2737	6,9
60	7,4	68	0,0405	0,0028	14,5	2,1504	0,3169	6,8
120	7,1	88	0,0639	0,0116	5,5	2,5555	0,4005	6,4

Legenda: A<sub>465</sub>: absorbância em 465 nm; A<sub>665</sub>: absorbância em 665 nm; E4/E6: razão da absorbância em 465 nm pela obtida em 665 nm; A<sub>250</sub>: absorbância em 250 nm; A<sub>365</sub>: absorbância em 365 nm; E<sub>250</sub>/A<sub>365</sub>: razão da absorbância em 250 nm pela obtida em 365 nm.

Os resultados demonstraram que os índices E4/E6 e A<sub>205</sub>/A<sub>365</sub> são complementares e confirmam a relação entre a aromaticidade e tamanho molecular. O aumento nos valores de E4/E6 representa redução na aromaticidade, assim como o aumento da razão A<sub>205</sub>/A<sub>365</sub> representa redução no tamanho molecular. De acordo com os dados obtidos, estima-se que a predominância de MOD durante a incubação seja de MOD de origem autóctone (terrestre), uma vez que 70 a 80% destes compostos foram classificados como substâncias húmicas com alto grau de aromaticidade. Exceto para as amostras de 60 dias de incubação, que apresentaram baixa aromaticidade, devido alta razão E4/E6, característica das substâncias húmicas alóctones (aquáticas), com grande quantidade de carbonos alifáticos derivados da produção primária aquática.

## Conclusões

Os dados indicam que a composição química da MOD variou com o tempo de inundação. Ao completar 60 dias de inundação as condições do meio favoreceram, quase que exclusivamente, a solubilização de MO de origem



aquática em contraste com outros tempos de inundação que favoreceram a solubilização de MO de origem terrestre.

Propõe-se mais investigações quanto as espécies de compostos orgânicos responsáveis pela variação na concentração de COD e sua aromaticidade, principalmente no tempo de 60 dias.

### Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo financiamento da pesquisa (processo nº 2016/01270-0) e à CAPES pela bolsa de mestrado.

### Referências

- AIKEN, G.; COTSARIS, E. Soil and Hydrology: their effect on NOM. **Journal American Water Works Association**. V.87, n.1, p.36-45, 1995.
- CHEN, J; GU, B.; LEBOEF, E. J.; PAN, H. DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 48, pp. 59-68, 2002.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Science**. Soc. Am. J. 41, 352, 1977.
- CHIN, Y.P., G. AIKEN, AND E. OLOUGHLIN. Molecular-Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. **Environmental Science & Technology** 28:1853-1858. 1994.
- KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MICHALZIK, B.; MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. **Soil Science**, 165:277-304, 2000.
- MOSTOFA, K. M. G.; et al. Dissolved Organic Matter in Natural Waters. **Environmental Science and Engineering**. 1-137, 2013.



## Extração e caracterização de substâncias húmicas aquáticas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba, Alagoas e interação com íons mercúrio

Alinne Diana Pinho Wanderley<sup>2</sup>; Wander Gustavo Botero<sup>3</sup> Luciana Camargo de Oliveira<sup>4</sup>, Mayara Costa dos Santos<sup>5</sup>, Isis Martins Figueiredo<sup>6</sup>, Josué Carinhonha Caldas Santos<sup>7</sup>, Andre Gustavo Ribeiro Mendonça<sup>8</sup>

-(<sup>1</sup>)Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de Alagoas (FAPEAL).

(<sup>2</sup>)Estudante de mestrado; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; e alinnediana1@hotmail.com; (<sup>3</sup>)Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca, Arapiraca, Alagoas; wander.botero@arapiraca.ufal.br; (<sup>4</sup>)Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lcamargo@ufscar.br; (<sup>5</sup>)Estudante de doutorado; Universidade Federal de Alagoas; Maceió, Alagoas; mayaraquimica@hotmail.com; (<sup>6</sup>)Professora Pesquisadora; Universidade Federal de Alagoas; Maceió, Alagoas; figueiredo.isis@gmail.com; (<sup>7</sup>)Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Maceió, Alagoas; jcarinhonha@yahoo.com.br; (<sup>8</sup>)Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Maceió, Alagoas; andregm@gmail.com

### Resumo

O complexo estuarino lagunar Mundaú - Manguaba é um dos mais importantes ecossistemas do estado de Alagoas. O objetivo deste trabalho foi extrair e caracterizar substâncias húmicas aquáticas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba pelas técnicas Uv-vis, Fluorescência sincronizada, Ressonância magnética de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H, Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY), e carbono orgânico total (COT) para assim, analisar a influência estrutural com capacidade de complexação com mercúrio. Foi possível observar que as SHA da laguna Manguaba são mais humificadas, esta característica está relacionada com o tempo de renovação das águas da Laguna Manguaba. As substâncias húmicas aquáticas da laguna Manguaba também apresentaram maior proporção de estruturas de ligninas provavelmente lixiviadas. O perfil das substâncias húmicas aquáticas das respectivas lagunas evidenciam a maior influência de grupos alifáticos para a estrutura destas, provavelmente derivados dos ácidos fúlvicos. A capacidade de complexação por íons mercúrio se mostrou maior para as amostras da laguna Mundaú evidenciando menor afinidade por estruturas aromáticas. Compreender as características estruturais das substâncias húmicas aquáticas possibilitou analisar a sua influência diante a disponibilidade de mercúrio nesse ambiente.

**Palavras Chave:** Matéria orgânica dissolvida, complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba, caracterização, complexação, mercúrio.

### Introdução

Entre as 17 lagunas presentes no litoral alagoano, duas merecem destaque, a Mundaú e a Manguaba, que constituem o Complexo Estuarino-lagunar Mundaú-Manguaba Leahy (1994). Esta região se destaca por diversos fatores, como: extensão de suas lagunas, proximidade da capital (Maceió), número de pessoas envolvidas em atividades de pesca, produtividade, problemas ambientais e sociais Salles (1995).



O mercúrio ocorre naturalmente no ambiente estando presente em diferentes estados de oxidação. O mercúrio não possui nenhuma função dentro do organismo e sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos Mohn et al., (1999). Fortes interações entre mercúrio e matéria orgânica dissolvida têm sido indicadas por correlações positivas entre suas concentrações em águas naturais Kolka, et al., (1999). Dependendo das condições do meio a matéria orgânica dissolvida acelera ou inibi a formação de espécies tóxicas e bioacumulativas de metilmercúrio Weber (1993).

O objetivo deste trabalho foi extrair e caracterizar substâncias húmicas aquáticas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba pelas técnicas Uv-vis, Fluorescência sincronizada, Ressonância magnética de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY), e Carbono orgânico total (COT) analisando a influência estrutural das SHA na capacidade de complexação com mercúrio.

### **Materiais e métodos**

As amostras foram na laguna Mundaú em 08/12/2015 em 10 pontos amostrais, totalizando 360L de uma amostras composta. A coleta na Laguna Manguaba ocorreu em 19/05/16 no qual foram coletados 8 pontos amostrais obtendo um volume final de 320L de amostra composta. Após coleta, tratamento das amostras e purificação da resina XAD 8, Por gravidade, as amostras foram percoladas através de coluna de vidro (2 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura) contendo resina XAD 8, com fluxo de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .

Para caracterização estrutural das SHA foram utilizadas técnicas espectroscópicas como: Espectroscopia molecular na região do UV-Visível, Espectroscopia de fluorescência de luz ultravioleta visível, carbono orgânico total (COT), Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  e Espectroscopia ordenada de difusão (DOSY). A determinação da capacidade de complexação das frações de SHA por íons  $\text{Hg(II)}$ , utilizou-se o procedimento analítico de ultrafiltração tangencial proposto por Burba et al., (2001) A concentração de mercúrio livre foi determinada pela técnica de espectroscopia de fluorescência atômica.

### **Resultados e discussões**

As SHA da laguna Manguaba apresenta maior grau de humificação e aromaticidade como exposto na tabela 1. Oliveira e Kjerfve, (1993) Afirmam que a lagoa Mundaú é mais influenciada pelas correntes da maré e, por isso, o tempo de renovação das águas é menor (cerca de 2 semanas) em comparação com Manguaba (2 meses). Como a Manguaba tem a renovação das suas águas em um período mais longo que a Mundaú é de se esperar que a matéria orgânica dissolvida na Manguaba seja mais decomposta, ou seja, com um ciclo de águas mais lento os micro-organismos agem de forma mais efetiva decompondo essa matéria orgânica disposta. De acordo com os resultados para



a razão  $E_2/E_4$  as SHA da laguna Manguaba apresentam maior participação de plantas terrestres ou seja, de estruturas de ligninas, que foram lixiviados para esse ambiente.

Ao observar a intensidade de fluorescências das SH aquáticas das lagunas Mundaú e Manguaba, percebe-se que a SHA da laguna Manguaba apresentou menor intensidade e fluorescência, mesmo esta apresentando maior conteúdo de estruturas aromáticas devido a maior concentração de estruturas de ligninas. Peuravouri et al., (2002) relata que a presença de grupos receptores de elétrons promove uma diminuição da emissão de fluorescência, enquanto que grupos doadores provocam um aumento da intensidade emitida. O grau de aromaticidade exposto na tabela 1 pôde ser compreendido através de experimentos de Ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , que consistiu em evidenciar a maior contribuição de compostos aromáticos para a estrutura das substâncias húmicas da laguna Manguaba.

A técnica DOSY-RMN fornece os valores de D (coeficientes de difusão), os quais são inversamente proporcionais à massa molar média dos diferentes grupos funcionais Mendonça (2010). De acordo com o resultado do coeficiente de difusão mostrado na tabela 1 é possível inferir que a SHA da laguna Mundaú apresenta menor nível de agregação para as moléculas alifáticas e aromáticas, sendo estas mais rapidamente difusoras.

A capacidade de complexação por mercúrio apresentou-se maior para as SHA da laguna Mundaú, apesar da maior contribuição de estruturas aromáticas terem sido observadas para as SHA da laguna Manguaba. De acordo com Oliveira, L. C. (2007), O mercúrio liga-se preferencialmente a tióis e outros grupos contendo enxofre, os quais estão presentes apenas em quantidades traço na matéria orgânica.

Tabela 1. Caracterização estrutural das amostras de SHA  
Autora, 2017

Amostras	COT	$E_4/E_6$	$E_2/E_4$	RMN $^1\text{H}$ Aromático	RMN $^{13}\text{C}$ Alifáticos	RMN $^{13}\text{C}$ Aromático	RMN- DOSY Aromáticos $D(\text{m}^2\text{S}^{-1}\cdot 10^{10})$	Capacidade de complexação mg Hg/ g SHA
SHA Mundaú	78.89	6,0	0,83	9,57%	22,65%	30,10%	11,6	105,335
SHA Manguaba	58.67	3,63	7,4	12,4%	28%	35,06%	2,01	69,950

## Conclusões

As SHA extraídas da laguna Mundaú apresentam menor estado de agregação, menor influência de matéria orgânica terrestre, menor grau de humificação e maior quantidade de carbono orgânico total. Foi possível observar que o tempo de renovação das águas nos complexos lagunares, também pode influenciar no grau de humificação das SHA, de acordo com os resultados obtidos a laguna Manguaba apresenta um maior grau de humificação, o que



pode ser explicado pelo tempo de aproximadamente dois meses para renovação de suas águas quando comparados com a laguna Mundaú que ocorre em duas semanas. A maior capacidade de complexação por íon mercúrio foi observada para as SHA da laguna Mundaú, evidenciando a menor contribuição de estruturas aromáticas para a formação do complexo.

## Referências

- BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humicrich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius J Anal Chem**, v. 371, n. 2, p. 660-669, 2001
- LEAHY, W. M. Estuários e lagoas. In: SALES, V. (org.). Guia do Meio Ambiente – Litoral de Alagoas. 2° ed. rev. Maceió: Secretaria de Planejamento: IMA. p. 48-57. 1994.
- MENDONÇA, A. G. R. Turfa: interações com espécies metálicas e estudo de parâmetros que influenciam na utilização em setores agrícolas. 2010. 158 f. **Tese** (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010
- MOHN, W. W.; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T. Biochemistry and ecology of resin acid biodegradation in pulp and paper mill effluent treatment systems. **Water Sci Technol**. v. 40, p. 273-280. 1999.
- OLIVEIRA, L. C.; **Tese de Doutorado**: "Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular" – 2007
- OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. Environmental responses of a tropical coastal lagoon system to hydrological variability - Mundau-Manguaba, Brazil. **Estuar Coast Shelf Sci**, v. 37, p. 575-591. 1993.
- PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552-4562, 2002.
- SALLES, V. (org.) (1995) - Guia do Meio Ambiente – Litoral de Alagoas. 2ª ed., Secretaria de Planejamento: IMA, p 60-65, Maceió, AL, Brasil. (ISB 85857190306)
- WEBER, P.; BEHR, E. R.; KNORR, C. L.; VENDRUSCOLO D. S.; FLORES, E.M.M.; DRESSLER V. L.; BALDISSEROTTO B. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 61-66, 2012.



## **Tema 2 - Funções da MON na dinâmica de metais e compostos antropogênicos no ambiente**



## Humic Acid/Ferrihydrite composite to adsorb antibiotics from soil-solution

**Mónica Antilén<sup>1</sup>, Loreto Villacura<sup>2</sup>, Manuel Gacitua<sup>3,4</sup>, Carmen Pizarro<sup>3,5</sup>, Mauricio Escudey<sup>3,6</sup>**

<sup>(1)</sup> Professor, Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Química, Vicuña Mackenna 4860, 7820436, Santiago, Chile, E-mail: mantilen@uc.cl; <sup>(2)</sup> Student, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Las Palmeras 7425, Santiago, Chile. E-mail: lvillacura@gmail.com; <sup>(3)</sup> Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y Biología, Alameda 3363, Santiago, Chile; <sup>(4)</sup> PostDoc, E-mail: manuel.gacitua@usach.cl; <sup>(5)</sup> Professor, E-mail: carmen.pizarro@usach.cl; <sup>(6)</sup> Professor, E-mail: mauricio.escudey@usach.cl

### Abstract

This work aims to study the efficiency of adsorption of ciprofloxacin (CIPRO), an antibiotic belonging to the family of fluoroquinolones on composites soil extracted humic acid (HA) and synthetic ferrihydrite (Fh) which were characterized by Mössbauer Spectroscopy. Batch adsorption studies were carried out using cyclic voltammetry, which allowed to electrochemically evaluate CIPRO concentration in the supernatant. The adsorption results showed the dependance from matrix solution composition. Composite showed the highest adsorption capacity of CIPRO at low CIPRO concentration in solution, which was near to the amounts potentially, found at the soil solution. Also, HA displayed high maximum CIPRO adsorption, which may imply that, if same adsorption is maintained over soluble organic matter (SOM) contents, then there's a potential risk of antibiotic transportation in depth in the soil profile. In conclusion, composites prepared from HA and Fh can be projected as potential environmental remediators to remove antibiotics from natural matrices.

**Keywords:** Volcanic Soils; fluoroquinolones; composite; surface variable charge.

### Introduction

Antimicrobial residues that are used for the breeding of animals go into the environment directly by disposal manure or biosolids, which are applied to cultivated soils, reaching the natural water reserves through different soil-solution physicochemical processes, affecting human health and environment. In agricultural soils, the adsorption processes are strongly influence on transport, destination and bioavailability of many organic pollutants. Organic matter (OM) can facilitate transport of organic pollutants into soil and groundwater, increasing its mobility. Thus, OM would be one of the factors that promote the adsorption of various compounds including antibiotics such as tetracyclines, sulfonamides and fluoroquinolones in the soil matrix (Thiele-Bruhn *et al.*, 2005). On the other hand, in studies with iron oxides it has been established a mechanism for the formation of surface complexes between oxytetracycline with goethite and hematite, increasing the adsorption interactions; while a strong interaction between CIPRO and hydrated oxides of



Fe and Al are known to form different types of surface complexes (Gu and Karthikeyan, 2005). Considering the above, and in order to combine the polyfunctional character of the humic acids, together with the magnetic properties and complex formation of the synthetic iron oxide particles, humic acid-iron oxides-based composites have been prepared for to study the adsorption efficiency of ciprofloxacin (CIPRO), an antibiotic belonging to the fluoroquinolone family.

### Materials and Methods

Humic Acids Samples (HA-DIG) Natural humic acid was extracted, utilizing the recommended IHSS extraction procedure (de Nobili *et al.*, 1990) from soils derived from volcanic materials located in a central-south area of Chile. Soil samples were collected from 0 to 0.15 m depth from uncultivated areas of Diguillin (Andisol).

Ferrihydrite (Fh) Ferrihydrite synthesis followed the approach proposed by Cornell and Schwertmann (2000) with some modifications.

Humic acid/ferrihydrite composite synthesis (HA-DIG/Fh) This correspond to a modification of Fh synthesis by incorporation an extra step. Right after neutralization of solution with KOH 5 g of HA-DIG were added. The obtained suspension was left to settle and liquid is removed. Finally, the product is washed and excess electrolytes are eliminated with distilled water employing dialysis tubes, obtaining the composite of humic acid from Diguillin soil coated with ferrihydrite, HA-DIG/Fh

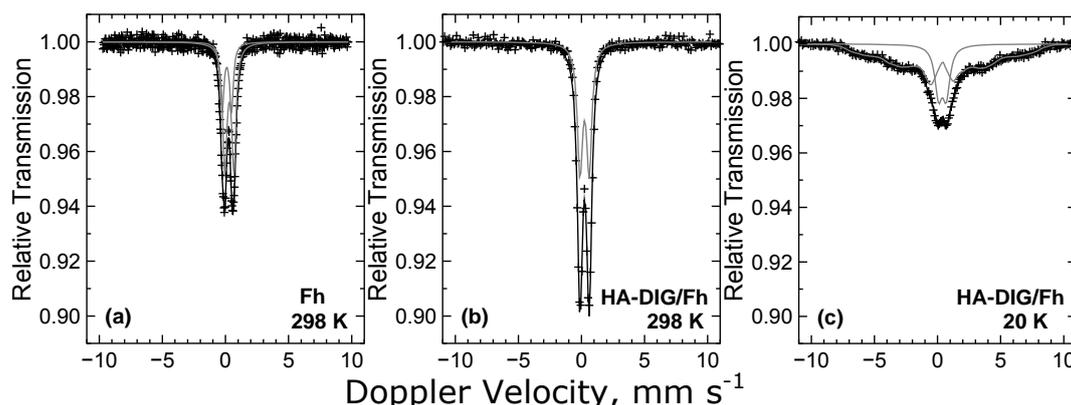
Adsorbent characterization Adsorbents (namely Fh, HA-DIG and HA-DIG/Fh) characterization considered the use of several methods. Iron oxide structures were characterized using room temperature and 20 K  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectroscopy measurements. Isomeric shifts were referred to  $\alpha$ -Fe and fitting model was adjusted using the NORMOS® software. Particle size distribution was measured for each adsorbent through methodology based on Stoke's Law relating sedimentation speed with particle diameter. Surface charge was determined by means of electrophoretic mobility studies using a Zeta Meter 4.0 equipment; 10 mg of sample on 200 mL of distilled water suspension with 2 mL of  $\text{KNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  were employed.

Electrochemical quantification/adsorption Following the methodology proposed by Antilen *et al.* (2016) adsorption isotherms of CIPRO were constructed. A determined mass of adsorbent (10 mg) was added on electrochemical cell containing a CIPRO concentration ranging from  $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  to  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , equilibrating for 2 h and flushing argon throughout the duration of the experiment. Intensity of oxidation peak at 1.0 V vs Ag|AgCl during cyclic voltametry was used for quantification of CIPRO equilibrium concentration in solution ( $C_e$ ), making use of the calibration curve. Prior and between each experiment working electrode was cleaned and polished.

## Results and Discussion

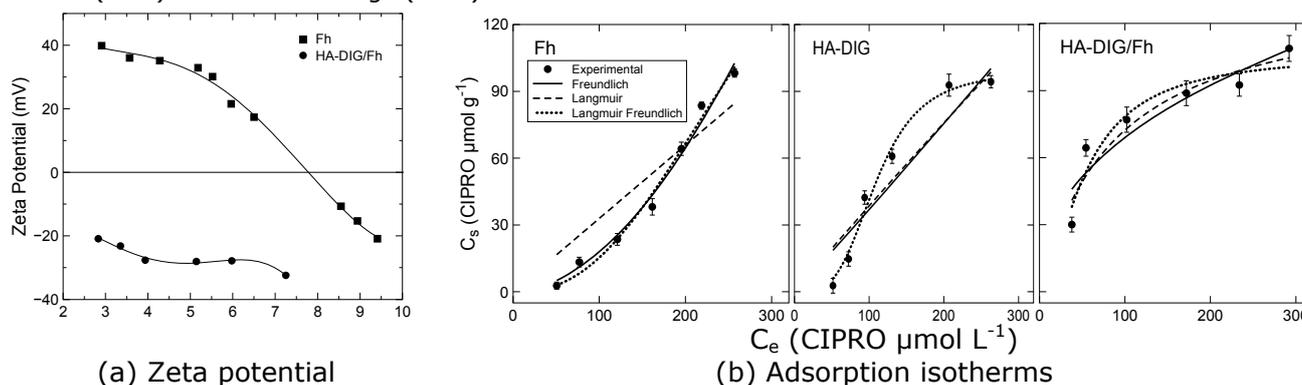
Ferrihydrite containing materials were characterized using  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopy. The corresponding spectrum for synthesized Fh and HA-DIG/Fh composite is presented on Figure 1.

**Figure 1.**  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra for (a) Fh, (b) HA-DIG/Fh at 293 K (c) HA-DIG/Fh at 20 K



After checking its composition, next step is to characterize adsorbents main properties. Figure 2a shows Fh and HA-DIG/Fh Zeta Potential variation with pH, defining adsorbents isoelectric point (IEP).

**Figure 2.** (a) Zeta potential vs pH curves for ferrihydrite and composite; and (b) Adsorption isotherms of CIPRO (dots) and model fittings (lines) over the adsorbents



Zeta potential vs pH curve for ferrihydrite shows, as expected for a low-crystalline iron oxide, strong dependency of charge as function of pH. Synthetic Fh has an isoelectric point (IEP) of 7.6, meaning that below this pH value, Fh surface presents positive charge. This is very important for research scope, since humic acid is known to possess a negative surface charge. Therefore, the composite formation, at pH values below to 7.6, is promoted by electrostatic attraction between humic acid and ferrihydrite surfaces. As a consequence, the



resulting composite (HA-DIG/Fh) presents negative variable surface charge with slight variation with of pH (Figure 2a). Particle size determination, revealed that for Fh, HA-DIG and HA-DIG/Fh samples 81.3, 94.8 and 97.3% of particles were bigger than 20  $\mu\text{m}$ , respectively. Size distribution for fraction below 10  $\mu\text{m}$  showed that Fh and HA-DIG/Fh had particles sizes ranging from 50 to 1000 nm in size.

The adsorption isotherms, and its fit using adsorption models, are presented on Figure 2b. Adsorption isotherms curve classification by their initial slope and shape results in S-type curves for CIPRO adsorption on Fh and HA-DIG. This means that there is a cooperative effect between solute molecules affecting the adsorption process on Fh and HA-DIG.

By comparing adsorption isotherms, it can be noticed that the composite HA-DIG/Fh displays higher adsorption capacities (about 30  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) if compared to the other two adsorbent (less than 5  $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) at low concentration of CIPRO, concentration that are near than those potentially found in the soil solution. An important aspect is that humic acid, HA-DIG, display high maximum adsorption capacity reaching almost 100  $\mu\text{mol g}^{-1}$ . This is important since, if soluble organic matter (SOM) maintains a similar behavior, then antibiotic present in soil may be adsorbed/complexed by the SOM and transported in depth through the soil profile, eventually reaching aquifers.

## Conclusions

It can be concluded that these materials could be used as environmental remediators for antibiotics. Considering the extent of CIPRO adsorption, antibiotics could be immobilized by these materials (Fh, HA-DIG, HA-DIG/Fh). Although Fh present the highest CIPRO adsorption capacity, the HA-DIG/Fh composite adsorbed a greater amount of CIPRO per mass unit at concentration which can be expected in the soil solution. It can be deduced that because of the strong affinity between HA-DIG/Fh and CIPRO, this would be highly retained. Isotherms evidenced, however, an eventual antibiotic transport, if adsorbed/complexed on the soluble organic matter present in the soil solution, considering the high affinity displayed between HA-DIG and CIPRO.

## Acknowledgments

Support from Fondecyt project 1130094, Basal Funding for Scientific and Technological Centers of Excellence FB0807 CEDENNA and DIPOG are kindly acknowledged.

## References

- ANTILÉN, M. et al. **New J Chem**, v. 40, p. 7132-7139, 2016.  
DE NOBILI, M. et al. **Soil Science**, v. 150, p. 763-770, 1990.  
GU, C.; KARTHIKEYAN K. **Environ Sci Technol**, v. 39, p. 9166-9173, 2005.  
THIELE-BRUHN, S.; BECK, I. **Chemosphere**, v. 59, p. 457, 2005.



## Relação de massas Cu/C e Zn/C em ácidos húmicos em solo submetido a aplicações de dejetos de suínos

**Lucas Benedet<sup>1</sup>, Samya Uchôa Bordallo<sup>2</sup>, Elano dos Santos Junior<sup>3</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>4</sup>, Jucinei Jose Comin<sup>5</sup>, Cledimar Rogério Lourenzi<sup>6</sup>**

<sup>(1)</sup>Estudante de Doutorado em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Florianópolis, Santa Catarina; lucas\_benedet@hotmail.com; <sup>(2)</sup>Estudante de Mestrado em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Florianópolis, Santa Catarina; samyauchoa2000@gmail.com; <sup>(3)</sup>Estudante de Agronomia; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Florianópolis, Santa Catarina; elanoagro@gmail.com; <sup>(4)</sup>Professora titular; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Porto Alegre, Rio Grande do Sul; debby.dick@gmail.com; <sup>(5)</sup>Professor titular; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis, Santa Catarina; j.comin@ufsc.br; <sup>(6)</sup>Professor adjunto; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis, Santa Catarina; lourenzi.c.r@ufsc.br

### Resumo

Aplicações sucessivas de dejetos de suínos no solo acarretam no aumento de Cu e Zn. Estes podem estar em formas disponíveis para as plantas ou retidos na forma de complexos com os compostos orgânicos. O objetivo deste trabalho é avaliar a relação Cu/C e Zn/C em ácidos húmicos em um solo submetido a sucessivas aplicações de dejetos de suínos. Os tratamentos são: sem adubação (SA); adubação de 90 kg e 180 kg de N ha<sup>-1</sup> na forma de dejetos líquidos de suínos (DL90 e DL180); e adubação de 90 kg e 180 kg de N ha<sup>-1</sup> na forma de cama sobreposta de suínos (CS90 e CS180). Foi realizado o fracionamento químico da matéria orgânica e quantificação de C, Cu e Zn nos ácidos húmicos (AH). As aplicações de CS promoveram maior relação molar Cu/C até os 20 cm. Os maiores valores de Zn/C foram obtidos com DL90. Os efeitos das aplicações de CS sobre a relação Zn/C foi menor. A maior adsorção de Cu aos grupos funcionais dos AHs favoreceu a menor relação do Zn com grupos orgânicos.

**Palavras Chave:** complexação, compostos orgânicos, dejetos líquidos, cama sobreposta, metais.

### Introdução

No sul do Brasil, a criação de suínos acarreta em uma produção elevada de dejetos, os quais apresentam efeitos positivos quando utilizados como adubo orgânico (Cassol et al., 2012). No entanto, devido à concentração de metais, como cobre (Cu) e zinco (Zn), que os dejetos possuem, seu uso em excesso pode exceder o limite ambiental e comprometer a qualidade do solo (Roboredo et al., 2012).

O acúmulo de Cu e Zn no solo pode promover o incremento de formas mais disponíveis, potencializando os riscos de toxidez às plantas. No entanto, estes podem estar associados a compostos orgânicos, por fortes ligações, o que reduz sua disponibilidade e mobilidade no solo. Os ácidos húmicos apresentam solubilidade intermediária e o metal adsorvido a esta fração apresenta menor mobilidade, sendo a fração mais estudada (Barreto et al., 2008).



É importante o estudo da relação entre cada elemento-traço e os componentes orgânicos para avaliar a disponibilidade e o potencial de contaminação de determinado solo. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a relação Cu/C e Zn/C em ácidos húmicos em um solo submetido a sucessivas aplicações de dejetos de suínos.

### **Materiais e métodos**

As amostras de solo foram obtidas de um experimento localizado em uma propriedade em Braço do Norte/SC. O experimento foi conduzido de 2002 a 2012 em um Argissolo Vermelho Amarelo (Santos et al., 2013), sob um sistema de plantio direto com sucessão de aveia/milho. Utilizou-se o delineamento experimental em blocos casualizados com cinco tratamentos e três repetições, sendo os tratamentos: sem adubação (SA); adubação de 90 e 180 kg de N ha<sup>-1</sup> com dejetos líquidos de suínos (DL90 e DL180); e adubação de 90 kg e 180 kg de N ha<sup>-1</sup> com cama sobreposta de suínos (CS90 e CS180). A quantidade necessária de dejetos para suprir a demanda de N foi estabelecida de acordo com CQFS RS/SC (2004).

Em Janeiro de 2013, foram coletadas amostras nas profundidades de 0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20; 20-40 cm. As amostras foram submetidas ao fracionamento químico da matéria orgânica conforme a metodologia descrita por Almeida (2011). Os teores de C foram determinados a partir de leitura da absorbância em espectrofotômetro no comprimento de onda de 580 nm (Dick et al., 1998).

Os teores de Cu e Zn presentes nos ácidos húmicos (AH) foram determinados a partir de leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica. A partir dos teores de C e de Cu e Zn foi calculada a relação entre massas de Cu/C e Zn/C através da fórmula: Relação entre massas = Metal (mg) / C (g).

Os resultados das relações Cu/C e Zn/C entre os tratamentos em cada camada de solo foram transformados (log x+2) e submetidos à análise de variância com aplicação do teste F e comparados entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

### **Resultados e discussões**

As aplicações de CS promoveram maior relação entre massas de Cu/C até os 20 cm (Tabela 1). Não houve diferenças nas relações de massa na utilização de DL em relação a SA. A maior adição de Cu via CS (dados não apresentados), além de favorecer o acúmulo de Cu no solo, incrementa a sua adsorção nos grupamentos dos AHs. O Cu adsorvido aos grupos funcionais dos AHs pode favorecer a redução da sua mobilidade e disponibilidade, reduzindo as perdas para água subterrâneas e problemas com toxidez (Prado et al., 2006).

As aplicações com DL90 apresentaram os maiores valores das relações Zn/C (Tabela 1). Os efeitos das aplicações de CS sobre a relação Zn/C foi



menor. Observa-se uma tendência de aumento nas camadas mais profundas. Estes baixos valores, em comparação ao Cu, demonstram a baixa afinidade do Zn aos componentes orgânicos do solo (O'dell et al., 2007). Adicionalmente, a competição ente os dois metais adicionados também pode explicar a menor relação do Zn com AH, já que a maior afinidade do Cu aos sítios orgânicos podem ter favorecido a menor adsorção do Zn (Kostic et al., 2011).

**Tabela 1.** Relação entre massas (metal/C) em ácidos húmicos em solo sem adubação (SA) e com adubação de 90 e 180 kg de N ha<sup>-1</sup> com dejetos líquidos (DL90 e DL180) e cama sobreposta de suínos (CS90 e CS180).

Prof., cm	----- mg g <sup>-1</sup> -----					CV %
	SA	DL90	DL180	CS90	CS180	
	Cu/C					
0-2,5	0,72 b	0,97 b	0,64 b	1,75 a	1,89 a	4,86
2,5-5	0,32 c	0,97 b	0,74 b	1,60 a	1,76 a	4,49
5-10	0,46 b	0,41 b	0,42 b	1,21 a	0,84 a	5,02
10-20	0,03 c	1,33 a	0,61 b	1,16 a	0,76 b	4,12
20-40	0,04 bc	0,00 c	0,34 a	0,30 a	0,20 ab	4,01
	Zn/C					
0-2,5	0,30 a	0,31 a	0,07 b	0,27 a	0,12 ab	4,31
2,5-5	0,21 b	0,44 a	0,12 bc	0,05 c	0,13 bc	6,93
5-10	0,22 ab	0,39 a	0,25 ab	0,08 b	0,36 a	5,93
10-20	0,16 c	0,69 a	0,41 b	0,15 c	0,20 c	7,91
20-40	0,00 a	0,00 a	0,07 a	0,19 a	0,73 a	10,89

<sup>(1)</sup> Médias seguidas pela mesma letra em cada linha não são significativamente diferentes na mesma camada de solo pelo teste de Tukey,  $p < 0.05$ .

## Conclusões

A maior adição de Cu via CS promoveu maior saturação dos grupos funcionais dos AHs. Conseqüentemente, devido a maior afinidade do Cu aos grupamentos orgânicos, houve competição e menor adsorção de Zn nos AHs.

## Agradecimentos

Ao Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água (TSGA II) pela disponibilidade de recursos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

## Referências

- ALMEIDA, H. C. Estoques e composição química dos diferentes compartimentos da matéria orgânica do solo afetados pela introdução do monocultivo de Pinus. Porto Alegre, RS. 2011, 104p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós Graduação em Química.
- BARRETO, A. C. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 32, p. 1471-1478, 2008.
- CASSOL, P. C. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 36, p.1911-1923, 2012.



- CQFS – Comissão de Química e Fertilidade do Solo – RS/SC. Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10 ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo/Núcleo Regional Sul, 2004. 400p.
- DICK, D. P. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 22, p. 603-611, 1998.
- KOSTIĆ, I. et al. **J Serbian Chem Soc**, v. 76, n. 9, p. 1325-1336, 2011.
- O'DELL, R. et al. **Environ Pollut**, v. 148, n. 1, p. 115-124, 2007.
- PRADO, A. G. et al. **J Hazard Mater**, v. 136, n. 3, p. 585-588, 2006.
- ROBOREDO, M. et al. **Geoderma**, v.189, p. 328-333, 2012.
- SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.



## Influência da matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão na disponibilidade de metais potencialmente tóxicos<sup>1</sup>

Erismarck Ananias da Silva<sup>2</sup> Wander Gustavo Botero<sup>3</sup> Luciana Camargo de Oliveira<sup>4</sup>, Jardielson da Silva Santos<sup>5</sup>, Danielle Goveia<sup>6</sup>

<sup>(1)</sup>Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de Alagoas (FAPEAL).

<sup>(2)</sup>Estudante de mestrado; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; erismarckquimica@gmail.com; <sup>(3)</sup>Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca, Arapiraca, Alagoas; wander.botero@arapiraca.ufal.br; <sup>(4)</sup>Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lcamargo@ufscar.br; <sup>(5)</sup>Estudante de IC; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; jardielsonsantos@gmail.com; <sup>(6)</sup>Professora Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; Campus de Itapeva; Itapeva; São Paulo; danielle@itapeva.unesp.br

### Resumo

A laguna Mundaú faz parte do principal complexo estuarino de Alagoas, denominado Mundaú-Manguaba. No entanto, problemas de contaminação ambiental, oriundos da ocupação desordenada em seu entorno, falta de saneamento básico e lançamento de efluentes tem afetado esse ecossistema. Nesse sentido, este trabalho realizou a extração e caracterização da matéria orgânica presente no material particulado em suspensão e avaliou a influência da matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão na disponibilidade de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  no ambiente. O grau de humificação encontrado para matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão indica que há mais grupos aromáticos do que estruturas alifáticas macromolécula. Os valores de  $K'$  e de capacidade complexante mostraram que a MON-MPS tem mais afinidade pelos cátions  $Pb^{2+}$  do que pelos de  $Cd^{2+}$ . Assim, observou-se que a matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão da laguna Mundaú atua como um bom regulador natural para  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , sendo mais efetivo para o primeiro, ajudando a diminuir a disponibilidade dos mesmos para a biota na forma de cátions livres.

**Palavras Chave:** Laguna Mundaú, matéria orgânica natural, metal potencialmente tóxico, material particulado.

### Introdução

A laguna Mundaú é um dos ecossistemas mais importante do Estado de Alagoas, destacando-se pela extensão territorial, proximidade da capital Maceió, número de pessoas envolvidas em atividades como a pesca, a agricultura e o turismo. No entanto, os problemas ambientais advindos das mais diversas atividades antrópicas como industrialização, urbanização, esgotos, efluentes domésticos e industriais, nas proximidades da laguna, têm aumentado o fluxo energético e de contaminantes tóxicos que afetam os equilíbrios químicos, físicos e biológicos prejudicando a qualidade das águas desse ambiente.

A disponibilidade do metal livre depende da sua interação com os ligantes orgânicos ou inorgânicos presentes nos sistemas aquáticos, pois os complexos formados podem reter o metal. O ligante orgânico que mais influência na



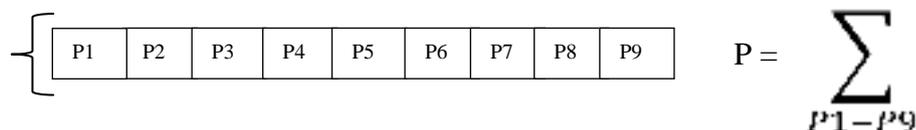
dinâmica dos metais é a matéria orgânica natural (MON), amplamente distribuída os sistemas ambientais.

Nos últimos anos, as técnicas eletroanalíticas têm se destacado nos estudos de interação metal-ligante. Em especial a cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (AGNES), por ser capaz de obter informações químicas do metal livre em baixos limites de detecção, por não apresentar interferências da adsorção orgânica na superfície do eletrodo (Monteiro et al., 2016; Parat et al., 2011). Assim, este trabalho determinou os teores de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  nas águas da laguna Mundaú, e extraiu e caracterizou a matéria orgânica presente no material particulado em suspensão (MON-MPS) da laguna, buscando compreender o papel dessa matéria orgânica na complexação de metais potencialmente tóxicos ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) e sua influência na disponibilidade de contaminantes para o ambiente.

### Materiais e métodos

As amostras de água foram coletadas em 9 pontos da Laguna Mundaú em período de baixa mare (Figura 1), sendo 20L de água coletada em cada ponto. O material particulado em suspensão (MPS) foi definido como o material retido após a filtração em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$ , originando uma amostra composta de MPS (Botelho et al., 2002) Figura 1.

**Figura 1** – Esquema do procedimento da obtenção da amostra composta de MPS.



A extração da matéria orgânica presente no MPS (MON-MPS) foi feita seguindo o protocolo adotado pela maioria dos pesquisadores associados a IHSS com  $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  na razão 1:10 por 4h em atmosfera inerte. A caracterização da MON-MPS foi feita pela determinação da razão E4/E6, que se refere as absorbâncias em 465 e 665 nm e por espectroscopia de fluorescência molecular, seguindo as metodologias propostas por Zsolnay et al. (1999), Milori et al. (2002) e Kalbitz et al. (1999). Os estudos de interação entre  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e a MON-MPS foram feitos utilizando (AGNES) com filme fino de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo nas condições:  $\text{Cd}^{2+} t_d = 240\text{s}$  e  $E_d = 65 \text{ V}$  e  $\text{Pb}^{2+} t_d = 240 \text{ s}$  e  $E_d = -46 \text{ V}$ , e uma  $I_s = 2 \mu\text{A}$ , a rotação do eletrodo foi de 1000 rpm.



## Resultados e discussões

A MON-MPS foi caracterizada por teor de carbono orgânico total, COT, rendendo um valor de  $398 \text{ mg L}^{-1}$ . De acordo com literatura, quando a razão  $E_4/E_6$  é menor que 4 indica maior presença grupos aromáticos, caracterizando que a MON possui um grau de humificação elevado. Quando os valores são maiores que 4, indica maior presença de estruturas alifáticas, indicando baixo grau de humificação (Botero, 2014). A razão  $E_4/E_6$  para a amostra de MON-MPS foi de 1,3, indicando elevado grau de decomposição. Os resultados da caracterização obtidos pelas metodologias de Zsolnay, Kalbitz e Millori são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Caracterização da MON-MPS, obtidos pelas metodologias de Zsolnay, Kalbitz e Milori. Determinações realizadas em  $[\text{NaHCO}_3]$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  diluindo a  $[\text{MON-MPS}]$   $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

AMOSTRAS	ÍNDICE	RESULTADO
MON-MP	$A_4/A_1$ (Zsolnay et al., 1999)	0,400
	$A_{465}$ (Millori et al., 2002)	963,95
	$I_{450}/I_{330}$ (Kalbitz et al., 1999)	3,25

Os resultados de UV-Vis e fluorescência apontam que a MON-MPS possui elevado grau de humificação, conseqüentemente os grupos aromáticos característicos desse tipo de substância tais como fenóis, ácidos carboxílicos, quinonas entre outros, fará dessa matéria orgânica um regulador dos contaminantes tóxicos podendo, quando em condições físico-químicas favoráveis, complexa-los e os tornando indisponíveis para a biota da laguna Mundaú.

Na Tabela 2, apresenta-se os valores de capacidade de complexação calculados para a interação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  com a MON-MPS.

**Tabela 2** – Capacidade de complexação (CC) da MON-MPS por  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em  $\text{pH}=6,0$ .

AMOSTRA	CC ( $\text{mmol Pb}^{2+} \text{ g}^{-1} \text{ TOC}$ )	CC ( $\text{mmol Cd}^{2+} \text{ g}^{-1} \text{ TOC}$ )
MON-MPS	8,20	2,20

Os valores da capacidade de complexação da interação MON-MPS com  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  seguiram a mesma tendência para outras MON extraídas de diferentes matrizes, tendo maior valor da capacidade de complexação para  $\text{Pb}^{2+}$  do que para  $\text{Cd}^{2+}$  (Botero et al., 2014; Santos et al., 2007). Esta informação é importante pois, pode-se inferir que o  $\text{Cd}^{2+}$  deverá estar mais disponível do que o  $\text{Pb}^{2+}$  para a biota em casos de contaminação por esses metais.



## Conclusões

A matéria orgânica natural extraída do material particulado em suspensão, MON-MPS, mostrou-se com um elevado grau de humificação. A partir dos resultados da capacidade de complexação observa-se que ela interage com cádmio e chumbo de formas diferentes, formando os complexos mais estáveis. Os resultados evidenciaram a influência da MON-MPS na disponibilidade de metais potencialmente tóxicos para o ambiente e não apenas da matéria orgânica dissolvida em suas águas.

## Referências.

- BOTERO, W. G. et al. **Quím Nova**, v.37, n. 6, p. 943-949, 2014.  
BOTELHO, C. M. S. et al. **Anal Chim Acta**, p. 73-85, 2002.  
KALBITZ, K. et al. **Biogeochemistry**, v. 47, p. 219-238, 1999.  
MILORI, D. M. B. P. et al. **Soil Science**, v. 167, p. 739-749, 2002.  
MONTEIRO, A. S. C. et al. **Talanta**, v 152, p. 112-118, 2016.  
PARAT, C. *et al.* **Analyst**, v. 136, p.4337-4343, 2011  
ZSOLNAY, A. et al. **Chemosphere**, v. 38, p. 45-50, 1999.



## Influência das frações orgânicas e inorgânicas da humina na adsorção de metais potencialmente tóxicos<sup>1</sup>

**Luciana Camargo de Oliveira<sup>2</sup>, Tamyris da Silva Farias<sup>3</sup>, Wander Gustavo Botero<sup>4</sup>, Thiago Cacuro<sup>5</sup>, Walter R. Waldman<sup>6</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) Processo nº2016/10796-5.

<sup>(2)</sup> Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lcamargo@ufscar.br; <sup>(3)</sup> Estudante de mestrado; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; tamyris.farias@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca, Arapiraca, Alagoas; wander.botero@arapiraca.ufal.br; <sup>(5)</sup> Estudante de Doutorado do PPGBMA; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; thiagocacuro@hotmail.com <sup>(6)</sup> Professor pesquisador; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; walter@ufscar.br

### Resumo

A humina, fração insolúvel em todo intervalo de pH, tem despertado interesse da comunidade científica, podendo atuar como agente quelante em ambientes contaminados. Este trabalho avaliou a influência da fração orgânica e inorgânica da humina na adsorção de íons  $Pb^{2+}$ . As caracterizações das huminas e cinzas de huminas por FTIR e microscopia eletrônica de varredura mostraram similaridade entre as amostras. Os estudos de adsorção evidenciaram que em concentrações maiores de  $Pb^{2+}$  a fração inorgânica da humina apresenta maior afinidade pelo contaminante. Assim, a funcionalização por meio de calcinação das huminas, pode ser uma estratégia viável para aplicação desse material como remediador ambiental em locais com elevada concentração de  $Pb^{2+}$ .

**Palavras Chave:** humina,  $Pb^{2+}$ , adsorção, FTIR, microscopia eletrônica

### Introdução

O desenvolvimento econômico associado à busca pela melhoria da qualidade de vida aumentou consideravelmente a liberação de poluentes ao ambiente, comprometendo sistemas aquáticos e terrestres. O chumbo é um dos metais potencialmente tóxicos que tem despertado interesse da comunidade científica. As fontes desse metal para o ambiente são as mais diversas podendo causar toxicidade mesmo em baixas concentrações no ambiente.

Os materiais mais promissores para adsorção de metais potencialmente tóxicos são os materiais orgânicos naturais, devido principalmente ao baixo custo e elevada capacidade complexante (Jesus et al., 2011; Andreas et al., 2014). A humina, fração insolúvel da matéria orgânica, tem sido muitas vezes descartada quando são realizados estudos sobre a fração solúvel da matéria orgânica, embora tenha potencial promissor para interagir com contaminantes orgânicos e inorgânicos (Jacundino et al., 2015). Mostrar o potencial de adsorção tanto dos constituintes orgânicos como dos inorgânicos presentes na humina evidencia seu potencial promissor como material adsorvente de contaminantes.



Assim, este trabalho teve por objetivo caracterizar a humina e as cinzas da humina, extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica a fim de verificar a influencia dos constituintes orgânicos e inorgânicos no processo de adsorção por íons chumbo.

### **Materiais e métodos**

- Obtenção de humina: As huminas foram obtidas de solos coletados no estado de Alagoas com diferentes teores de matéria orgânica. Após a remoção dos ácidos húmicos e fúlvicos com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 4h em atmosfera inerte. Após separação da fração solúvel, a fração insolúvel (solo + humina) foi lavada exaustivamente com água deionizada (Jesus et al.2011);

- Obtenção de cinzas de huminas: A obtenção das cinzas das huminas foram feitas por calcinação em mufla a 750°C, por 4h, para a que ocorresse a queima da matéria orgânica associada as huminas;

- Caracterização de huminas e cinzas: As huminas extraídas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando um espectrômetro Nicolet IR 200 FT-IR (Thermo Scientific). As huminas também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura em microscópio de bancada, marca Hitachi modelo TM 3000, com uso do periférico de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS);

- Experimentos de adsorção da humina e das cinzas da humina por íons chumbo: Os experimentos de adsorção foram realizados pesando 50 mg de humina em tubos falcon e adicionando 50 mL de solução de íons chumbo em concentrações variando de 0,01 a 3,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 7,0. Após 30 min sob agitação, foi realizada filtração e nos filtrados foram determinados os teores de íons chumbo;

- Determinação de Pb: Os teores de Pb foram determinados utilizando cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (AGNES) com filme fino de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo nas condições: Pb<sup>2+</sup> t<sub>d</sub> = 240 s e E<sub>d</sub> = - 46 V, e uma I<sub>s</sub> = 2 µA, a rotação do eletrodo foi de 1000 rpm.

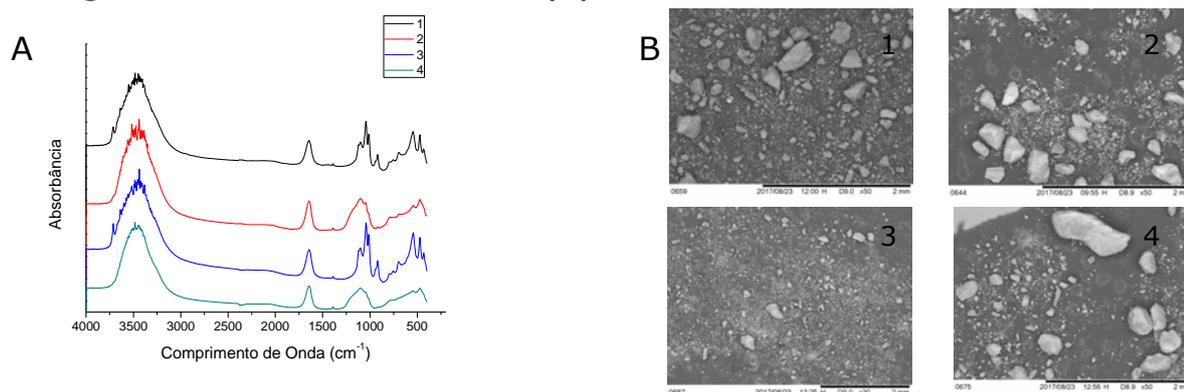
### **Resultados e discussões**

Os espectros de infravermelho (Figura 1A) evidenciaram similaridades entre as amostras de humina (Figura 1A – 1 e 3) e entre as amostras de cinzas (Figura 1A – 2 e 4). Uma banda larga em 3450 cm<sup>-1</sup> atribuída a estiramentos – OH estão evidenciadas tanto na humina como nas cinzas, podendo ser atribuídas a estiramento OH de alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos nas huminas e as interações de partículas de H<sub>2</sub>O com óxidos presentes nas cinzas. Bandas em 1600 cm<sup>-1</sup> atribuídas a estiramentos C=C estão evidenciadas em todas as amostras. Já a região de absorção em 1000 cm<sup>-1</sup>e 1200 cm<sup>-1</sup> mostraram



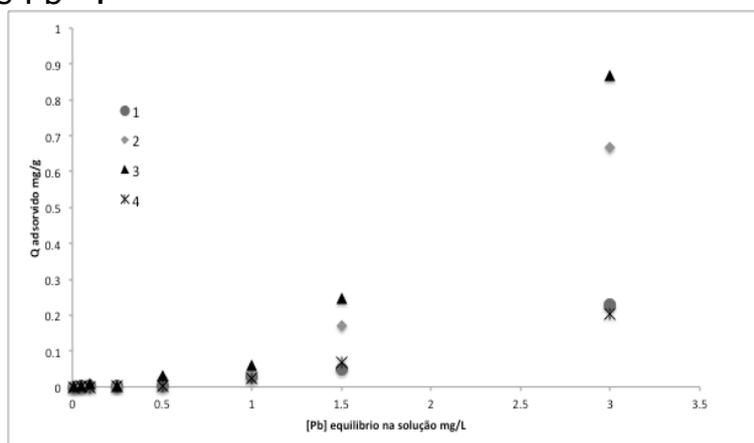
diferenças significativas para as amostras de humina e cinzas. Nas amostras de humina estão evidenciados picos de adsorção podendo ser atribuídos a estiramento C-O de alcoóis, fenóis e carboidratos e estiramento Si-O. Já nas cinzas possivelmente é devido a estiramento Si-O (Tatzber et al., 2007).

**Figura 1.** Espectros de infravermelho de amostras de humina e cinzas (A) e micrografias de huminas e cinzas (B).



As micrografias evidenciaram morfologias similares com partículas de tamanhos heterogêneos em todas as amostras analisadas, sendo possível visualizar partículas de 1 mm e outras com tamanhos inferiores a 1µm. Em relação a composição, as amostras eram constituídas principalmente por partículas de óxidos de silício e fósforo. Entretanto, as amostras de humina diferiram das amostras de cinzas quanto a presença de matéria orgânica, que apesar de estar presente em pequenas quantidades foi encontrada na forma de partículas orgânicas com formato similar ao de estruturas vegetais (Figura 1B-1 e 2). A Figura 2 mostra as adsorções de  $Pb^{2+}$  pelas amostras de huminas (Figura 2-1 e 2) e cinzas obtidas das huminas (Figura 2-2 e 3).

**Figura 2.** Adsorções das amostras de huminas e cinzas obtidas a partir de huminas por ions  $Pb^{2+}$ .





Os resultados das adsorções evidenciam a contribuição das frações orgânicas e inorgânicas na adsorção de íons  $Pb^{2+}$  pelas amostras de humina. Em menores concentrações (até  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), não é observado uma diferença significativa nas adsorções de huminas e cinzas. Esses resultados corroboram com as características estruturais, onde não se observa diferenças significativas. Em concentrações superiores ( $>1,50 \text{ mg L}^{-1}$ ), as cinzas apresentaram adsorções superiores. Esses resultados evidenciam a contribuição da fração inorgânica na adsorção de metais potencialmente tóxicos, sugerindo que nesse tipo de material, a fração inorgânica apresenta elevada afinidade com esses contaminantes.

### Conclusões

A humina tem despertado interesse ambiental, podendo atuar como resinas quelantes na adsorção de metais potencialmente tóxicos. Os resultados das caracterizações mostraram similaridade entre as huminas extraídas e suas cinzas e os estudos de adsorção evidenciaram que em elevadas concentrações de  $Pb^{2+}$  a fração inorgânica da humina apresenta maior afinidade pelo contaminante. Assim, a funcionalização por meio de calcinação das huminas, pode ser uma estratégia viável para aplicação desse material como remediador ambiental.

### Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – Processo nº 2016/10796-5.

### Referências

- ANDREAS, R.; ZHANG, J. Characteristics of Adsorption Interactions of Cadmium (II) onto Humic from Peat Soil in Freshwater and Seawater Media. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 92, n. 3, p. 352–357, 2014.
- JACUNDINO, J. S. et al. Interactions between humin and potentially toxic metals: Prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 708–715, 2015.
- JESUS, A. M. D. et al. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13–21, 2011.
- TATZBER, M. et al. FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH,  $Na_4P_2O_7$ , and  $Na_2CO_3$  extraction procedures. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, n. 4, p. 522–529, 2007.



## Efeito da dose de ácido húmico de leonardita no teor de fósforo de um Latossolo

Pedro Alexandre Varella Escosteguy<sup>1</sup>, Márcia Helena Beck<sup>2</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Professor; Universidade de Passo Fundo; Passo Fundo, Rio Grande do Sul (RS); escosteguy@upf.br; <sup>(2)</sup> Doutoranda; Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS; marcia.beck@ifpr.edu.br; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, porto Alegre; deborah.dick@ufrgs.br.

### Resumo

Resultados do efeito da aplicação de ácidos húmicos (AH) na disponibilidade de fósforo (P) do solo são controversos, mas essa prática tem sido utilizada na agricultura visando aumentar a disponibilidade de P. Assim, é importante identificar as condições que influenciam esse efeito. Com o trabalho, objetivou-se investigar a influência da interação entre doses de P e de AH no teor desse nutriente de um Latossolo ácido. Aplicou-se AH extraídos de leonardita ao solo, em doses de carbono (C) de 0; 1,12 e 5,62 mg g<sup>-1</sup>, e de P na dose recomendada e 4 x dose recomendada, em esquema bifatorial. O solo tratado foi incubado por 20 dias e os teores de fósforo extraído por Mehlich-I e pelo método de P remanescente foram avaliados. Foram calculados os teores recuperados e não recuperados, a partir da extração dessas duas formas. Com aplicação de doses de P maiores que a recomendada para a correção, a adição de AH aumenta o teor e a recuperação do P Mehlich-I e o seu teor em solução, diminuindo a sorção desse nutriente. Isso não ocorre em solo com a aplicação da dose recomendada de P. A adição do AH de leonardita aumenta o teor de P Mehlich-I desde que a dose de correção desse nutriente seja maior que a recomendada.

**Palavras-chave:** fosfato, adsorção, substâncias húmicas

### Introdução

A interação de fósforo (P) com óxidos de ferro pode ser afetada pela adição de AH, diminuindo a reação (Kleber et al., 2015) ou intensificando a mesma (Gerke, 2010). Dessa forma, os efeitos do AH no teor de P do solo pode variar com o tipo e a dose dessa substância, as condições físico-químicas do meio, entre outros fatores. Contudo, em geral, o efeito dos AH no teor de P tem sido observado em trabalhos que utilizam quantidades desse nutriente superiores às recomendadas para a correção de solos agrícolas. Além de antieconômicas, doses elevadas de P diminuem os sítios de adsorção que retém esse nutriente com maior energia, o que pode superestimar os efeitos relatados. Com o trabalho, objetivou-se avaliar se as doses de P e do AH de leonardita influenciam o teor de P disponível e de P remanescente em um Latossolo ácido.



## Materiais e métodos

Testou-se a aplicação ao solo de doses (0, 1,12 e 5,62 mg g<sup>-1</sup> C) de AH de leonardita, em combinação com duas doses de P: 26,2 (recomendada) e 104,7 µg g<sup>-1</sup> (4 x maior), em um Latossolo Vermelho distrófico húmico (pH 4,5). Foi utilizado AH da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Lote 1S104H) que contém 63,81% C e < 0,010% P e amostras de solo (0-20 cm) coletadas na área experimental da UPF. As amostras foram caracterizadas quanto a suas propriedades químicas, texturais e físicas. A capacidade máxima de adsorção de P correspondeu a 0,64 mg g<sup>-1</sup>.

Os AH foram aplicados na forma de solução (KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>). As doses testadas de P (26,2 e 104,7 µg g<sup>-1</sup>) foram aplicadas na forma de solução preparada com KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Merck). A menor dose de P equivale à aplicação de 120 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, na camada de 0-20 cm, dose recomendada para esse solo em função do teor de P e de argila. A maior dose testada de P é 4 vezes maior que a recomendada e foi incluída no experimento para avaliar se a aplicação de maior quantidade desse nutriente pode superestimar o efeito do AH. As unidades experimentais (10 g de solo moído) foram mantidas em frascos de polietileno e incubadas em câmara com controle de temperatura (23°C), por 20 dias, após a adição dos tratamentos. A umidade do solo foi mantida a 70% da capacidade máxima de retenção de água. Após 20 dias de incubação, os teores de P Mehlich-I e o remanescente na solução em equilíbrio foram determinados. Essa última forma de P foi obtida adicionando-se 25 mg L<sup>-1</sup> de P, em solução com KCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, na amostra de solo e agitando-a por 48 h, a 23°C (Alvarez et al., 2000). As análises foram realizadas em triplicatas. O delineamento experimental foi completamente casualizado e os tratamentos foram testados com três repetições, em esquema bifatorial (dose de P x dose de AH). Os resultados foram submetidos à análise da variância e as médias das doses dos AH foram comparadas com o teste de Tukey (p<0,05).

## Resultados e discussões

Os resultados indicaram que todas as variáveis avaliadas foram influenciadas (p<0,05) pela interação entre doses de P e de AH, os quais foram desdobrados para análise dos tratamentos (Tabela 1). O efeito da aplicação do AH no teor de P Mehlich-I, avaliado antes e depois da condição de equilíbrio resultante da aplicação de 250 µg g<sup>-1</sup> P, dependeu da dose de P (Tabela 1). Esse efeito somente foi observado nos tratamentos com a maior dose de P (104,7 µg g<sup>-1</sup>), aumentando em 5% a recuperação do P aplicado, quando o P Mehlich-I foi avaliado antes da condição de equilíbrio. O AH não influenciou o teor de P dos tratamentos com a menor dose de P, possivelmente, devido à maior energia de ligação entre esse nutriente e o óxido de ferro, que dificulta a dessorção. Com a maior dose testada de P (107,4 µg g<sup>-1</sup>) a quantidade adicionada desse nutriente foi 6 vezes menor que a capacidade máxima de sorção (0,64 mg g<sup>-1</sup> P). Como



os sítios de maior energia de ligação desse ânion com os adsorventes diminuem à medida que aumenta a saturação de P do solo, isso deve ter influenciado o efeito da dose desse nutriente na ação do AH em aumentar o teor de P Mehlich-I (Tabela 1).

Tabela 1. Fósforo (P) extraído, recuperado e não recuperado com o método Mehlich-1 de um Latossolo incubado com doses desse nutriente e de ácido húmico de leonardita. Médias seguidas por letras diferentes diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), ao comparar doses de ácido húmico, em tratamentos com mesma dose de fósforo.

P	AH-leonardita (mg carbono g <sup>-1</sup> )					
	0	1,12	5,62	0	1,12	5,62
	P Mehlich-I			P recuperado		
	μg P g <sup>-1</sup>					
0,0	6,3	-	-	-	-	-
26,2	NS 16,9	16,4	16,8	NS 10,6	10,1	10,5
104,7	B 43,2	A 48,8	A 49,3	B 36,9	A 42,5	A 43,0

P	P Mehlich-I			P não recuperado		
μg P g <sup>-1</sup>	%					
0,0	-	-	-	-	-	-
26,2	NS 40,5	38,5	39,9	NS 59,5	61,5	60,1
104,7	B 35,2	A 40,6	A 41,1	A 64,8	B 59,4	B 58,9

Em geral, 60% do P aplicado não foi extraído pelo método Mehlich-I (Tabela 1). Isso indica que a maior parte do P adicionado foi sorvida pelo solo, estando em formas indisponíveis. Por outro lado, com a adição de 250 mg P g<sup>-1</sup> (método do P remanescente) o P recuperado na forma de P-Mehlich variou de 56 a 76%, representando a maior parte do P sorvido na fase sólida (Tabela 2). Esse aumento do teor de P-Mehlich foi devido a maior saturação dos sítios de sorção desse nutriente, diminuindo a energia de ligação do fosfato aos adsorventes e, conseqüentemente, aumentando o teor de P em solução não somente nos tratamentos com a maior dose aplicada desse nutriente (107,4 μg P g<sup>-1</sup>), mas também nos com a menor dose de P (26,2 μg g<sup>-1</sup>) e maior dose de AH (5,62 mg C g<sup>-1</sup>).



Tabela 2. Fósforo (P) remanescente, sorvido na fase sólida e recuperado e não recuperado com o método Mehlich-1 de um Latossolo incubado com doses desse nutriente e de ácido húmico de leonardita. Médias seguidas por letras diferentes diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ), ao comparar doses de ácido húmico, em tratamentos com mesma dose de fósforo.

P	AH-leonardita (mg carbono g <sup>-1</sup> )					
	0	1,12	5,62	0	1,12	5,62
	P Remanescente			P sorvido		
	..... µg P g <sup>-1</sup> .....					
0,0	0,22	-	-	249,8	-	-
26,2	B 0,31	AB 0,35	A 0,38	NS 249,7	249,7	249,6
104,7	B 0,51	A 0,55	A 0,79	NS 249,5	249,5	249,2

P	P recuperado			P não recuperado		
	..... µg P g <sup>-1</sup> .....					
0,0	132,2	-	-	117,6	-	-
26,2	B 142,7	B 141,6	B 174,8	A 106,9	A 108,1	B 74,8
104,7	B 171,1	A 189,2	A 180,8	A 78,4	B 60,2	B 68,6

### Conclusão

A adição do AH de leonardita aumenta o teor de P Mehlich-I em apenas quando a dose de correção desse nutriente seja maior que a recomendada.

### Referências

- ALVAREZ, V. V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. de. Determinação e uso do fósforo remanescente. Boletim informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 25, p.27-32, 2000.
- GERKE, J. Humic (Organic matter)-Al(Fe)-phosphate complexes: An underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate. *Soil Science*, v. 175, p. 417- 425, 2010.
- KLEBER, M.; EUSTERHUES, K.; KEILUWEITK, M.; MIKUTTA, C. R.; NICO, P. Mineral-organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments. *Advances in Agronomy*, v. 130, p. 1-140, 2015.



## Interação de íons ferro com nanopartículas de quitosana na presença de substâncias húmicas aquáticas

**Danielle Goveia<sup>1</sup>, Nicolas Henrique Furquim<sup>2</sup>, Daniele Frasson Vieira<sup>3</sup>, Wander Gustavo Botero<sup>4</sup>, Luciana Camargo de Oliveira<sup>5</sup>.**

<sup>(1)</sup> Professora Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; Campus de Itapeva; Itapeva; São Paulo; danielle@itapeva.unesp.br; <sup>(2)</sup> Estudante de IC; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; Campus de Itapeva; Itapeva; São Paulo; nicolashfurquim@gmail.com; <sup>(3)</sup> Estudante de IC; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; Campus de Itapeva; Itapeva; São Paulo; dani.frasson@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca, Arapiraca, Alagoas; wander.botero@arapiraca.ufal.br; <sup>(5)</sup> Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lcamargo@ufscar.br

### Resumo

As nanopartículas estão emergindo como objeto de pesquisa em todos os campos da química, suas propriedades especiais é motivo de preocupação, pois uma parcela considerável destes materiais é eliminada no ambiente. Considerando que novos materiais irão impactar o ambiente de alguma forma, as interações entre os íons ferro e nanopartículas de quitosana na ausência e presença da matéria orgânica foram avaliadas usando ultrafiltração e determinação por espectrometria de absorção atômica. Os resultados indicaram que um pequena quantidade de íons ferro interage com as nanopartículas de quitosana. A adição das nanopartículas em solução contendo substâncias húmicas aquáticas (Fe-SHA) apresentou um percentual baixo (1,7-2,6%) de metais livres. Este resultado indica que nanopartículas e matéria orgânica em conjunto poderão alterar a biodisponibilidade de metais em sistemas aquáticos.

**Palavras Chave:** Nanomateriais, quitosana, ferro, sistemas aquáticos.

### Introdução

Atualmente, a nanotecnologia é um dos principais focos das atividades de pesquisa e seu desenvolvimento tem sido apontado como uma nova revolução tecnológica, que, em ritmo acelerado de crescimento, caracteriza uma área estratégica para economias consolidadas e emergentes. É considerada como uma tecnologia com capacidade de apoiar e transformar muitos setores industriais (Paschoalino et al., 2017). Um ponto chave da discussão é como as nanopartículas irão interagir com os outros componentes em águas naturais, como por exemplo, os íons metálicos, matéria orgânica dissolvida e microorganismos. A falta do conhecimento sobre a influência das nanopartículas na especiação dos metais traço limita severamente a capacidade dos cientistas e de agências reguladoras de fazerem recomendações baseadas em evidências ou mesmo de desenvolver políticas adequadas de segurança em relação a estes materiais. O desenvolvimento deste projeto pode colaborar na obtenção de alguns parâmetros de avaliação.

O objetivo geral deste projeto é avaliar a capacidade complexante de uma nanopartícula de quitosana com íons de ferro, para posteriormente verificar a



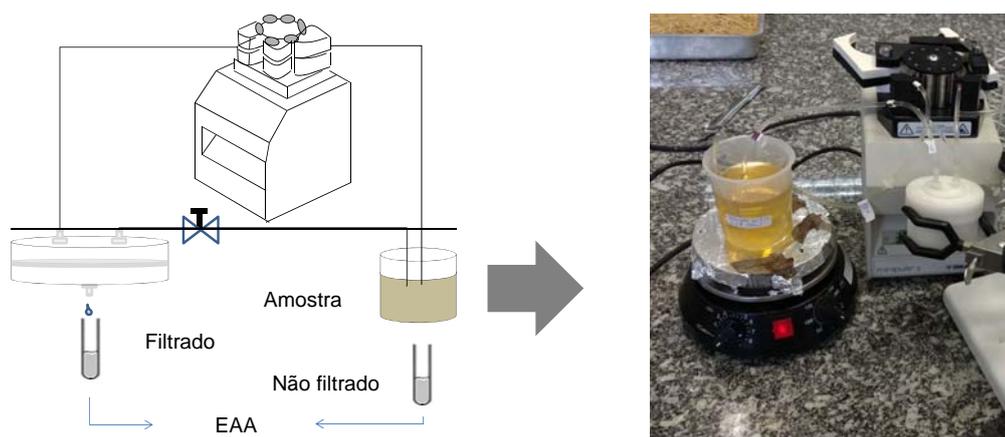
sua influência no comportamento/biodisponibilidade destes metais em sistemas aquáticos, considerando a presença da matéria orgânica, na forma de substâncias húmicas aquáticas (SHA).

### Materiais e métodos

Em fevereiro de 2017 foi feita a coleta de aproximadamente 150 litros de água do Rio Juréia (São Sebastião-SP). A extração das Substâncias Húmicas Aquáticas seguiu o procedimento descrito pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, usando resina DAX 8, cromatografia adsortiva em coluna e NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) como eluente.

Todos os materiais foram imersos em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 horas e enxaguados exaustivamente com água deionizada antes de serem utilizados nos experimentos. Todas as soluções foram preparadas com reagentes pró-análise em água ultrapura de um sistema de tratamento *ultra ionic* (VEOLIA ULT 2372 - resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ). Soluções de ferro foram preparadas através de diluição de padrão certificado ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nanopartículas de quitosana foram preparadas pelo procedimento descrito por Silva et al. (2011). Para diferenciação do metal livre e lábil foi montado sistema, conforme ilustra a Figura 1, equipado com membrana de porosidade de 1 kDa e 47 mm de diâmetro, onde a fração complexada aos húmicos e/ou à nanopartícula fica retida e a fração livre é coletada e determinada por espectrometria de absorção atômica.

**Figura 1** – Sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial.



Variou-se a concentração de metal para analisar a interação Fe-nanopartícula ( $\text{pH}=5,5$ ) quando submetido à quantidade de nanopartícula constante. Para avaliar a presença da matéria orgânica foi o  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe foi mantido em contato com  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de SHA. Após determinação do metal livre, foi adicionado 400 e 800  $\mu\text{L}$  de solução contendo nanopartículas de quitosana e a interação verificada em função do tempo.



## Resultados e discussões

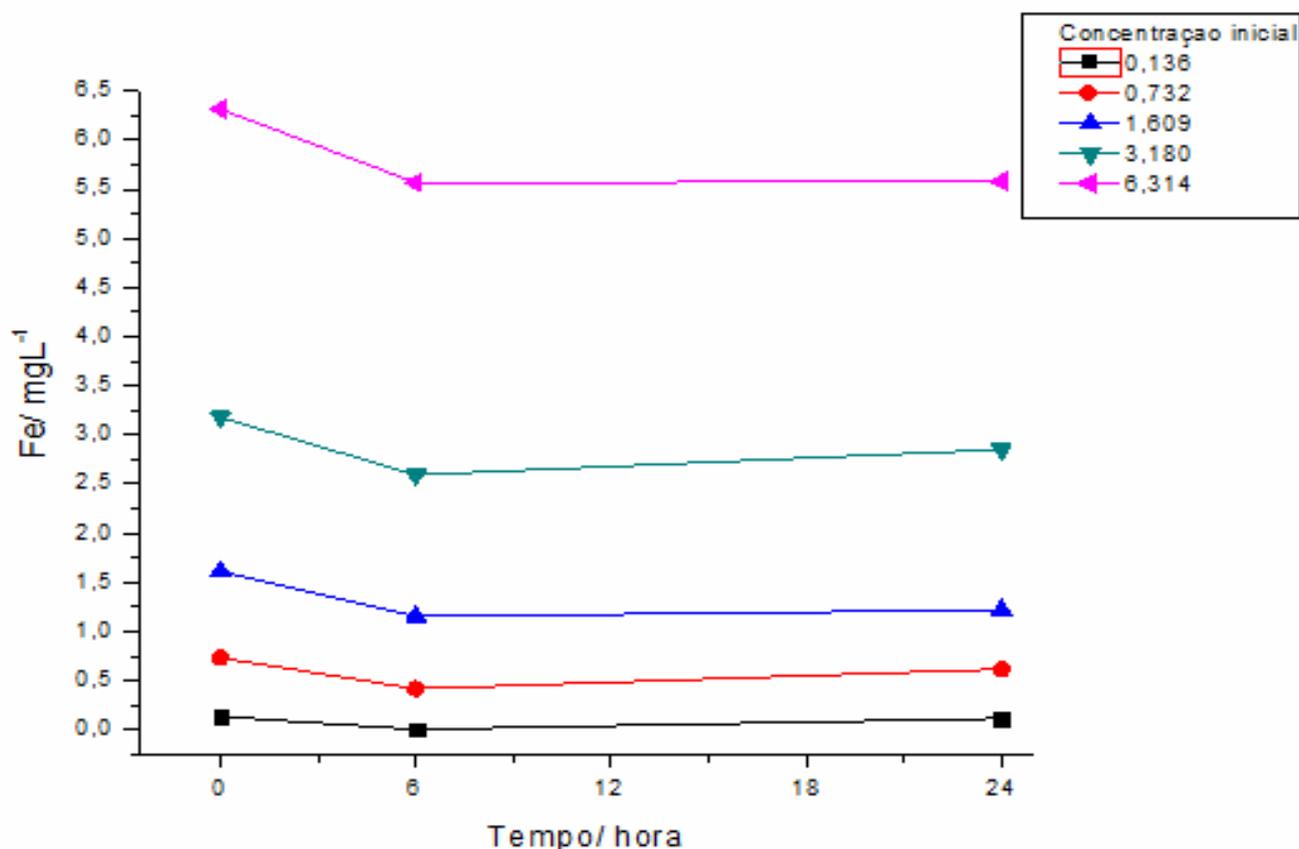
As nanopartículas apresentaram diâmetro médio de  $283,7 \pm 4,2$  nm e concentração de  $5,27 \times 10^{11}$  partículas  $\text{mL}^{-1}$  em análise de rastreamento (Nanoparticles Tracking Analysis - NTA-Malvern®).

Considerando que a estrutura das Substâncias Húmicas tem relação direta com a sua origem, foi realizado a caracterização preliminar do ambiente onde as amostras foram coletadas. Foram determinadas análises *in situ* de pH (5,38), temperatura ( $27,0$  °C), condutividade ( $60,30 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) e oxigênio dissolvido ( $5,20 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os parâmetros físico-químicos são similares à mananciais ricos em matéria orgânica dissolvida (Goveia et al. 2011).

A concentração de ferro total presente na água *in natura*, considerando todo o metal detectado na amostra após a digestão ácida foi de  $37,20 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração do metal livre, obtido na solução filtrada em membrana de  $1\text{kDa}$ , foi  $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ . Verifica-se que o ferro presente na matéria orgânica está formando complexos Fe-SHA.

A Figura 2 apresenta a concentração de íons adicionados à solução e a concentração dos íons livres após a adição de  $400 \mu\text{L}$  nanopartículas.

**Figura 2.** Diferenciação de íons Ferro após adição de nanopartículas.





É possível observar que a interação entre as nanopartículas e os íons é baixa. A concentração de ferro livre diminui após um tempo de contato de 6 horas. Após 24 horas de contato a concentração de ferro livre é próximo do metal adicionado, indicando a presença de interação fraca M-nanopartícula.

Para avaliar a interação das nanopartículas em sistemas aquáticos, onde temos a influência da matéria orgânica, a adição foi feita em solução contendo ferro e substâncias húmicas aquáticas, mantidas sob agitação lenta por 24 horas. Os resultados, apresentados na Tabela 2, indicaram que 64% do ferro está na forma ligada Fe-SHA. Ao adicionar as nanopartículas a concentração de metal livre é de 0,045 mg L<sup>-1</sup> para adição de 400 µL e 0,029 mg L<sup>-1</sup> para a adição de 800 µL, representando 2,6 e 1,7% de metal livre. Em solução os metais lábeis, migram para os sítios de complexação da quitosana, a presença de uma macromolécula poderá desta forma potencializar as interações entre a nanopartícula e o metal. Liang e colaboradores (2011) indicaram que os ácidos húmicos e fúvicos interagem com a superfície de nanopartículas de sílica, este efeito somente será verificado após análise de carga à superfície da quitosana.

**Tabela 2.** Diferenciação de íons ferro na presença da Matéria Orgânica.

Matéria Orgânica	Fração	Fe (mg L <sup>-1</sup> )
SHA-Juréia	Metal total	1,700
	Metal livre	0,200
	Quitosana 400 µL	0,045
	Quitosana 800 µL	0,029

### Conclusões

Os resultados são promissores em relação ao impacto das nanopartículas no ambiente indicando que isoladas a interação com íons metálicos é baixa, porém concomitante com as substâncias húmicas interferem na biodisponibilidade dos metais no ambiente.

### Agradecimentos

FUNDUNESP, CNPQ (458875/2014-7) e FAPESP (2016/23728-8) pelo auxílio financeiro e FAPESP (2015/ 21232-2) pela bolsa concedida.

### Referências

- SILVA, M. S. et al. *J Hazard Mat*, v. 190, n. 1-3, p.366-374, 2011.  
 GOVEIA, D. et al. *Quím Nova*, v. 34, n. 5, p. 753-758, 2011.  
 LIANG, L. et al. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, v. 389, p. 27-32, 2011.  
 PASCHOALINO et al. *Quím Nova*, v. 33, n. 2, p.421-430, 2010.



## Interações de substâncias húmicas com metais em solos com horizontes Húmicos e Hísticos sob Floresta Ombrófila Mista

**Daniel Hanke<sup>1</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>2</sup>**

<sup>(1)</sup> Professor do Departamento de Ciência do Solo; Universidade Federal do Pampa; Dom Pedrito; RS; hankesolos@gmail.com; <sup>(2)</sup> Professora do Departamento de Físico-Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre; RS; debby.dick@gmail.com.

### Resumo

Solos com horizontes húmicos e hísticos de ecossistemas tropicais e subtropicais desempenham importante função no estoque e imobilização do C atmosférico, regulação climática, retenção e filtragem de água devido as diferentes funções desempenhadas pela matéria orgânica do solo (MOS). Entretanto, os processos e mecanismos que regulam a dinâmica da MOS nesses solos ainda não são bem conhecidos. O objetivo desse trabalho foi caracterizar as frações químicas da MOS e suas interações com os íons Fe e Al, em solos com horizontes húmicos e hísticos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista no sul do Brasil. Os solos amostrados foram classificados como Latossolo Bruno (topo - não hidromórfico), Gleissolo Melânico (terço inferior - semi hidromórfico) e Organossolo Háptico (planície aluvial - hidromórfico). Os teores de C e N foram determinados nas amostras de solo inteiro e nas frações químicas da MOS, sendo que nessas frações também foram determinados os teores de Fe e Al co-extraídos. As substâncias húmicas solúveis apresentaram os maiores teores de Fe e Al co-extraídos, sendo que seus compartimentos possuem diferentes afinidades pelo Fe e Al, onde o Fe está preferencialmente associado ao AH, ao passo que o Al ao AF.

**Palavras Chave:** carbono, estabilização, complexação, organo-mineral, organossolo

### Introdução

Solos com horizontes húmicos e hísticos de ecossistemas tropicais e subtropicais de altitude desempenham importante função no estoque e imobilização do C atmosférico, na regulação climática e dos fluxos hidrológicos (Rieley et al., 2008).

A interação dos compartimentos químicos da MOS com íons metálicos no perfil pode alterar a mobilidade dos compostos orgânicos e dos metais no solo (González-Pérez et al., 2008). Em solos aeróbicos o enriquecimento dos horizontes subsuperficiais em óxidos de Fe e Al e em C deve-se à formação de complexos metal-MOS de pequeno peso molecular que são capazes de percolar pelo perfil, processo também conhecido como podzolização. Entretanto, em solos ácidos ou hidromórficos a mineralização dos ligantes orgânicos pode ser inibida pela complexação com o Fe e Al (Dick et al., 2009). Dessa forma, a interação das frações da MOS com esses íons pode controlar a distribuição do C



no perfil em solos ricos em MOS, bem como ser responsável pela estabilização dos compostos orgânicos nesses ambientes.

Considerando que as interações organo-minerais alteram a dinâmica da MOS (Dick et al., 2009), essas interações podem ser responsáveis pelas mudanças no teor e na composição química da MOS em solos ácidos com horizonte húmicos e hísticos, onde predominam óxidos de Fe de baixa cristalinidade e de elevada reatividade, bem como elevados teores de Al trocável. Além disso, a mobilidade dos complexos metal-orgânicos pode determinar um enriquecimento nos estoques de C em profundidade. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi caracterizar as frações químicas da MOS e suas interações com os íons Fe e Al, em solos com horizontes húmicos e hísticos de uma topossequência sob Floresta Ombrófila Mista no sul do Brasil.

### **Materiais e métodos**

A amostragem foi realizada em uma topossequência característica sob Floresta Ombrófila na bacia sedimentar de Curitiba / PR. A coleta das amostras foi realizada por meio de abertura de trincheiras. Os solos amostrados foram classificados como: i) Latossolo Bruno Alumínico rúbrico - LBa (topo e terço superior da encosta); ii) Gleissolo Melânico Ta Distrófico organossólico - GMvd (terço inferior da encosta); iii) Organossolo Háptico Sáprico típico - OXs (terço inferior e planície aluvial).

As substâncias húmicas ( $C_{AH}$ ,  $C_{AF}$  e  $C_{HU}$ ) e substâncias não húmicas ( $C_{\text{água}}$  e  $C_{HCl}$ ) foram extraídas segundo o método da solubilização em meio aquoso e meio ácido/alcalino (Dick et al., 1998). As determinações de Fe e de Al nos extratos de SHs e AF (antes e após a purificação) foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica (Perkin-Elmer 240). O teor de Fe e Al associados aos AH foi obtido pela diferença entre o teor desses elementos no extrato de SHs com o determinado no extrato de AF.

Os resultados obtidos para as réplicas de campo foram submetidos à estatística descritiva de média e de desvio padrão.

### **Resultados e discussões**

Em geral, a proporção do C orgânico total foi expressivamente maior nas frações húmicas da MOS (AF, AH e HU) do que nas frações não húmicas (extrato de água e solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>), com valores médios de 94,7 e 5,3 %, respectivamente.

Considerando-se todos os solos, na fração não húmica a maior proporção de C foi observada no extrato em água (3,4 %), sendo que no extrato de HCl a proporção foi de apenas 1,9% do C orgânico total. Na fração húmica da MOS a proporção de C decresceu na ordem:  $C_{HU}$  (46,1 %) >  $C_{AH}$  (33,1 %) >  $C_{AF}$  (15,5 %). Dentro dessa fração as substâncias húmicas insolúveis (HU) e solúveis em



meio ácido/alcalino (AF + AH) representaram aproximadamente 50 % do C cada uma.

O teor de Fe nas frações químicas da MOS decresceu na ordem:  $Fe_{(SHs)} > Fe_{(HCl)} > Fe_{(água)}$ , com valores médio de 1579, 320 e 58  $mg\ kg^{-1}$ , respectivamente. A mesma tendência foi observada para o Al, que apresentou valores médios de 11088  $mg\ kg^{-1}$  nas SH, 234  $mg\ kg^{-1}$  no extrato de HCl e de 53  $mg\ kg^{-1}$  no extrato em água. Ambos os teores de Fe e Al observados nas frações químicas da MOS desses perfis foram, em geral, superiores aos observados em solos húmicos e hísticos não hidromórficos de altitude no Estado do Rio Grande do Sul (Sarante et al., 2011).

O Fe determinado no extrato de substâncias húmicas está principalmente associado a fração AH. Para o Al foi observado comportamento contrário, sendo que esse íon encontra-se mais associado com a fração AF, mesmo após a purificação do extrato em resina DAX-8. Resultados semelhantes foram observados por Sarante et al. (2011) que verificaram valores da relação molar Al/Fe maior no AF do que no AH, confirmando a maior afinidade do Al pelos ligantes orgânicos dos AF. A maior afinidade do Fe e do Al por essas frações húmicas pode ser devido às diferenças em sua composição química. O Al é considerado um ácido duro e apresenta maior afinidade para interagir com bases duras, tais como grupos carboxílicos que são mais abundantes na estrutura dos AF (Sparks, 1995). Por sua vez, a interação do Fe com os grupamentos da MOS deve-se principalmente às hidroxilas fenólicas e compostos alifáticos, por meio interações de caráter mais hidrofóbico, assim como por meio de grupos carboxílicos periféricos presentes em cadeias alquílicas de maior tamanho.

## Conclusões

As substâncias húmicas solúveis apresentaram os maiores teores de Fe e Al co-extraídos, sendo que seus compartimentos possuem diferentes afinidades pelo Fe e Al, onde o Fe está preferencialmente associado ao AH, ao passo que o Al ao AF.

## Referências

- DICK, D. P. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.
- DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. ed. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.1-67.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M. et al. **Geoderma**, v. 146, n. 3-4, p. 425- 433, 2008.
- SARANTE, G. S. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 35, n. 2, p. 461-472, 2011.
- SPARKS D. Environmental soil chemistry. San Diego: Academic Press; 1995. 407p.



## Estudo da viabilidade do uso de turfas *in natura* e ativada como material adsorvente de Cd

Jacqueline Zanin Lima<sup>1</sup>, Luiz Augusto A. Vaz<sup>2</sup>, Valéria G. S. Rodrigues<sup>3</sup>, Isabela Monici Raimondi<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>) Mestre; jacqueline.zanin.lima@usp.br; (<sup>2</sup>) Consultor da empresa Cronosconsultoria; guto@cronosconsultoria.com.br;

(<sup>3</sup>) Professora Doutora; valguima@usp.br; (<sup>4</sup>) Doutoranda; isabela.monici@gmail.com.

Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo - EESC/USP  
São Carlos - SP

### Resumo

A turfa pode ser utilizada como adsorvente alternativo e de baixo custo, eficiente na retenção de cátions de metais potencialmente tóxicos. Numerosos estudos envolvendo a sorção em turfas originadas em clima temperado já foram realizados. No entanto, os trabalhos com turfas de clima tropical são mais limitados. Com este propósito, este estudo analisou comparativamente uma turfa comercial de origem tropical (coletada na bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu) em condições naturais e após ativação com ácido clorídrico, no tocante a caracterização físico-química e capacidade de retenção de Cd (metal comumente encontrado em minerações de minérios metálicos e que apresenta elevada periculosidade). Para isso foram realizadas análises físico-químicas (pH, ΔpH, potencial de oxirredução e condutividade elétrica), fotomicrografias em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaio de equilíbrio em lote em soluções contaminadas por Cd. De modo geral, as turfas revelaram condições moderadamente ácidas (turfa *in natura*) a altamente ácidas (turfa ativada) e a turfa ativada exibiu indicativos de maior eficiência na imobilização metálica (ΔpH mais negativo e menores partículas), que foram comprovados pelo ensaio de adsorção. Portanto, as turfas estudadas apresentam potencial para serem empregadas como adsorvente em minerações contaminadas.

**Palavras Chave:** Turfa *in natura*; Turfa ativada; Cd; Equilíbrio em lote.

### Introdução

A turfa apresenta origem fóssil e organo-mineral, advinda da decomposição vegetal em áreas alagadiças (Franchi, 2004). As turfeiras estão em todos os continentes, desde zonas tropicais até árticas, do nível do mar até grandes altitudes, mas se destacam as turfas de clima temperado, em termos de volume e estudos (Joosten & Clarke, 2002). No Brasil, são estimadas em 24.000 km<sup>2</sup>, sendo o segundo maior depósito na América do Sul (WER, 2013).

A turfa é constituída por compostos orgânicos, incluindo os ácidos orgânicos (húmicos e fúlvicos) e seus sais, bem como a celulose, a lignina e as proteínas e elementos minerais (Mg, K, Ca, Na, Fe, Si e Al). Esta composição orgânica propicia ótimas propriedades de sorção, associadas à presença de grupos funcionais polares na sua estrutura molecular (aldeídos, cetonas, ácido carboxílico, hidroxílico e fenólico). Devido ao caráter polar da turfa, ela revela



um bom potencial de adsorção de metais e moléculas orgânicas polares (Couillard, 1994), podendo, assim, ser empregada na recuperação de áreas de mineração contaminadas por metais potencialmente tóxicos. De modo geral, a sorção de metais pela turfa propicia a atuação, isolada ou em conjunto, de variados mecanismos, sendo a troca iônica o principal deles (Franchi, 2004).

A turfa, em condições naturais, já revela elevada capacidade de adsorção. Contudo, sua ativação objetiva eliminar cátions que por ventura já estejam ocupando os sítios de adsorção. De acordo com McKay (1996) este processo resulta no aumento da superfície ativa, já que a zona ativada apresenta elevada área superficial, contendo microporos e mesoporos significativos, contribuindo efetivamente para o aumento do potencial adsortivo.

Nessa perspectiva, este estudo objetivou caracterizar (física e quimicamente) uma turfa originada em clima tropical na bacia hidrográfica do rio Mogi Guaçu (Cravinhos-SP) sob condições *in natura* e ativada, bem como comparar a eficiência de adsorção de Cd por estes dois materiais.

### Materiais e métodos

A turfa comercial foi seca em estufa (65°C), quarteada pelo método de pilhas alongadas e uma porção foi ativada (1 g de turfa/10 mL HCl) com lavagem até pH próximo de 4,3, segundo adaptação de Gosset et al. (1986) e Franchi (2004). Com as turfas *in natura* e ativada foram realizadas as análises: pH (H<sub>2</sub>O e KCl) (EMBRAPA, 2011); potencial de oxirredução (Eh); condutividade elétrica (CE); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com *stubs* recobertos com 6 nm de Au; Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); ensaio de equilíbrio em lote, com razão turfa/solução de 1/50, contato de 24 horas e concentração de Cd de 20 a 160 mg L<sup>-1</sup>.

### Resultados e discussões

O pH das turfas revela um valor entre 3 e 6 (IPT, 1979), confirmado neste estudo (5,1 *in natura* e 3,9 ativada) (Tabela 1). Esse caráter ácido típico de substâncias húmicas é relacionado à ionização dos grupos polares COOH e OH. Quanto ao ΔpH (Tabela 1), associado ao balanço de cargas, observa-se um ganho de negatividade para a turfa ativada (-2,3) em relação a turfa *in natura* (-1,0). Assim, este é um indicativo de que as cargas negativas em superfície são superiores às positivas, em ambas as turfas, mas na turfa ativada essa diferença é mais acentuada, possibilitando maior retenção de cátions.

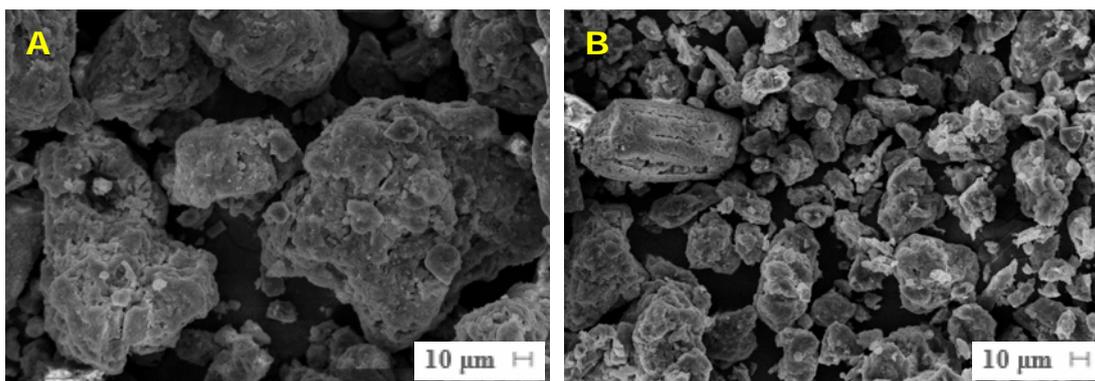
**Tabela 1** - Análise comparativa dos parâmetros físico-químicos

Parâmetro	Turfa <i>in natura</i>	Turfa ativada
pH H <sub>2</sub> O	5,1	3,9
ΔpH (pH KCl menos pH H <sub>2</sub> O)	- 1,0	-2,3
Eh (mV)	+ 432	+ 290
CE (μS cm <sup>-1</sup> )	448	154,6



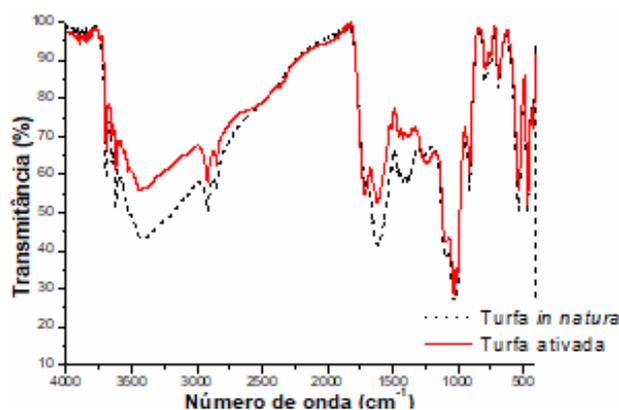
A Figura 1 exibe fotomicrografias da turfa. É possível perceber que com a ativação houve uma diminuição considerável do tamanho das partículas, possivelmente aumentando a superfície específica e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção.

**Figura 1** - Fotomicrografias em MEV da turfa *in natura* (A) e da turfa ativada (B)



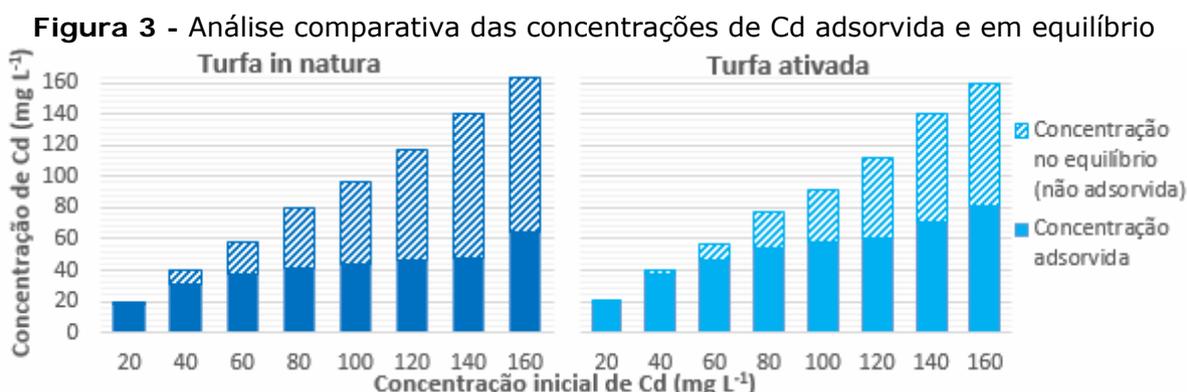
A Figura 2 apresenta os espectros de infravermelho, com alguns picos característicos de substâncias húmicas. A banda característica próxima de  $3400\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de O-H de grupamentos fenólicos. Nos comprimentos de onda de  $2930$  e de  $2840\text{ cm}^{-1}$  aparecem outras bandas, possivelmente associadas, respectivamente, ao estiramento de C-H assimétrico e simétrico. Ocorre ainda outra banda intensa na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  possivelmente relacionada ao estiramento C=C do anel aromático ou ao estiramento de COO- assimétrico. Para ambas as turfás, o pico próximo a  $1380\text{ cm}^{-1}$ , deve estar relacionado provavelmente ao estiramento de COO- simétrico e/ou ao dobramento de C-H de alifáticos. Por fim a banda na região de  $1040\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento de ligações C-C de grupos alifáticos (Swift, 1996). As alterações em relação à magnitude dos espectros não podem ser comparadas diretamente, mas indicam modificações na turfa advindas do processo de ativação.

**Figura 2** - Espectros de infravermelho das turfás *in natura* e ativada





A Figura 3 mostra a remoção de Cd pelas turfas. Com a ativação as porcentagens de Cd adsorvido aumentaram de 7 a 18%, dependendo da concentração inicial. De modo geral, a capacidade máxima de adsorção de Cd foi de 2,9 mg g<sup>-1</sup> para a turfa *in natura* e 3,9 mg g<sup>-1</sup> para a turfa ativada.



## Conclusões

Os resultados permitem concluir que as turfas estudadas (*in natura* e ativada) apresentam características favoráveis a retenção metálica ( $\Delta$ pH negativo e condições oxidantes), confirmadas pelo ensaio de adsorção de Cd.

Em função dos objetivos de utilização da turfa como material adsorvente pode ser interessante o pré-tratamento com a ativação do material, potencializando sua capacidade de adsorção.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pela Bolsa de Mestrado (nº processo: 2015/02529-4).

## Referências

- COUILLARD, D. **Water Research**, v.28, n.6, p.1261-1274, 1994.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa. 2011. 230p.
- FRANCHI, J. G. A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados. Tese de Doutorado. USP, 2004. 198p.
- GOSSET, T. et al. **Water Research**, v.20, n.1, p.21-26, 1986.
- IPT. Relatório 12.761. São Paulo: IPT, 1979.
- JOOSTEN, H.; CLARKE, D. Wise Use of Mires and Peatlands. Finland: International Mire Conservation and International Peat Society, 2002. 304p.
- MCKAY, G. **Dev Chem Eng Min Process**, v.4., p.127-155, 1996.
- SWIFT, R. S. Organic Matter Characterization. In: BARTELS, J. M.; BIGHAM, J. M. Methods of Soil Analysis. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p.1011-1068.
- WORLD ENERGY RESOURCES - WER **World Energy Resources**. 2013. Disponível em: <<https://www.worldenergy.org>> Acesso em: 03 mar. 2016.



## Corrosão do zinco de peças galvanizadas em solos contendo ácidos húmicos

Jorge L. Matos<sup>1</sup>, Sílvia P. V. Guerrero<sup>2</sup>, Deborah P. Dick<sup>3</sup>, Luís F. P. Dick<sup>4</sup>

<sup>(1)</sup> Doutorando em Engenharia-Ciência e Tecnologia dos Materiais-PPGE3M; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; Jorge\_matos@outlook.com; <sup>(2)</sup> Graduanda em Engenharia Metalúrgica-Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; silvia\_9279@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professora Titular do Departamento de Físico-Química; Instituto de Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; dpdick@iq.ufrgs.br; <sup>(4)</sup> Professor Associado do Departamento de Metalurgia-Escola de Engenharia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; lfdick@ufrgs.br.

### Resumo

Para se avaliar o desempenho de revestimentos a base de Zn, é importante que o seu consumo por reações não associadas à proteção galvânica permaneça tão baixo quanto possível, resultando em uma vida mais longa para o revestimento. Nesse sentido, é importante o conhecimento da taxa de corrosão do Zn não associada ao par galvânico Zn-Fe para prever durabilidade do revestimento. Para simular a corrosão de aços galvanizados em solos orgânicos (solos turfosos) e em águas naturais, o presente estudo avalia a corrosão de revestimentos a base de Zn e de Zn puro, em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl com adições de 2,0 g L<sup>-1</sup> de AH (ácido húmico). Os testes de corrosão demonstraram que pequenas adições de AH são capazes de inibir a corrosão do Zn, com eficiência de inibição superior a 90 %, determinada a partir da taxa de perda de massa em tempos longos. A comparação entre o teste de perda de massa e a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) sugeriu que o AH muda de promotor de corrosão para inibidor após exposições com mais de 48 h. Pela extrapolação para t=0 no teste de perda de massa é possível concluir que as taxas iniciais de corrosão são maiores nos cloretos e que a corrosão localizada se transforma em uma corrosão uniforme na superfície do Zn. O efeito do AH não é completamente claro, no entanto, parece evitar o crescimento lateral de pites nucleados.

**Palavras Chave:** corrosão, ácidos húmicos, substâncias húmicas, inibidor de corrosão.

### Introdução

Os oleodutos e outras estruturas de aço enterradas são geralmente galvanizados a quente (HD-Zn, *hot-dip galvanizing-Zn*) para proteção contra a corrosão do solo. Nos solos, os constituintes inorgânicos mais agressivos para os aços carbono são, certamente, os cloretos, que estão presentes em concentrações variáveis dependendo do tipo de solo. No caso dos aços carbono, os cloretos causam corrosão uniforme (Kaesche, 2003), enquanto os revestimentos à base de Zn e Zn puro sofrem ataque localizado que se espalha lateralmente (Bastos; Simões & Ferreira, 2003). Portanto, a proteção do ânodo de sacrifício promovida por revestimentos à base de Zn começa como ataque



localizado que evolui para o ataque uniforme da superfície (Ioannis *et al.*, 2016).

É comum, a passagem de oleodutos e estruturas metálicas, por solos pantanosos e turfosos junto a águas naturais com presença de matéria orgânica (MO). No entanto, a contribuição da matéria orgânica para a corrosividade do solo é geralmente desconsiderada. As interações de metal-cátion com a MO são estudadas em ciências agrícolas devido à sua ação de reservatório de nutrientes, onde a liberação lenta desses elementos por MO insolúvel é desejada (Giovanella *et al.*, 2010). Para a corrosão do solo, entretanto, podemos esperar que a MO solúvel em água seja mais importante por afetar o processo eletrolítico.

Em trabalho anterior foi estudada a corrosão de aços para dutovias da classe API em meios contendo ácidos húmicos e ácidos fúlvicos com comprovada intensificação do ataque corrosivo, principalmente ligado a inclusões (Dick & Rodrigues, 2006). Neste deseja-se estudar e identificar os mecanismos da corrosão dos aços galvanizados, soldados ou não, sujeitos a águas e solos contendo ácidos húmicos.

### **Materiais e métodos**

Os estudos de corrosão, a partir da imersão das amostras de zinco puro em soluções de NaCl e HA, foram realizados em Zn especial de alto grau de pureza (99,99 Zn, 0,005 Pb, 0,003 Cd, 0,003 Fe, 0,002 Cu, 0,001 Sn % em peso) fornecido em barras. As amostras foram cortadas nas dimensões  $\approx 1,0 \times 0,7 \times 0,15$  cm para perda de massa ( $\Delta M/A$ ), enquanto que para espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram preparadas amostras maiores com uma janela exposta de  $2,19 \text{ cm}^2$ . Estas amostras foram preparadas com lixas de carvão de silício com granulometrias 400, 800, 1200, 2400 e 4000, polidas com pasta de diamante de  $1 \mu\text{m}$ , limpas por ultra-som com água deionizada, etanol e finalmente acetona. Os testes de perda de massa foram realizados de acordo com Ju & Li (2007) e a norma ASTM G1-03 (2011).

O ácido húmico foi adquirido da Aldrich como um sal de sódio de ácido húmico (grau técnico, intervalo de pesos moleculares de 2.000 a 500.000) e adicionado ao eletrólito suporte de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl em concentrações de até  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ .

### **Resultados e discussões**

Nas amostras de Zn puro imersas em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl puro, observou-se uma taxa de perda de massa constante de  $\partial(M/A)/\partial t_{\infty} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  para o intervalo de tempo entre 49 e 362 horas. Assim, um processo de dissolução inicialmente mais rápido ocorre antes do início de uma taxa constante com um valor médio de pelo menos  $\partial(M/A)/\partial t_0 \geq 1,0 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ,



que é em torno de duas vezes de magnitude mais rápido do que após 49 h, conforme pode ser observado no gráfico da figura 1.

Nas amostras de Zn puro imersas em 0,1 de mol L<sup>-1</sup> de NaCl com adição de 2,0 g L<sup>-1</sup> de AH, a dissolução de Zn também segue uma lei de tempo aproximadamente linear após ≈49 h com uma taxa de  $\partial(\Delta M/A)/\partial t_{\infty}$ , HA=1,1x10<sup>-6</sup> g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. A redução de cerca de uma ordem de grandeza na taxa de dissolução devido à adição de HA, pode ser observada graficamente, por uma redução na interceptação do eixo de massa para 2,4x10<sup>-4</sup> g cm<sup>-2</sup>, indicando que o valor médio da taxa de dissolução inicial rápida nas primeiras 49 h ( $\partial(\Delta M/A)/\partial t_0$ , HA ≥ 6,1x10<sup>-6</sup> g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) também é inibido. As perdas de massa medidas em soluções preparadas com NaCl puro e NaCl com adição de HA são apresentadas no gráfico da figura 1.

Os testes de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), para longos períodos de tempos, executados em 120, 168, 240 e 336 horas sugeriram a formação de um filme protetor após a adição do AH, verificado pelo aparecimento de um segundo arco capacitivo e um aumento significativo na resistência de polarização de acordo com os diagramas de Nyquist apresentados na figura 2.

Figura 1. Gráfico da perda de massa para o Zn puro em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl puro e 2,0 g L<sup>-1</sup> de AH em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, com tempos de imersão variando de 49 a 362 h.

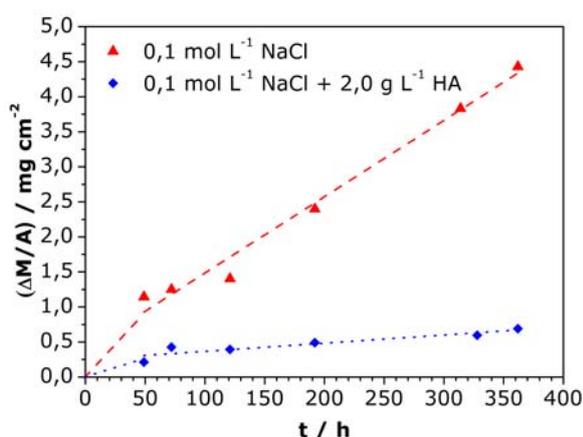
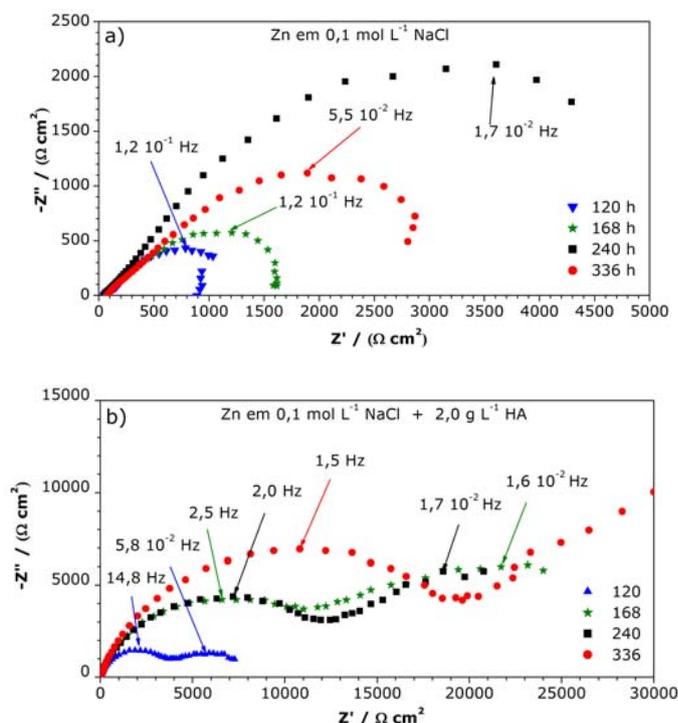


Figura 2. Curvas de EIS - Diagramas de Nyquist para o Zn puro em: a) 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl puro e b) 2,0 g L<sup>-1</sup> de AH em 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl, com tempos de imersão variando de 120 a 336 h.





## Conclusões

O AH pode formar um filme protetor, como pode ser observado na curva de impedância eletroquímica nos diagramas de Nyquist, pelo surgimento de um segundo arco capacitivo e um aumento significativo da resistência de polarização.

Adições de AH são capazes de inibir a corrosão do Zn, evitando o crescimento lateral de pites nucleados.

A presença de cloretos no eletrólito evidenciou sua ação corrosiva sobre o Zn, promovendo a ruptura da camada passiva levando a corrosão inicial por pite com crescimento lateral subsequente.

## Agradecimentos

Ao IFRS, PPGE3M, Propeq-UFRGS e Eletrocorr.

## Referências

- ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2011.
- BASTOS, A.C.; SIMÕES, A.M.; FERREIRA, M.G. Corrosion of Electrogalvanized Steel in 0.1M NaCl Studied by SVET. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 371-387, 2003.
- DICK, L.F.P.; RODRIGUES, L.M. Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel. **Corrosion**, v. 62, n. 1, p. 35-43, 2006.
- GIOVANELA, M.; CRESPO, J.S., ANTUNES, M.; ADAMETTI, D.S.; FERNANDES, A.N., et al.. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, n. 1-3, p. 11-119, 2010.
- IOANNIS, K.A.; STEFAN, S.G.; MATEI, A. A.; HRISTU, R., KARANTONIS, A; COSTAS, A. C. A comparative study of corrosion inhibitors on hot-dip galvanized steel, **Corrosion Science**, v. 112, p. 289-307, 2016.
- JU, H.; LI, Y. Nicotinic acid as a nontoxic corrosion inhibitor for hot dipped Zn and Zn-Al alloy coatings on steels in diluted hydrochloric acid. **Corrosion Science**, v. 49, p. 4185-4201, 2007.
- KAESCHE, H. Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems. Erlangen: Springer, 2003, 594p.
- LI, J.; XUHUI, M.; JIANFEI, Y.; FUXING, G. Effect of humic acid on the corrosion behavior of carbon steel in natural freshwaters. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 55, n. 4, p. 204-207, 2014.
- WANG, S; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M.O. Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p.353-358, 2008.



## Utilização de matéria orgânica natural na síntese de materiais híbridos magnéticos para remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

**Rhayza Victoria Matos Oliveira<sup>1</sup>, Luciane Pimenta Cruz Romão<sup>2</sup>, Grazielle da Costa Cunha<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante de Iniciação Tecnológica; Universidade Federal de Sergipe; São Cristóvão, Sergipe; rhayza\_7@hotmail.com; <sup>(2)</sup> Professora Pesquisadora; Universidade Federal de Sergipe; São Cristóvão, Sergipe; lucianeromao@uol.com.br ; <sup>(3)</sup> Estudante de Pós-Doutorado; Universidade Federal de Sergipe; São Cristóvão, Sergipe; grazy.ufs@gmail.com

### Resumo

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos altamente tóxicos. Uma alternativa para remediação dos HPA é a utilização de adsorventes híbridos orgânico-inorgânicos magnéticos, que facilitam a remoção do adsorvente do meio aquoso. O presente trabalho propõe uma nova rota de síntese para a produção de duas matrizes híbridas magnéticas, usando diferentes precursores para obter a fase inorgânica, e para a fase orgânica, matéria orgânica natural (MON), em substituição aos compostos orgânicos tradicionalmente usados na síntese desses materiais. As técnicas de DRX e FTIR confirmaram a eficiência da síntese na obtenção dos híbridos. A análise de BET revelou que os materiais apresentaram elevada área superficial (108,2 a 357,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Os ensaios de adsorção dos HPA foram realizados usando uma solução composta de Benzo(a)Antraceno (BaA), Benzo(b)Fluoranteno (BbF), Benzo(k)Fluoranteno (BkF), Benzo(a)Pireno (BaP) e Dibenzo(a,h)Antraceno (DahA), e demonstraram que a amostra FaSt (precursor inorgânico sulfato férrico) apresentou maior eficiência comparada a FaCt (precursor inorgânico cloreto férrico), com taxa de remoção na faixa de 90,3 a 95,6% com um tempo de equilíbrio de 30 min. Os testes foram conduzidos com amostras reais (água do mar) e água produzida e as porcentagens de remoção foram elevadas (86,5 a 96,3%), evidenciando o potencial tecnológico e ambiental da matriz FaSt na adsorção de HPA, e a possibilidade de sua aplicação no setor produtivo.

**Palavras Chave:** matéria orgânica natural, híbridos magnéticos, remediação ambiental, HPA.

### Introdução

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos orgânicos que ganharam atenção nos últimos anos por serem emitidos de diversas fontes, e apresentarem toxicidade elevada. A fim de mitigá-los, a adsorção utilizando materiais híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades magnéticas tem se mostrado um mecanismo viável, em contraste as técnicas físicas e/ou químicas convencionais, que apresentam limitações, principalmente de separação sólido-liquido. Dentre as fases inorgânicas utilizadas destaca-se a ferrita de cobalto, entretanto, na síntese geralmente são utilizados solventes tóxicos. Por outro



lado, o uso de água com alto teor de matéria orgânica natural (MON) é uma alternativa para compor a fase orgânica, que além de não gerar uma nova fonte poluente, possui grupos estruturais que podem contribuir no processo adsorptivo (Cruz, et al., 2017).

Assim, o nosso projeto tem como objetivo sintetizar diferentes matrizes híbridas magnéticas, usando diferentes precursores, para obter a fase inorgânica. Neste trabalho preparou-se ferrita de cobalto a partir de sulfato e cloreto férrico, e água com elevado teor de MON para compor a fase orgânica, e avaliar o potencial dessas matrizes na remediação de HPA, corroborando assim com as causas ambientais, e evitando riscos para a sociedade.

### **Materiais e métodos**

A síntese do híbrido foi realizada dissolvendo 5,95 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 13,51 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 200 mL de água com alto teor de MON ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ). O meio foi basificado e homogeneizado por agitação mecânica durante 30 minutos. O gel formado foi aquecido a  $100^\circ\text{C}$ , e nomeado FaSt. O mesmo procedimento foi utilizado na síntese do segundo híbrido (FaCt), porém utilizando  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em substituição ao sulfato férrico.

A partir de padrões certificados de BaA, BbF, BkF, BaP e DahA, foi preparada a solução estoque na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , solução trabalho a  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ , e soluções para construção da curva de calibração. Em todos os ensaios de adsorção foram realizados utilizando 20 mg do adsorvente e 10,0 mL da solução de HPA a  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $25 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Durante tempos pré-estabelecidos, o adsorvente foi removido do meio aquoso pela ação de um ímã de neodímio.

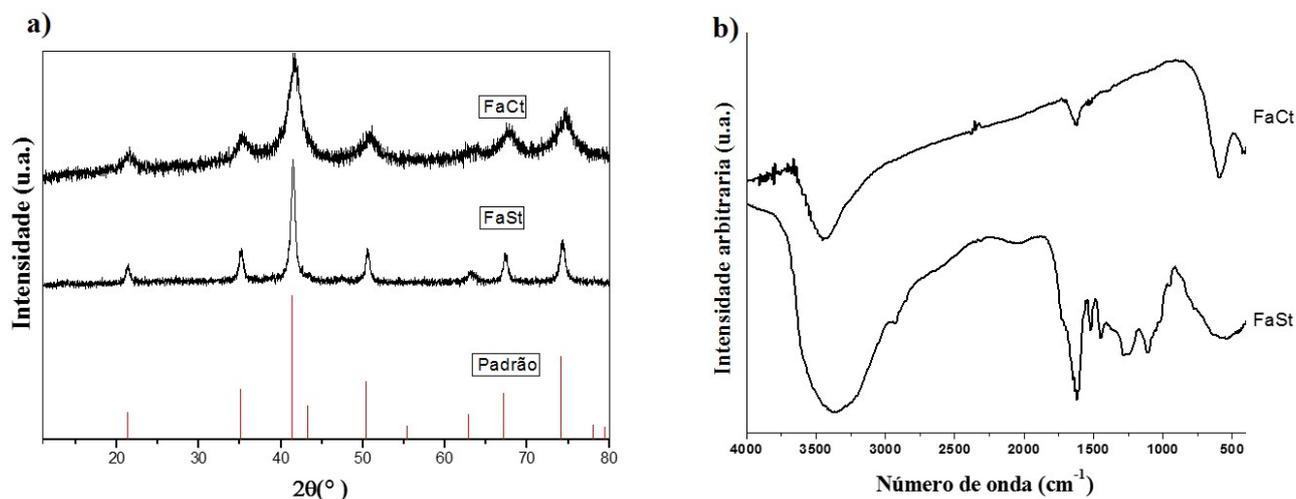
As análises da concentração dos HPA, após a adsorção, foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), acoplado a detector de fluorescência, utilizando 20  $\mu\text{L}$  da amostra em cada injeção, a fase móvel foi constituída por água e acetonitrila com fluxo de  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$  e tempo total de corrida de 25 min.

### **Resultados e discussões**

Os difratogramas dos híbridos, *Figura 1a*, evidenciaram a obtenção da ferrita de cobalto, e o espectro de infravermelho, *Figura 1b*, demonstra em ambos, bandas na região de  $3430 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento de hidroxilas O-H, indicando a presença de água, alcoóis, fenóis e/ou ácidos carboxílicos, outra em  $1626 \text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento de ligações C=C, associada aos grupos carboxilatos provenientes da MON, a qual foi usada como precursor orgânico para a síntese do híbrido (Tan, 2014); e em  $596 \text{ cm}^{-1}$ , banda atribuída ao estiramento da ligação Fe-O da ferrita de cobalto (Culita et al., 2015), confirmando a formação do híbrido.



**Figura 1:** a) Difratoograma dos híbridos FaCt e FaSt em comparativo com o padrão; b) Espectro de Infravermelho dos híbridos FaCt e FaSt.



Os dois híbridos apresentaram área superficial elevada, de 108,2 para FaSt e 357,0  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para FaCt. Ensaio de remediação (60 min a 150 rpm) demonstraram que FaSt apresentou capacidade adsorptiva superior a FaCt, o que segundo Okoli et al. (2015), deve-se as interações  $\pi$ - $\pi$ , entre as ligações duplas presentes na estrutura do híbrido FaSt, como evidenciado no FTIR ( $1250 \text{ cm}^{-1}$  e  $1122 \text{ cm}^{-1}$ ), e ausente na FaCt.

Os ensaios posteriores foram realizados com FaSt. Testes para avaliar diferentes tipos de agitação (60 min) demonstraram que a utilização do ultrassom (remoção de 84,9 a 97,6% dos HPA) apresentou resultados similares à agitação orbital (300 rpm) (83,9 a 97,6%), resultado de grande importância, devido a última ser uma alternativa mais fácil a ser implantada no setor industrial. O estudo cinético indicou que em apenas 20 minutos houve uma remoção de 90,3 a 95,6% dos HPA, sendo o equilíbrio atingido em 30 min., muito menor que o encontrado em outros trabalhos (De Jesus et al., 2017), que utilizaram biomassas e biocarvões, alcançado o equilíbrio em 180 min.

Os valores de remoção foram maiores na ordem do aumento de massa molar (BaA<BbF<BaP<BkF<DahA), o que possivelmente está associado ao efeito hidrofóbico das moléculas de HPA em solução. Ainda, o aumento nas capacidades adsorptivas ( $q$ ) por quantidade de massa, foram proporcionais ao aumento da concentração, segundo De Jesus, et al. esse efeito está associado a grande quantidade de moléculas no meio que favorece a adsorção cooperativa.

Testes com a água do mar e água produzida geraram resultados superiores no tempo de equilíbrio, com taxa de remoção de 86,9 a 96,2% e 86,5 a 96,3%, respectivamente. Esse efeito é causado pelo alto teor de sais presentes na amostra, que aumentam a força iônica do meio, promovendo uma transferência mais efetiva dos HPA da solução para a superfície do adsorvente (efeito *salting-*



out), similar ao resultado reportado por De Jesus et al., 2017, e demonstrando características promissoras para aplicação do híbrido como adsorvente em tratamento de efluentes reais.

### Conclusões

As técnicas de caracterização, DRX e FTIR, evidenciaram eficiência da síntese na obtenção dos híbridos, demonstrando a eficácia da utilização de água com alto teor de matéria orgânica em substituição aos solventes orgânicos tradicionalmente usados na rota sol gel.

Os ensaios de adsorção, demonstraram que o FaSt apresentou maior capacidade adsorptiva, com taxa de remoção de 87,0 a 96,2 % em amostras reais e com tempo de equilíbrio de apenas 30 min.

Assim, os dados demonstram o grande potencial tecnológico do material, além de sua possível aplicação em escala industrial.

### Agradecimentos

As agências de fomento, CNPq e INCT/DATREM.

### Referências

- CRUZ, D. R. S.; SANTOS, B. T. J.; CUNHA, G. C.; ROMÃO, L. P. C. Green synthesis of magnetite hybrid adsorbent (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 76-85, 2017.
- CULITA, D.C.; SIMONESCU, C.M.; DRAGNE, M.; STANICA, N.; MUNTEANU, C.; PREDĂ, S.; OPREA, O. Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for Pb(II) ions. **Ceramics International**, v. 41, p. 13553-13560, 2015.
- DE JESUS, J. H. F.; CUNHA, G. C.; CARDOSO, E. M. C.; MANGRICH, A. S.; ROMÃO, L. P. C. Evaluation of waste biomasses and their biochars for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 186-195, 2017.
- OKOLI, C. P., ADEWUYI, G. O., ZHANG, Q., ZHU, G., WANG, C., GUO, Q. Aqueous scavenging of polycyclic aromatic hydrocarbons using epichlorohydrin, 1,6-hexamethylene diisocyanate and 4,4-methylene diphenyl diisocyanate modified starch: Pollution remediation approach. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015 (in press: doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.004).
- TAN, K. H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. 495p.



## Caracterização e adsorção em turfa para uso na disposição de resíduos de mineração

Isabela Monici Raimondi<sup>1</sup>, Jacqueline Zanin Lima<sup>2</sup>, Eny Maria Vieira<sup>3</sup>, Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues<sup>4</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante de doutorado; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, São Paulo; isabela.monici@gmail.com; <sup>(2)</sup> Estudante de doutorado; Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, São Paulo; jacqueline.zanin.lima@usp.br; <sup>(3)</sup> Professora Doutora; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, São Paulo; eny@iqsc.usp.br; <sup>(4)</sup> Professora Doutora; Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, São Paulo; valguima@usp.br

### Resumo

Materiais orgânicos constituem-se uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas, principalmente quando se trata da problemática contaminação por disposição inadequada de resíduos de mineração. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar turfa e avaliar sua adsorção de cátions metálicos (Pb, Zn e Cd), comparando seu desempenho com outro material orgânico (composto). Para isso, amostras de turfa das margens do rio Mogi-Guaçu foram analisadas através de ensaios de pH, ponto de efeito salino nulo (PESN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho e ensaio de equilíbrio em lote. O material apresentou características favoráveis à retenção metálica, além de remoção satisfatória de Pb (93,6%). Porém, em relação ao Zn e ao Cd, o composto se destacou, com remoção de 63,9% e 89,8%, respectivamente. Os resultados apontaram que a turfa possui potencial para ser utilizado como material adsortivo em barreiras de adsorção de áreas contaminadas.

**Palavras Chave:** turfa, contaminação por metais, ensaios de equilíbrio em lote, composto orgânico.

### Introdução

A contaminação por metais provenientes de mineração tem sido relatada como um grande risco à saúde humana e ao ecossistema, sendo a disposição inadequada de resíduos dessa atividade uma das questões problemáticas e muitas vezes não resolvida (Koivula et al., 2009).

As barreiras selantes, que são camadas de proteção de fundo em aterros, possuem a finalidade de evitar a contaminação do solo e de água subsuperficial, assim como barreiras reativas permeáveis (BRPs), são efetivos métodos *in situ* para se tratar água subterrânea contaminada (Koivula et al., 2009; Freidman et al., 2017). Sendo constante a busca por materiais de baixo custo, como turfa, algas, compostos entre outros (Lourie & Gjengedal, 2011).

A turfa é um material formado por matéria vegetal que é inibida de decompor completamente devido a condições ácidas e anaeróbias. Sendo que



os grupos funcionais presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos são responsáveis por mecanismos de sorção metálica como a troca iônica com íons tais como  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ; complexação do metal com ligantes; complexos de esfera interna e externa; e quimiossorção (Lourie & Gjengedal, 2011).

Dessa maneira, a turfa pode ser uma alternativa econômica e viável de material adsorvente de metais potencialmente tóxicos em construções de barreiras reativas e selantes em locais de disposição de resíduos de mineração. Nesse contexto, o presente trabalho teve por objetivo caracterizar a turfa proveniente das margens do rio Mogi-Guaçu, visando sua utilização como adsorvente de cátions metálicos, além de comparar sua eficiência de adsorção com outro material orgânico, um composto orgânico proveniente da compostagem de resíduos de restaurante universitário.

### Materiais e métodos

As amostras de turfa foram coletadas nas margens do rio Mogi-Guaçu no Km 40 da rodovia SP-255, no município de Luís Antônio-SP. A caracterização das amostras envolveu a determinação do teor de carbono orgânico pelo método volumétrico do dicromato de potássio; o pH segundo EMBRAPA (2011); o ponto de efeito salino nulo (PESN), por titulação potenciométrica utilizando KCl como eletrólito suporte. Micrografias do MEV obtidas por equipamento ZEISS LEO 440 e ensaio de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para se verificar uma prévia da eficiência de remoção de cátions metálicos (Pb, Zn e Cd), efetuou-se o ensaio de adsorção de equilíbrio em lote, considerando apenas uma concentração inicial ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ) de cada metal em solução separadamente.

### Resultados e discussões

A turfa proveniente das margens do rio Mogi-Guaçu apresentou pH de  $5,9 \pm 0,1$  (Tabela 1) sendo classificada como de baixa acidez segundo Kiehl (1985). O pH maior que o valor de PESN (3,1; Tabela 1) indica que a carga superficial líquida do material é negativa (hidroxilas dos grupos fenólicos e carboxílicos sofreram desprotonação) e, portanto, possui capacidade de reter cátions do meio.

A porcentagem de carbono orgânico obtida foi relativamente baixa quando comparada a outras turfás (Kiehl, 1985).

**Tabela 1 - Caracterização da turfa do rio Mogi-Guaçu**

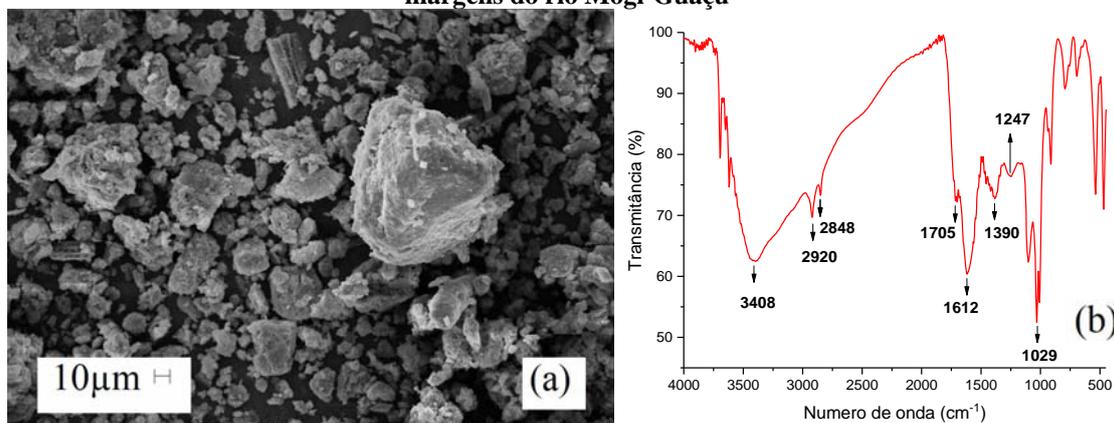
Parâmetro	Turfa rio Mogi-Guaçu
Carbono orgânico	23,32 %
pH	$5,9 \pm 0,1$
PESN	3,1



Nas análises de MEV (Figura 1a) pode-se notar a heterogeneidade granulométrica dos constituintes, além da estrutura com superfície esfoliada (aparentemente porosa). Essa estrutura é esperada para este tipo de material e vem a favorecer o processo de adsorção (Franchi, 2004).

O espectro de infravermelho da turfa (Figura 1b), como esperado, apresentou alguns picos característicos de substâncias húmicas e fúlvicas (Sanches et al., 2007). Podendo-se observar uma banda larga em torno de  $3408\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente atribuída a uma superposição de bandas relacionadas ao estiramento de O-H de grupamentos carboxílicos, fenólicos, álcoois e da água ligada. As duas bandas na faixa entre  $2930\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos de CH dos grupos alifáticos. Assim como a presença de uma banda intensa na região de  $1612\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente associada ao estiramento C=C aromáticos ou também ao estiramento  $\text{-COO}^-$  assimétrico. Em  $1705\text{ cm}^{-1}$  verificou-se também uma banda que pode estar relacionada ao estiramento C=O do grupo COOH. As bandas na região de  $1390$  e  $1029\text{ cm}^{-1}$  são referentes a estiramentos de  $\text{-COO}^-$  simétrico e ao estiramento C-C de grupos alifáticos, respectivamente (Sanches et al., 2007). A presença de grupos oxigenados na turfa significa que o material pode ter grande poder de complexação ou quelação e consecutivamente poder de retenção de cátions metálicos.

Figura 1 – (a) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); (b) Espectro de infravermelho para a turfa das margens do rio Mogi-Guaçu



Em relação à eficiência de remoção de cátions metálicos em solução, verificou-se que a turfa proveniente das margens do rio Mogi-Guaçu obteve remoção satisfatória para o Pb (93,6%), porém valores menores para as demais espécies metálicas (39,8% para o Zn e 23,6% para o Cd). A afinidade da turfa pelo Pb tem sido reportada frequentemente na literatura, em contrapartida da afinidade reduzida ao Zn (Franchi, 2004). Ao se avaliar também a adsorção nas mesmas condições utilizando um composto proveniente da compostagem de resíduos orgânicos de um restaurante universitário, o composto mostrou-se



mais eficiente principalmente quando se trata da retenção de Zn e Cd (94,7% para o Pb, 89,8% para o Cd e 63,9% para o Zn).

### Conclusões

Os resultados indicam que a turfa coletada nas margens do rio Mogi-Guaçu tem potencial de utilização como material adsorvente de baixo custo, principalmente em relação ao Pb, quando se trata de barreiras de adsorção em áreas contaminadas.

O material apresenta características e eficiência satisfatórias de remoção de chumbo, apesar da baixa porcentagem de carbono orgânico. Entretanto exibe taxas menores de remoção de Zn e Cd, fato que não ocorre para o outro material orgânico - o composto.

### Referências

- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2ª edição revista. Brasília: Embrapa, 2011. 230p.
- FRANCHI, J. G. A. 2004. Utilização de Turfa como Adsorvente de Metais Pesados. O Exemplo da Contaminação da Bacia do Rio Ribeira de Iguape por Chumbo e Metais Associados. Tese de Doutorado. São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 198p.
- FREIDMAN, B. L.; TERRY, D.; WILKINS, D.; SPEDDING, T.; GRAS, S. L.; SNAPE, I.; STEVENS, G. W.; MUMFORD, K. A. Permeable bio-reactive barriers to address petroleum hydrocarbon contamination at subantartic Macquarie Island. **Chemosphere**, vol. 174, p. 408-420, 2017.
- KIEHL, E. J. Fertilizantes Orgânicos. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres, 1985. 492p.
- KOIVULA, M.; KUJALA, K.; RÖNKKÖMÄKI, H.; MAURI MÄKELÄ, M. Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 164, n.1, p. 345–352, 2009.
- LOURIE, E.; GJENGEDAL, E. Metal sorption by peat and algae treated peat: Kinetics and factors affecting the process. **Chemosphere**, v. 85, n.5, p.759-764, 2011.
- SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v. 32, n. 1, 2007.
- SILVA, M. L. N.; CURI, N.; MARQUES, J.J. G. S. M.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 31, n. 9, p. 663-671, 1996.



## Estudos de adsorção do corante azul de metileno no hidrocarvão das cascas de café

Amanda Ronix<sup>1</sup>, Osvaldo Pezoti<sup>1</sup>, Lucas Spessato<sup>1</sup>, Isis P. A. F. Souza<sup>1</sup>, Karen C. Bedin<sup>1</sup>, Taís L. Silva<sup>2</sup>, André L. Cazetta<sup>1</sup>, Vitor de Cinque Almeida<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante; Universidade Estadual de Maringá; Maringá, Paraná; amandaronix@hotmail.com

<sup>(2)</sup> Professora; Universidade Tecnológica Federal do Paraná; Apucarana, Paraná; taissilva@utfpr.edu.br

<sup>(3)</sup> Professor; Universidade Estadual de Maringá; Maringá, Paraná; vcalmeida@uem.br

### Resumo

Hidrocarvões são materiais carbonáceos obtidos através do processo de carbonização hidrotermal, esse processo de carbonização vem se destacando por se tratar de um método ambientalmente vantajoso. O objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial do hidrocarvão obtido da casca de café em estudos de adsorção do corante azul de metileno (AM). O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, o qual apresentou valores máximos de capacidade de adsorção de aproximadamente 35 mg g<sup>-1</sup>.

**Palavras Chave:** hidrocarvão; adsorção; azul de metileno; corantes.

### Introdução

Os materiais obtidos a partir de biomassas submetidas ao processo de carbonização hidrotermal são denominados de hidrocarvões (HC) (Sevilla & Fuertes, 2009). Neste processo, biomassas e derivados de biomassas, tais como; sacarídeos (glucose, sacarose etc.) são submetidos a um sistema de pressão contendo água em temperaturas na faixa de 150 °C-350 °C (Titirici et al., 2008; Sevilla & Fuertes, 2009) resultando em materiais com propriedades adsorptivas.

Os corantes industriais são amplamente utilizados em indústrias farmacêuticas, de papel, têxtil e de alimentos. Na indústria têxtil, por exemplo, durante o processo de tingimento 10-30% dos corantes têxteis não se fixam a fibra e tem sido descartados como efluentes (Al-degs et al., 2008 e Horvat et al., 2012).

Nesse sentido o presente trabalho tem como objetivo a aplicação do hidrocarvão obtido das cascas de café na adsorção do corante azul de metileno a partir de solução aquosa.

### Materiais e métodos

As cascas de café tipo *Coffea arabica L.* foram lavadas, secas, moídas e armazenadas. Na preparação dos hidrocarvões, 8,000 g do precursor foram misturados com 27,2 mL de água destilada dentro do recipiente de Teflon<sup>®</sup>, o qual foi inserido no reator de aço. O reator foi submetido a aquecimento de 210 °C por 243 min, usando um forno mufla. Após o resfriamento da mini



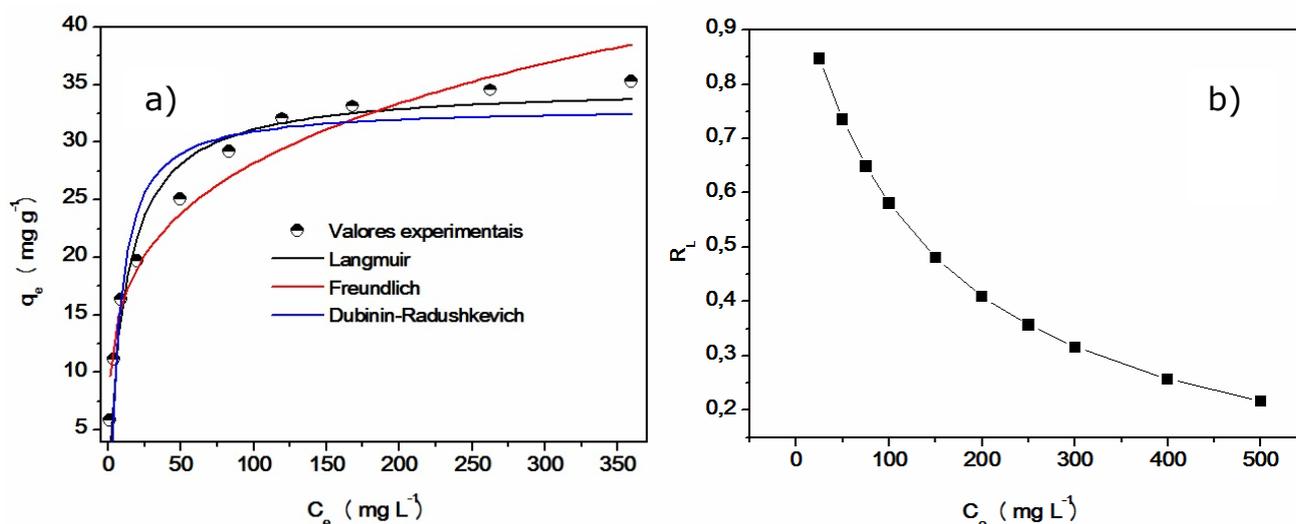
autoclave, em condições ambientes, o material obtido foi lavado com água destilada e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

Os estudos isotérmicos foram realizados em triplicata para alíquotas de 25,0 mL de solução de AM nas concentrações entre 25 a 500 mg L<sup>-1</sup>, as quais foram colocadas em contato com quantidades de 0,125 g do HC em tubos de polietileno. Os tubos foram submetidos à agitação mecânica por 240 min. Após cada tempo de agitação, as soluções foram centrifugadas e alíquotas foram retiradas para investigação das concentrações remanescentes do AM. Os modelos isotérmicos foram ajustados aos dados experimentais de adsorção do corante AM no HC utilizando o software Origin 6.1<sup>®</sup>.

### Resultados e discussão

Os modelos isotérmicos (Figura 1) têm sido utilizados para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos em sólidos a temperaturas constantes. A partir da isoterma de adsorção, é possível entender como o adsorvente irá adsorver o adsorbato, e se a purificação da solução poderá ser alcançada, bem como a estimativa da capacidade máxima de adsorção e viabilidade econômica. (Ronix et al., 2017).

**Figura 1.** Ajustes não lineares das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Concentração no equilíbrio ( $C_e$ ) versus Quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ) (a) e fator de separação do ajuste de Langmuir. Concentração inicial ( $C_0$ ) versus fator de separação ( $R_L$ ) (b)





Os parâmetros isotérmicos e os valores de  $R^2$  e  $\Delta q$  são apresentados na Tabela 1.

De acordo com os resultados dos estudos de adsorção, o aumento da concentração inicial de AM promoveu um aumento no valor da quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ), o qual apresentou valor máximo de quantidade experimental adsorvida no equilíbrio ( $q_{e_{exp}}$ ) de aproximadamente 35 mg g<sup>-1</sup> (Fig. 1a).

A Figura 1b mostra o fator de separação ( $R_L$ ) para a isoterma de Langmuir, a qual pode ser utilizado para determinar se o processo de adsorção é favorável ( $0 < R_L < 1$ ), desfavorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ). Como pode ser observado, o processo de adsorção é favorável para todo intervalo de concentração inicial investigado, uma vez apresentou valores  $R_L$  menores do que 1,0.

**Tabela 1.** Parâmetros, coeficientes de determinação e coeficiente de variação obtidos para os ajustes não lineares dos modelos isotérmicos.

Langmuir	Freundlich	D.R
$q_m^a$ (mg g <sup>-1</sup> ) = 47,30	$K_F^e$ (L mg <sup>-1</sup> ) = 2,396	$q_m^g$ (mg g <sup>-1</sup> ) = 40,47
$K_L^b$ (L mg <sup>-1</sup> ) = $7,2 \times 10^{-3}$	$n_F^f$ = 2,22	$K_{DR}^h$ (mol <sup>2</sup> J <sup>-2</sup> ) = $1,3 \times 10^{-2}$
$R_L^c$ = 0,8470-0,2169		$E^i$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) = 6,13
$R^2$ = 0,9873	$R^2$ = 0,9247	$R^2$ = 0,9875
$\Delta q^d$ (%) = 9,22	$\Delta q^d$ (%) = 27,2	$\Delta q^d$ (%) = 16,2

$q_m^a$  (mg g<sup>-1</sup>) = quantidade adsorbato adsorvida quando toda a superfície está coberta por monocamada,  $K_L^b$  (L mg<sup>-1</sup>) = constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção,  $R_L^c$  = fator de separação,  $\Delta q^d$  (%) = desvios padrões normalizados,  $K_F^e$  (L mg<sup>-1</sup>) = constante de Freundlich que representa a capacidade máxima de adsorção em multicamadas,  $n_F^f$  = constante adimensional que mede a intensidade da adsorção,  $q_m^g$  (mg g<sup>-1</sup>) = capacidade máxima de adsorção,  $K_{DR}^h$  (mol<sup>2</sup> J<sup>-2</sup>) = constante referente a energia livre envolvida na adsorção e  $E^i$  (kJ mol<sup>-1</sup>) = simboliza o potencial de Polanyi.

Os três modelos de isotermas propostos apresentaram bons ajustes experimentais. Sendo que o modelo de Langmuir apresentou um valor de  $R^2 = 0,9873$  e um desvio padrão normalizado ( $\Delta q$ ) de 9,22, indicando que esse modelo é o que melhor se ajusta aos dados experimentais.

Esse modelo assume que a adsorção ocorre em monocamadas, sendo que apenas uma molécula do adsorbato ocupa um sítio livre do adsorbente.

O parâmetro  $n_F$  da isoterma de Freundlich geralmente é usado para indicar quando a adsorção é linear ( $n_F = 1$ ), quando é um processo químico ( $n_F < 1$ ) ou quando o processo físico é favorável ( $n_F > 1$ ). O valor de  $n_F$  obtido foi de 2,22 o que significa que o processo de adsorção física é favorável (Vargas et al., 2012).



## Conclusões

O hidrocarvão da casca de café apresenta propriedades adsorptivas, sendo eficiente no processo de remoção de corantes, como o azul de metileno.

Os estudos de equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno indicam que preferencialmente o modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta aos dados experimentais, o qual apresenta valores máximos de capacidade de adsorção de aproximadamente  $35 \text{ mg g}^{-1}$ .

## Agradecimentos

A UEM, CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

## Referências

- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v 77, n. 1, p.16-23, 2008.
- HORVAT, A. J. M., BABIĆ, S., PAVLOVIĆ, D. M.; AŠPERGER, D.; PELKO, S.; KAŠTELAN-MACAN, M. Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.31, p.61–84, 2012.
- KHAN, T. A.; CHAUDHRY, S. A.; ALI, I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v.202, p.165-175, 2015.
- RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, S. L.; SOUZA, P. A. F. I.; BEDIN, C. K.; SOUZA, S. C. P.; SILVA, L. T.; MELO, A. R. S.; CAZETTA, L. A.; ALMEIDA, C. V. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v.47, p. 2281–2289, 2009.
- TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; BACCILE, N. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. **Green Chemical**, v.10, p. 1204–1212, 2008.
- VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods. **Chemical Engineering Journal**, v.181-182, p.243-250, 2012.



## Síntese e caracterização textural de hidrocarvão da casca de café

Amanda Ronix<sup>1</sup>, Osvaldo Pezoti<sup>1</sup>, Lucas Spessato<sup>1</sup>, Isis P. A. F. Souza<sup>1</sup>, Karen C. Bedin<sup>1</sup>, Taís L. Silva<sup>2</sup>, André L. Cazetta<sup>1</sup>, Vitor de Cinque Almeida<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante; Universidade Estadual de Maringá; Maringá, Paraná; amandaronix@hotmail.com

<sup>(2)</sup> Professora; Universidade Tecnológica Federal do Paraná; Apucarana, Paraná; taissilva@utfpr.edu.br

<sup>(3)</sup> Professor; Universidade Estadual de Maringá; Maringá, Paraná; vcalmeida@uem.br

### Resumo

A carbonização hidrotermal (CH) é um processo termoquímico de conversão da matéria-prima orgânica em um produto sólido rico em carbono, denominado de hidrocarvão (HC). Esta técnica tem sido utilizada como uma via alternativa de síntese, ambientalmente e energeticamente vantajosa, em comparação com a tradicional pirólise. O objetivo deste trabalho foi à síntese e caracterização textural do hidrocarvão da casca de café (*Coffea arabica* L.). Através da utilização do processo de carbonização hidrotermal foi possível a obtenção de um hidrocarvão das cascas de café com porosidade desenvolvida.

**Palavras chave:** Hidrocarvão, carbonização hidrotermal, casca de café, área superficial, microscopia eletrônica de varredura.

### Introdução

Durante o processo da carbonização hidrotermal, a água subcrítica reage com os polímeros presentes na biomassa lignocelulósica, os quais são convertidos em cadeias de baixo peso molecular através de uma série de reações simultâneas, tais como; hidrólise, desidratação, descarboxilação, condensação, polimerização e aromatização (Reza et al., 2014). Em comparação com outras vias para obtenção de materiais carbonáceos, a CH apresenta algumas vantagens, incluindo o baixo impacto ambiental, uma vez que usa água como solvente ativante, uso de resíduos de biomassa como precursores, instrumentação e técnicas acessíveis e menor consumo de energia (em relação a que?) (Chen et al., 2015).

O processamento do café pelo método seco consiste na remoção da polpa, pele e casca dos grãos, que correspondem a 45% do fruto. Estes materiais consistem no principal resíduo da indústria cafeeira. A casca do café, em especial, representa 12% da massa seca do fruto, sendo constituída principalmente de celulose, hemicelulose e lignina (Bekalo e Reinhardt, 2010).

Com o objetivo de obter novos hidrocarbões a partir de resíduos agroindustriais, o presente trabalho propôs o uso da casca de café como precursor de hidrocarvão e sua posterior caracterização textural.

### Materiais e métodos

As cascas de café tipo *Coffea arabica* L. foram fornecidas por uma empresa de beneficiamento de café situada na cidade de Maringá-PR, Brasil. O material



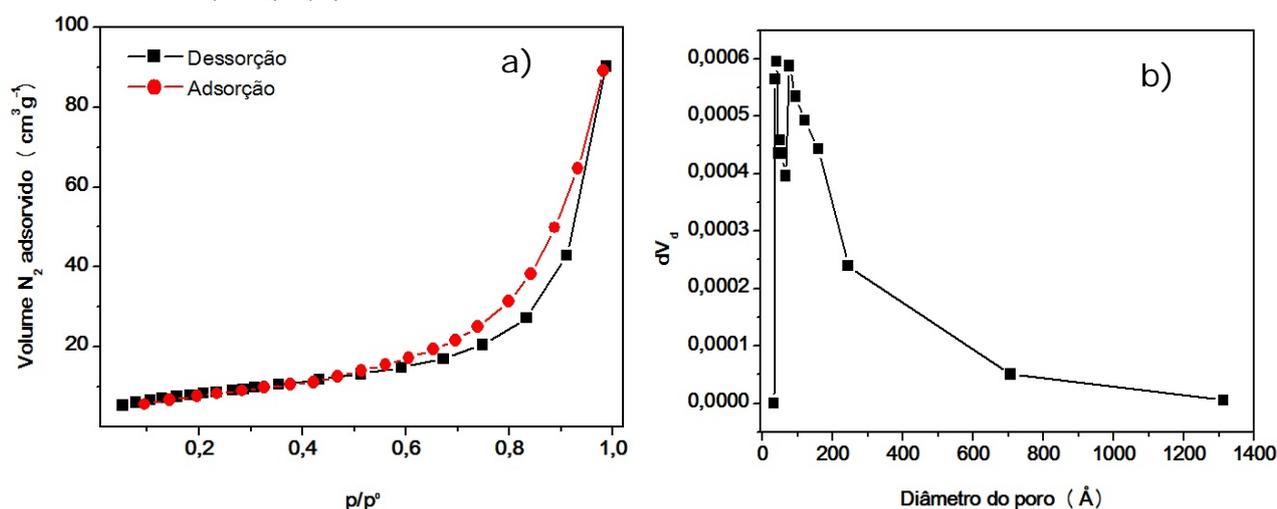
foi lavado, seco, moído e armazenamento para as análises subsequentes. Na preparação dos hidrocarvões, 8,000 g do precursor foram misturados com 27,2 mL de água destilada dentro do recipiente de Teflon<sup>®</sup>, o qual foi inserido no reator de aço. A mini autoclave, devidamente vedada, foi submetida a aquecimento de 210°C por 243 min, usando um forno mufla. Após o resfriamento da mini autoclave, o material obtido foi devidamente lavado com água destilada e seco em estufa a 60°C por 24 h.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K foram obtidas utilizando um adsortômetro da marca QuantaChrome, modelo Nova 1200e. As morfologias do material precursor e do HC foram examinadas mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico Shimadzu, modelo SS 550.

## Resultados e discussão

A Figura 1a mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do HC. De acordo com a classificação IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), HC apresentou uma isoterma classificada como tipo III com presença de histerese.

**Figura 1.** Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para o HC. Pressão relativa do adsorbato ( $p/p^0$ ) versus Volume N<sub>2</sub> adsorvido (a) e distribuição de tamanho de poros para o HC. Diâmetro do poro versus derivada do volume em relação ao diâmetro ( $dV_d$ ) (b).



A Figura 1b apresenta a distribuição de tamanhos de poros do HC. Como pode ser visto, o material possui uma ampla faixa de distribuição de poros, sendo constituído predominantemente por mesoporos, com valor de diâmetro médio de 17,83 nm (178,3 Å).



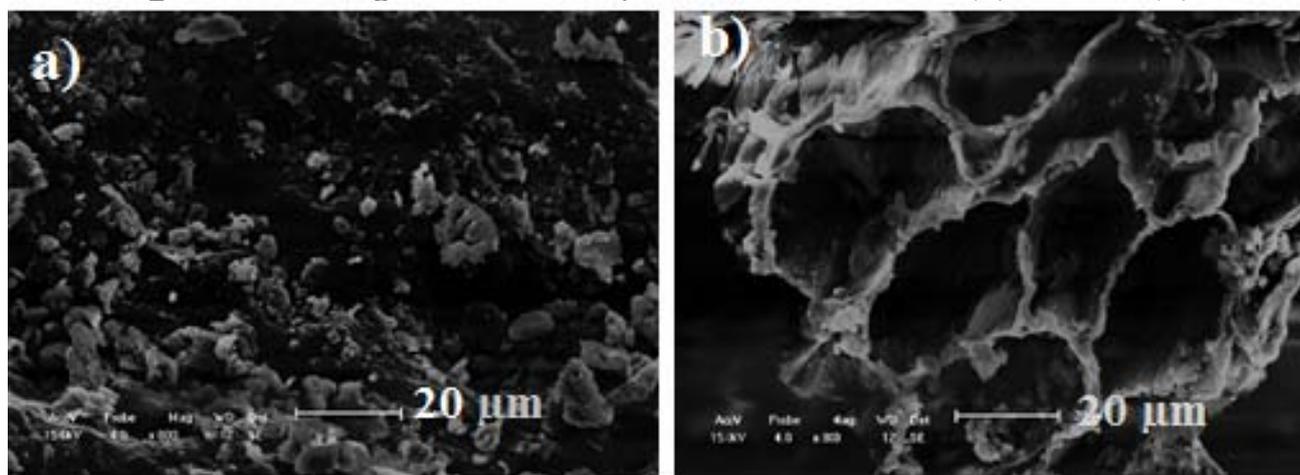
A Tabela 1 apresenta os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) do hidrocarvão obtido e de diferentes hidrocarvões relatados na literatura. O HC possui valores de  $S_{BET}$  superiores a maioria dos materiais apresentados, e semelhante ao hidrocarvão do caule de girassol.

**Tabela 1.** Comparação entre a área superficial do HC<sub>sintetizado</sub> com hidrocarvões descritos na literatura.

Precursor	Condições de preparo				Referências
	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Tempo	Razão (v:m)	
Caule de girassol	31,3	200	20 h	20,0	Román et al., (2013)
Celulose comercial	27,8	230	6 h	0,010	Diakité et al., (2013)
Cachos de palma	8,03	250	20 min	10,0	Parshetti et al., (2013)
<b>Casca de café</b>	<b>31,3</b>	<b>210</b>	<b>243 min</b>	<b>3,41</b>	<b>Presente trabalho</b>

As micrografias da casca de café e do HC são apresentadas na Figura 2. Como pode ser visto (Figura 2a), o precursor apresentou uma morfologia de material não rugosa. Por outro lado, HC (Figura 2b) apresentou uma superfície com estrutura porosa rudimentar com cavidades semelhantes a favos de mel.

**Figura 2.** Micrografias obtidas para a casca de café (a) e o HC (b).





## Conclusões

Através do processo de carbonização hidrotermal utilizando cascas de café, como material precursor, foi possível a obtenção de um material carbonáceo (hidrocarvão) com porosidade desenvolvida.

Deste modo, o processo de síntese do hidrocarvão se mostrou eficiente, pois obteve-se um desenvolvimento da porosidade resultando em um material com possíveis propriedades adsorptivas.

## Agradecimentos

A UEM, CAPES, CNPq e Fundação Araucária.

## Referências

- BEKALOS. A., REINHARDT H.-W. Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. **Materials and Structures** v.43, p.1049-1060, 2010.
- CHEN X. , LI Z. , WEI L., LI X. , LIU S. , GU J. Fabrication of hierarchical cabbage-like carbonaceous materials by one-step cobalt-assisted hydrothermal carbonization of furfural. **Microporous and Mesoporous Materials** v.210, p.149-160, 2015.
- DIAKITÉ M. , PAUL A. , JÄGER C. , PIELERT J. , MUMME J. Chemical and morphological changes in hydrochars derived from microcrystalline cellulose and investigated by chromatographic, spectroscopic and adsorption techniques. **Bioresource Technology** v.150, p.98–105, 2013.
- PARSHETTI G. K.; HOEKMAN S. K., BALASUBRAMANIAN R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology** v.135, p.683–689, 2013.
- REZA T., M., BECKER W., SACHSENHEIMER K., MUMME J. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. **Bioresource Technology** v.161, p.91–101, 2014.
- ROMÁN S. , VALENTE NABAIS J.M., LEDESMA B., GONZÁLEZ J.F., LAGINHAS C., TITIRICI M.M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. **Microporous and Mesoporous Materials** v.165, p.127–133, 2013.



## Estudos de equilíbrio de adsorção de íon $Al^{3+}$ pela turfa TDF de Arroio Silva, SC

Bruna P. Szpoganicz<sup>1,2</sup> (PG), Lino Meurer<sup>1,3</sup> (IC), Luiz Fernando Dias Probst<sup>1,4</sup> (PQ), Bruno Szpoganicz<sup>1,5</sup> (PQ)

<sup>(1)</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, <sup>(2)</sup> Estudante, belabruna@yahoo.com; <sup>(3)</sup> Estudante; <sup>(4)</sup> Professor, luiz.probst@ufsc.br; <sup>(5)</sup> Professor, bruno.s@ufsc.br

### Resumo

A adsorção do íon  $Al^{3+}$  pela turfa TDF obedece o modelo de isoterma de Langmuir, que é expressa por uma monocamada. Os valores de  $q_m$  foram: 6,09 mg/g; 5,89 mg/g e; 5,42 mg/g, em valores de pH 4,0; 2,5 e; 1,0, respectivamente.

**Palavras Chave:** Turfa, Alumínio, Adsorção, Isoterma.

### Introdução

A turfa é um material orgânico que se forma nos alagados em condições ácidas de pântanos e mangues. Quando as plantas morrem, elas não se decompõem rapidamente pela falta de oxigênio sob condições de inundação. Em vez disso, a matéria orgânica é estabilizada e se acumula lentamente como turfa. Sob condições apropriadas, a turfa é a fase mais precoce na formação de carvão (Brown et al., 2000).

A turfa é um material quimicamente complexo, constituído por quatro grupos principais: betumes (ácidos graxos, ceras e esteroides), substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas), carboidratos (principalmente celulose) e ligninas. Normalmente, ligninas e celulose são os constituintes maiores. O teor em substâncias húmicas (SH) é função direta do grau de decomposição, uma vez que elas não existem naturalmente nas plantas vivas, e são produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica (Fuchsman et al., 1980). Segundo Stevenson (1994), as SH são caracterizadas como ricas em grupos funcionais oxigenados tais como carboxílico, catecol, salicílico, ftálico e C=O de quinonas.

Recentemente, a turfa foi avaliada como um adsorvente eficiente para  $Pb^{2+}$  (Paliulis, 2015). Nesse trabalho, estudou-se a turfa para retirar os íons  $Pb^{2+}$  de uma solução aquosa. As amostras de turfa foram analisadas quanto ao teor de chumbo total e pH. Os principais fatores envolvidos foram a concentração inicial de  $Pb^{2+}$ , tempo de contato e pH. O modelo da Isoterma de Langmuir, que é baseado na teoria de adsorção de uma monocamada, foi o que melhor correspondeu aos resultados.

Segundo um grupo de pesquisadores, o alumínio intervém em diversos processos neurofisiológicos responsáveis por degenerações, que são características da doença de Alzheimer. Assim, evidências científicas demonstram, ao longo dos últimos anos, que o alumínio está associado com o



desenvolvimento da doença de Alzheimer (Thies & Bleiler, 2011; Albán-González & Ortega-Campoverde, 2014).

Neste trabalho sobre estudos do equilíbrio de adsorção de íons  $\text{Al}^{3+}$  pela turfa TDF, o objetivo é determinar as interações do íon alumínio com a turfa, a fim de medir as condições ótimas para a remoção desse íon das águas de abastecimento público.

### Materiais e métodos

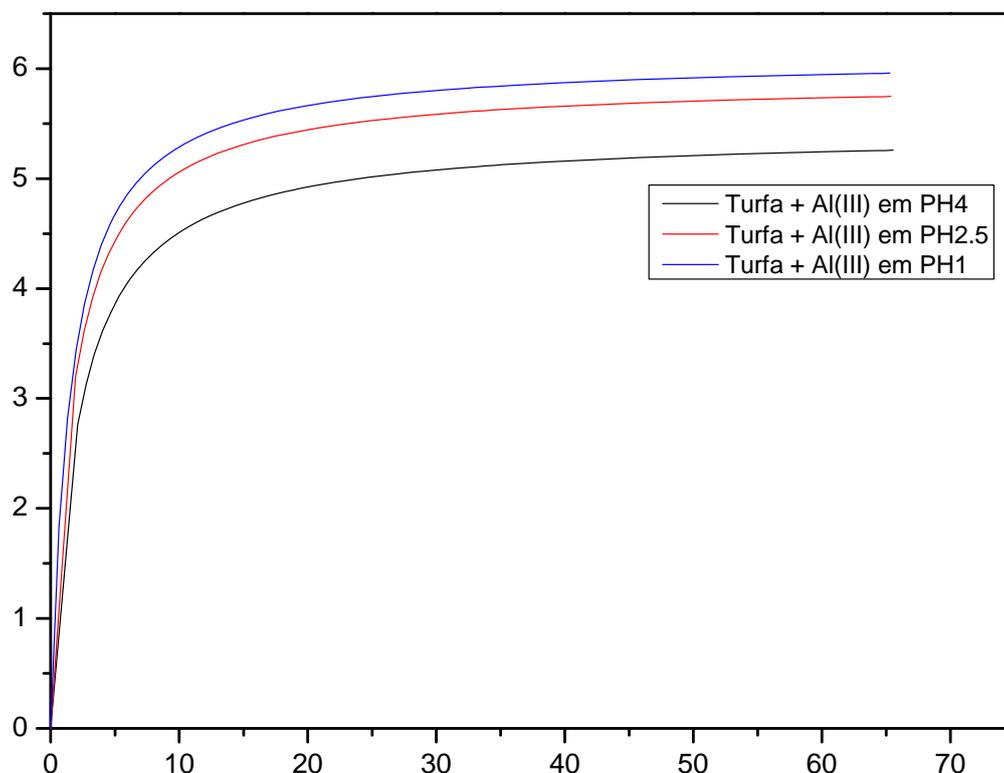
Pesou-se 0,1g de turfa para cada um dos pontos da curva (Figura 1), aos quais foram adicionados soluções de 50 mL de  $\text{Al}^{3+}$  com concentrações crescentes.

Os equilíbrios do íon  $\text{Al}^{3+}$  e a turfa TDF de Arroio Silva, SC, foram analisados por modelos de isotermas.

### Resultados e discussões

O modelo de isoterma que melhor representou os dados experimentais foi o de uma monocamada de adsorção, a isoterma de Langmuir (Langmuir, 1917), Figura 1.

Figura 1. Isotermas de Lagmuir do sistema turfa: $\text{Al}^{3+}$  em pH 1, 2,5 e 4.





Os parâmetros ajustados estão na Tabela 1. A quantidade adsorvida corresponde ao número de centros ativos na superfície do adsorvente (turfa). A equação da isoterma de Langmuir tem a seguinte forma:

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad (1)$$

onde  $q_m$  é a quantidade máxima de íons  $Al^{3+}$  adsorvida (mg/g), e  $K$  (L/mg) é a constante de equilíbrio de adsorção. Esses valores são estimados a partir do intercepto e inclinação do plot linear de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  (Tabela 1), onde  $C_e$  é a concentração do íon metálico na solução, no equilíbrio.

Tabela 1. Valores da quantidade máxima de  $Al^{3+}$  adsorvida e a constante de equilíbrio de adsorção, a 25 °C, com força iônica = 0,1 (0,1 mol/L KCl).

pH	$q_m$ (mg/g)	$K$ (L/mg)	$R^{2*}$
1,0	5,42	0,495	0,907
2,5	5,89	0,607	0,996
4,0	6,09	0,653	0,955

$R^{2*}$  Coeficiente de determinação

O valor de pH que ocorreu a melhor capacidade de adsorção foi 4,0, onde  $q_m = 6,09$  mg/g (mg de  $Al^{3+}$  por grama de turfa). Esse valor pode ser comparado com a adsorção de  $Pb^{2+}$  e do  $Ni^{2+}$ . O  $Pb^{2+}$  é um metal pesado tóxico e o  $Ni^{2+}$  um metal de transição comum. Não existe na literatura estudos de equilíbrio para o íon  $Al^{3+}$ .

A Tabela 2 mostra os valores de  $q_m$  para os íons  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ . Os valores de  $q_m$  publicados para o  $Pb^{2+}$  são das turfas de Brunei, Indonésia e da Polônia, calculados para valores de pH 4,0; 5,0; e 5,0; respectivamente.

Uma melhor comparação entre a capacidade de adsorção das turfas, já que os metais são diferentes, é realizá-la com  $q_m$  expresso em mmol dos metais adsorvidos. Para o  $Al^{3+}$ , em pH 4,  $q_m = 6,09$  mg/g = 0,225 mmol/g e para o  $Pb^{2+}$  adsorvido pela turfa de Brunei,  $q_m = 14,97$  mg/g = 0,0722 mmol/g. A adsorção do  $Al^{3+}$  para a turfa de Arroio Silva é 3,12 maior do que para o  $Pb^{2+}$  pela turfa de Brunei, isso pode ser devido aos grupos oxigenados presentes na turfa interagirem mais fortemente com um metal trivalente como o  $Al^{3+}$ , porém é menor para as demais turfas para o mesmo cátion. Observa-se que os valores de  $q_m$  para o íon  $Pb^{2+}$  da turfa da Polônia e da Indonésia são próximos, com um valor médio de 0,390 mmol/g. Esse valor é 5,40 vezes o valor da Turfa de Brunei, indicando que ela deva ser mais rica em grupos quelantes para esse íon metálico.

Os valores de  $q_m$  publicados para o  $Ni^{2+}$  são de turfas do Brasil, Irlanda e Polônia. Eles foram calculados para valores de pH 5,0. Observa-se que os valores diferem bastante para esse íon metálico. A turfa da Polônia se destaca



na adsorção do íon  $\text{Ni}^{2+}$ , sendo 4,37 mais eficiente do que a turfa do Brasil e 5,36 mais eficiente do que a turfa da Irlanda.

Tabela 2. Valores da quantidade máxima de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvidos, pH e origem da turfa, a 25 °C.

Íon Metálico	pH	$q_m(\text{mg/g})$	$q_m(\text{mmol/g})$	Origem da Turfa	Referência
$\text{Al}^{3+}$	4,0	6,09	0,225	Arroio Silva (SC)	Este trabalho
$\text{Ni}^{2+}$	5,0	14,0	0,238	Brasil	Lattuada et al., 2014.
	5,0	11,42	0,194	Irlanda	Liu et al., 2009.
	5,0	61,3	1,04	Polônia	Bartczak, et al., 2015.
$\text{Pb}^{2+}$	4,0	14,97	0,0722	Brunei	Zehra, et al., 2015.
	5,0	79,68	0,384	Indonésia	Balasubramanian et al., 2009.
	5,0	82,31	0,397	Polônia	Bartczak, et al., 2015.

### Conclusões

A turfa adsorve o íon  $\text{Al}^{3+}$  através de um mecanismo de monocamada, mesmo em pH ácido onde o íon metálico compete fortemente com o próton na complexação dos grupos funcionais. A turfa TDF adsorve 3,12 mais  $\text{Al}^{3+}$  do que uma turfa de Brunei adsorve o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , porém menor que outras duas turfás também para  $\text{Pb}^{2+}$ .

### Referências

- ALBÁN-GONZÁLEZ, G.; ORTEGA-CAMPOVERDE, T. **Journal Suna Neg.**, v.5, p. 126-133, 2014.
- BALASUBRAMANIAN, R. et al. **Ind Eng Chem Res**, v.48, p. 2093-2099, 2009.
- BARTCZAK, P. et al. **Arabian Journal of Chemistry**, v.8, p.700-714, 2015.
- BROWN, P. A. et al. **Water Res.**, v.34, p. 3907- 3916, 2000.
- FUCHSMAN, C. H. *Peat- Industrial Chemistry and Technology*, Washigton: Academica Press, 1980, 279p.
- LANGMUIR, I. **J Am Chem Soc**, v. 39, p.1848-1906, 1917.
- LATTUADA, R. M. et al. **Sep. Science Technology**, v. 49, p.101-111, 2014.
- LIU, Z. R. et al. **Min Science Technology**, v.19, p.230-234, 2009.
- PALIULIS, D. **Pol J Environ Stud**, v. 24, n. 3, p. 1213-1218, 2015.
- STEVENSON, F. J; *Humus Chemistry: Genesis, Composition, and Reaction*; New York: John Willey and Sons, 1994.
- THIES, W.; BLEILER, L. **J Alzheimers Ass**, v. 7, n. 2, p. 208-214, 2011.
- ZEHRA, T.; LIM, L. B. L.; PRIYANTHA, N. **Environ Earth Sci**, v. 74, p. 2541-2551, 2015.



## **Tema 3 - Dinâmica e função da Matéria orgânica e substâncias Húmicas em diferentes usos do solo**



## Teor de carbono orgânico e de nitrogênio em Argissolo Amarelo Distrófico sob sistema conservacionista no Juruá, estado do Acre<sup>1</sup>

**Itauane Oliveira de Aquino<sup>2</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>3</sup>, Falberni de Souza Costa<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos de Cnpq

<sup>(2)</sup> Estudante de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, itauane2010@gmail.com; <sup>(3)</sup> Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre- RS, debby.dick@gmail.com; <sup>(4)</sup> Pesquisador da Embrapa Acre, Rio Branco- AC, falberni.costa@embrapa.br .

### Resumo

Diferentes sistemas agrícolas afetam tanto a entrada como a exportação de carbono (C) em função da produção diferenciada de resíduos, a qual é dependente do número de cultivos anuais, das espécies vegetais, da adubação, do preparo e manejo do solo, entre outros. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de sistemas de preparo conservacionistas em solo de textura média nos teores de C e nitrogênio (N) do solo. O experimento foi instalado em um Argissolo Amarelo distrófico, Mâncio Lima, Acre, em 2006. O delineamento experimental consistiu em parcelas subdivididas em blocos (40 m x 50 m) ao acaso, com três repetições, localizando-se o preparo convencional (PC) e o plantio direto (PD) nas parcelas principais (20 m x 50 m), e nas subparcelas (10 m x 20 m) foram estabelecidos os tratamentos T (testemunha), M (mucuna-preta) e MPC (mucuna-preta+ fósforo+ calcário dolomítico). A cobertura utilizada desde o início do experimento é a mucuna-preta (*Mucuna aterrima*). Os teores de C e de N e a relação C/N não diferiram entre os tratamentos e entre os sistemas de manejo, em nível de 5%. Em oposição ao usualmente observado em solos subtropicais, o manejo conservacionista e a correção da acidez do solo não afetaram o teor de C após 10 anos.

**Palavras Chave:** Plantio direto, planta de cobertura, restos culturais orgânicos.

### Introdução

A principal reserva de carbono do solo é a matéria orgânica, com grande significado para o suprimento de nutrientes para as culturas. A diminuição do aporte de resíduos vegetais ocorre tanto pela menor produção de biomassa como também pela remoção da mesma pelos processos de colheita, queima ou pelo consumo animal.

O sistema PD de preparo do solo se caracteriza por interferir pouco na estrutura do solo em comparação aos sistemas que envolvem a aração e gradagem, e pela maior quantidade de resíduos adicionados pelas culturas. Esses dois fatores tendem a beneficiar o acúmulo de C orgânico, principalmente após consolidação do PD, em virtude da proteção física da matéria orgânica realizada pelos agregados (Souza et al., 2016). Por outro lado, no PC a ruptura dos agregados causada pelo preparo do solo poderá acelerar as perdas de matéria orgânica pela oxidação do C orgânico. É necessário ressaltar que as



leguminosas utilizadas como cultura de cobertura, além de melhorar a qualidade do solo, aumentam a fixação de N, resultando em menor custo financeiro ao produtor.

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo principal avaliar o efeito da calagem e do sistema conservacionista nos teores de C e de N de um solo de textura média após 10 anos.

## Materiais e métodos

O experimento foi realizado na região do Juruá, município de Mâncio Lima, Acre. De acordo com a classificação de Köppen e Geiger, o clima da região é Aw, tropical quente. A precipitação pluviométrica anual varia de 1.600 e 2.700 mm, a temperatura média anual é de 24,5° C e a umidade relativa média é de 90% (Cptec & Inpe, 2017). O experimento foi instalado em um Argissolo Amarelo distrófico com delineamento experimental em parcelas subdivididas em blocos (40 m x 50 m) ao acaso, com três repetições. Nas parcelas principais (20 m x 50 m) estão o PC e o PD, e nas subparcelas (10 m x 20 m) foram estabelecidos os tratamentos: testemunha, sem correção do pH e sem adubação do solo, sem cultivo de planta de cobertura e com limpeza da área com corte e queima da vegetação (T); solo cultivado com planta de cobertura sem correção de pH e sem adubação do solo e sem corte e queima da vegetação (M); e solo cultivado com planta de cobertura, com correção do pH com calcário dolomítico e com adubação de fósforo e sem corte e queima da vegetação (MPC). A planta de cobertura utilizada desde o início do experimento é a mucuna-preta (*Mucuna aterrima*).

O PC consiste no uso de grade aradora no solo, geralmente após corte e queima de vegetação secundária. No experimento foram conduzidas sete safras, sendo quatro de mandioca (2007–2008, 2009-2010 e 2014-2015 e 2016-2017) e cinco de milho (2011–2012, 2012–2013 e 2013–2014). Em 2016, na colheita do milho foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-15, 30-40, 50-75 e 75-100 cm. Para fins de comparação, foram coletadas amostras de floresta nativa (FN) adjacente ao experimento. Os teores de C e N das amostras foram determinados em analisador elementar.

Aos resultados foi aplicada a estatística paramétrica. Os dados foram analisados aplicando-se o teste F de análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ( $p = 0,05$ ).

## Resultados e discussão

Os teores de C e de N não diferiram entre os tratamentos para um dado sistema de manejo e também não diferiram entre os manejos para um dado tratamento (Figura 1). No que diz respeito ao tipo de manejo, esses resultados discordam daqueles obtidos em Argissolo subtropical de textura média onde o solo sob PD apresentou maior teor de C na camada superficial do que o solo sob



PC após 8 anos (Amado et al., 2001). Provavelmente as altas temperaturas e precipitação anual no estado do Acre levam à mineralização muito rápida dos resíduos culturais, resultando num baixo aporte vegetal no solo. Além disso, as interações organo-minerais que contribuem para a estabilização da matéria orgânica do solo são pouco expressivas, devido ao baixo teor de argila de 20% desse solo. Em função desses dois fatores, o efeito do PD em aumentar os teores de C do solo, que pode ser observado em outros ambientes, não se manifestou no solo de nosso estudo no período avaliado.

Ainda que não significativo, os teores de C e de N na camada de 30-40 cm do tratamento PD-MPC tenderam a ser maiores do que nos outros tratamentos (Figura 1A e B). Esses resultados podem ser um indicativo do início do efeito desse tratamento nos teores de C e de N.

A relação C/N situou-se em torno de 15 e não diferiu estaticamente entre os tratamentos e também entre os manejos (Figura 1B). Interessante observar que em todos os tratamentos esses valores aumentam até 40 cm ( $13 < C/N < 16$ ) (Figura 1C) e diminuem partir daí até 100 cm ( $11 < C/N < 14$ ) (dados não mostrados). Esse comportamento é observado também na floresta nativa e, portanto, pode ser relacionado às condições ambientais locais.

## Conclusões

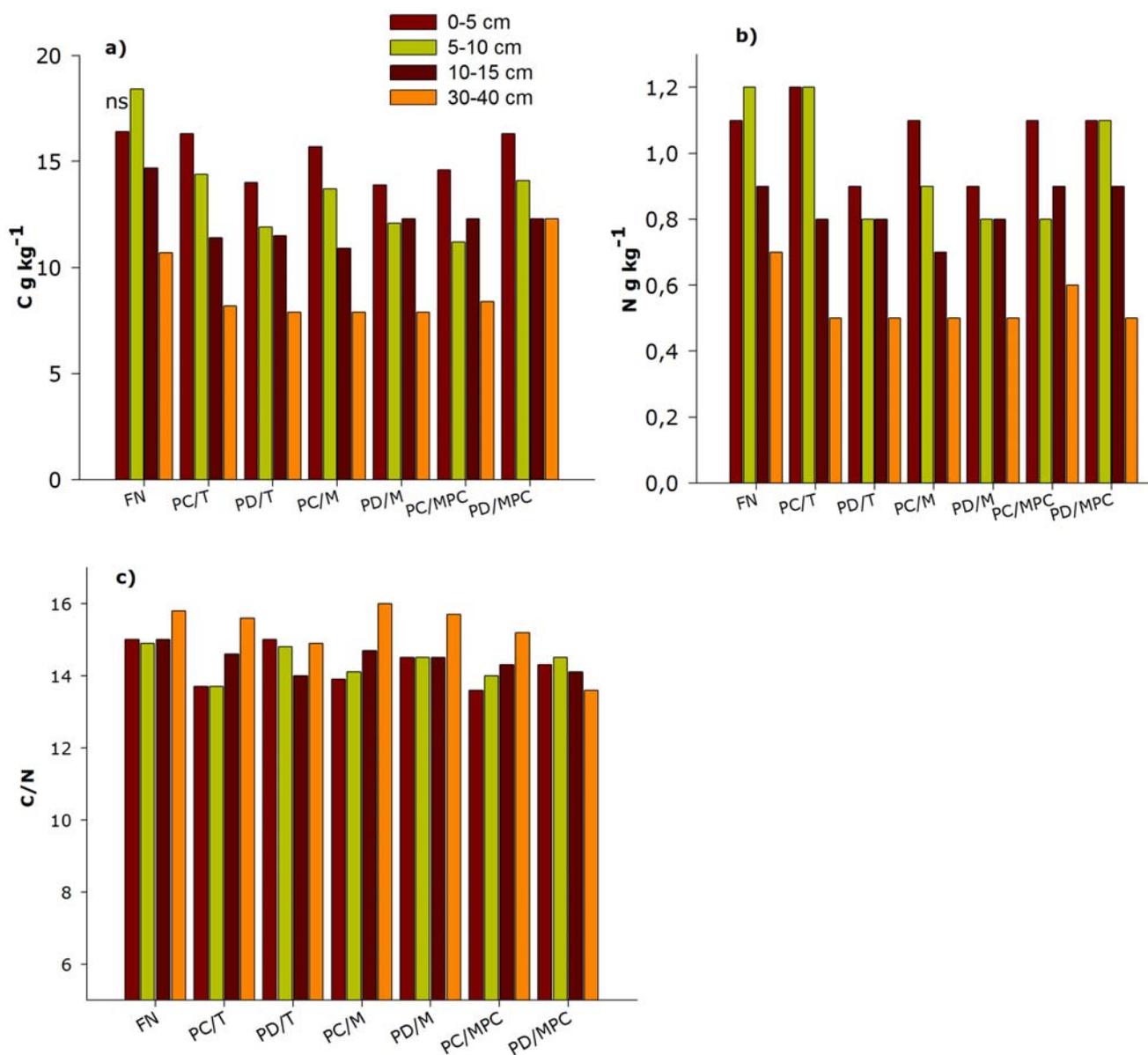
O sistema conservacionista com planta de cobertura e a correção da acidez do solo não promoveu incremento dos teores de C e de N de Argissolo Amarelo distrófico sob clima tropical após 10 anos. Esse resultado, que é diferente do observado para Argissolos de clima subtropicais, pode ser relacionado às condições climáticas locais que promovem uma rápida mineralização dos resíduos vegetais e à textura arenosa do solo que não permite estabilização da matéria orgânica via interações organo-minerais.

## Referências

- AMADO, T. J. C.; BAYER, C.; ELTZ, F. L. F.; BRUM, A. C. R. Potencial de culturas de cobertura em acumular carbono e nitrogênio no solo no plantio direto e a melhoria da qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n 1, p. 189-197, 2001.
- Centro de previsão de tempo e estudos climáticos. Instituto nacional de pesquisas espaciais. **CPTEC/INPE**, disponível em: <<http://www.cptec.inpe.br/>>. Acesso em: 07 set. 2017.
- SILVA, M. A. S.; MAFRA, A. L.; ALBUQUERQUE, J. A.; ROSA, D. J.; SOUZA, E. D.; CARNEIRO, M. A. C.; BARBOSA, P. H.; RIBEIRO, D. O.; BAYER, C.; ROTTA, L. R. Matéria orgânica e agregação do solo após conversão de campos de murundus em sistema plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 5, n. 9, p. 1194-1202, 2016.



**Figura 1.** Teores de carbono (a) e de nitrogênio (b) e relação C/N (c) no solo em profundidade (cm). FN- floresta nativa; PC/T- plantio convencional/testemunha; PD/T- plantio direto/testemunha; PC/M- plantio convencional/mucuna-preta; PD/M – plantio direto/mucuna-preta; PC/MPC- plantio convencional/ mucuna-preta + fósforo + calcário dolomítico; PD/MPC- plantio direto/ mucuna-preta + fósforo + calcário dolomítico. Médias não diferem entre si pelo teste tukey ( $p < 0,05$ ), <sup>ns</sup> Não significativo.





## Frações químicas da matéria orgânica do solo influenciadas por plantas de cobertura em sistemas de cultivo de cebola

Taís Morais Barbosa<sup>1</sup>, Cledimar Rogério Lourenzi<sup>2</sup>, Jucinei José Comim<sup>3</sup>, Monique Souza<sup>4</sup>, Rodolfo Assis de Oliveira<sup>5</sup>, Vilmar Muller Júnior<sup>6</sup>

<sup>(1)</sup>Estudante de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; SC; taismbarbosa@hotmail.com; <sup>(2)</sup>Professor do Departamento de Engenharia Rural; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; SC; lourenzi.c.r@ufsc.br; <sup>(3)</sup>Professor do Departamento de Engenharia Rural; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; SC; j.comin@ufsc.br; <sup>(4)</sup>Estudante de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; SC; monique\_souza@yahoo.com.br; <sup>(5)</sup>Estudante de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; SC; Rodolfo.assis@posgrad.ufsc.br; <sup>(6)</sup>Estudante de Doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis; SC; vilmar\_muller@hotmail.com.

### Resumo

A matéria orgânica do solo (MOS) é um importante parâmetro para avaliar a qualidade do solo em diferentes sistemas de manejo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição de carbono (C) nas frações químicas da MOS sob sistema de plantio direto de hortaliças (SPDH) em comparação ao sistema de plantio convencional (SPC) e área de mata. Para isso foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20cm em um experimento utilizando plantas de cobertura e manejo sob SPDH em um Cambissolo Húmico Alumínico. Os tratamentos são: plantas espontâneas (T1), aveia (T2), centeio (T3), nabo (T4), nabo + centeio (T5) e nabo + aveia (T6). Adicionalmente, foram avaliadas duas áreas adjacentes ao experimento, sendo uma área de mata (T7) e uma área manejada sob SPC (T8). Nas amostras coletadas foi realizado o fracionamento químico da MOS, obtendo-se as frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU), nas quais foram determinados os teores de C. Além disso, determinou-se os teores de carbono orgânico total (COT) nas amostras. Os diferentes sistemas de cultivo (SPC e SPDH) não diferiram quanto aos teores de COT e também no C das frações húmicas, indicando que, mesmo no SPC, a adição constante de resíduos pode manter teores adequados de MOS. Entretanto, é importante observar outros atributos químicos, físicos e biológicos do solo quando da adoção desse sistema. **Palavras Chave:** Sistema plantio direto de hortaliças, sistema de plantio convencional, substâncias húmicas, matéria orgânica do solo.



## Introdução

A região sul do Brasil é a principal produtora de cebola do país, sendo responsável por 45,6% da produção nacional, sendo que Santa Catarina é responsável por cerca de 30% da produção (IBGE, 2016). A produção por sistema convencional ainda é a mais utilizada, no entanto, essas práticas podem gerar degradação do solo (Gonçalves et al., 2008).

Dessa maneira, com o propósito de preservar o solo, novos sistemas de plantio vêm sendo desenvolvidos e o SPDH é um deles, no qual o uso de plantas de cobertura favorece a formação de uma palhada que protege o solo, além de proporcionar acúmulo de matéria orgânica e nutrientes nas camadas superficiais do solo (Panachuki et al., 2011). Assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a distribuição de C nas frações químicas da matéria orgânica do solo sob SPDH em comparação ao SPC e área de mata.

## Materiais e métodos

O experimento vem sendo conduzido desde 2009 na Estação Experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), no município de Ituporanga, localizado na região do Alto Vale do Itajaí/SC, sob um Cambissolo Húmico Alumínico (Santos et al., 2013). O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é subtropical úmido (Cfa), com temperatura e precipitação média anual de 17,6°C e 1.400 mm, respectivamente. O delineamento experimental utilizado é de blocos ao acaso com seis tratamentos e oito repetições em parcelas de 5 x 5m.

Os tratamentos são: plantas espontâneas (T1), aveia (T2), centeio (T3), nabo (T4), nabo (14%) + centeio (86%) (T5) e nabo (14%) + aveia (86%) (T6). Adicionalmente, foram avaliadas duas áreas adjacentes ao experimento, sendo uma área de mata (T7) e uma área mantida sob SPC (T8). Com exceção do T7, todos os demais recebem mucuna como planta de cobertura no verão. No SPC, a partir do ano de 2007, a cebola foi cultivada em sucessão com o milho, no verão.

A coleta das amostras de solo foi realizada em junho de 2016 nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20cm. O fracionamento químico da matéria orgânica do solo foi realizado de acordo com (Swift, 1996), obtendo-se as frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU), e a quantificação do carbono das frações AF e AH foram realizados de acordo com Dick et al., (1998). As determinações dos teores de carbono orgânico total (COT) e carbono na fração HU foram realizadas segundo o manual da Embrapa (1997). Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias quando significativas foram comparadas pelo teste de Tukey e Scott-Knot a 5% de probabilidade.



## Resultados e discussões

Os teores de COT foram maiores na área de mata em todas as profundidades avaliadas, sendo que para os demais tratamentos não houve diferença na camada 0-5cm e nas demais camadas o T8 apresentou maiores teores em relação aos tratamentos sob SPDH (Tabela 1), o que pode ser atribuído ao revolvimento do solo e conseqüente incorporação de resíduos. Para as frações AF e AH, os teores de C apresentaram comportamento semelhante ao observado para o COT, sendo os maiores teores observados na área de mata e, especialmente, na camada 0-5cm não sendo observada diferença entre o SPC e os tratamentos sob SPDH (Tabela 1).

Tabela 1. Carbono orgânico total e teores de C nas frações AF, AH e HU. Médias seguidas de letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro. Médias seguidas de letras maiúsculas nas linhas não diferem entre si pelo teste Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro.

Prof., cm	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	C.V. %
-----g kg <sup>-1</sup> -----									
Carbono orgânico total									
0-5	31,40 aB	32,05 aB	30,59 aB	32,38 aB	32,28 aB	31,79 aB	53,67 aA	30,93 aB	4,22
5-10	21,88 bC	21,66 bC	21,76 bC	21,54 bC	22,18 bC	22,00 bC	45,95 bA	24,02 bB	3,49
10-20	19,03 cC	19,09 cC	18,92 cC	18,54 bC	18,29 cC	18,75 cC	43,52 cA	23,28 bB	2,06
C.V. %	3,83	3,18	2,43	6,55	6,26	2,23	1,52	3,61	
Ácido fúlvico									
0-5	2,39 aB	2,48 aB	2,48 aB	2,29 aB	2,33 aB	2,07 aB	5,52 aA	2,15 aB	13,09
5-10	1,88 abB	2,08 aB	1,26 bC	1,52 abC	1,68 abC	1,68 aC	5,24 aA	1,91 aB	11,78
10-20	1,37 bB	1,31 bB	1,29 bB	0,94 bC	1,33 bB	0,63 bC	3,25 bA	1,21 bB	19,55
C.V. %	14,75	13,84	16,41	29,62	19,68	15,19	5,06	11,38	
Ácido húmico									
0-5	8,50 aB	8,63 aB	9,03 aB	8,42 aB	8,83 aB	8,14 aB	18,79 <sup>ns</sup> A	8,32 <sup>ns</sup> B	7,29
5-10	5,51 bC	5,57 bC	6,54 bB	6,53 bB	6,36 bB	6,65 abB	18,43 <sup>ns</sup> A	7,06 <sup>ns</sup> B	9,80
10-20	4,78 bC	5,65 bC	5,47 cC	5,87 bC	4,98 cC	6,20 bC	18,70 <sup>ns</sup> A	8,26 <sup>ns</sup> B	10,69
C.V. %	14,79	8,06	3,13	13,47	5,41	12,31	4,92	11,86	
Humina									
0-5	13,89 aC	15,62 aB	14,85 aB	14,31 aC	14,17 aC	14,76 aB	20,70 aA	14,04 aC	3,91
5-10	8,89 bC	9,07 bC	8,51 bD	8,39 bD	9,21 bC	9,59 bC	16,35 bA	13,3 abB	3,98
10-20	7,66 cC	8,14 cC	8,32 bC	8,39 bC	8,27 cC	8,16 cC	16,50 bA	12,69 bB	5,04
C.V. %	4,10	3,94	4,84	3,28	4,47	4,91	2,39	3,27	

Dentre as frações da MOS, a HU foi a que apresentou os maiores teores de C. Considerando a camada 0-5cm, a área da mata (T7) apresentou os maiores teores de C na fração HU, enquanto que os tratamentos T2, T3 e T6 apresentaram maiores teores quando comparados ao T1, T4, T5 e T8. Esse comportamento de maior reserva de C já era esperado, pois essa fração é a mais estável da MOS, fortemente estabilizada com a fração mineral do solo (Stevenson, 1994). Os maiores teores de COT e C nas substâncias húmicas foram encontrados na mata, isso deve-se ao maior aporte de resíduos vegetais acumulados no solo resultando também em um maior número de organismos que atuam neste material (Loss et al., 2006).



## Conclusões

Os diferentes sistemas de cultivo (SPC e SPDH) não diferiram quanto aos teores de COT e também no C das frações húmicas, indicando que, mesmo no SPC, a adição constante de resíduos pode manter teores adequados de MOS. Entretanto, é importante observar outros atributos químicos, físicos e biológicos do solo quando da adoção desse sistema.

## Referências

- BAYER, C. et al. **Soil Tillage Res**, v.53, p.95-104, 2000.
- DICK, D. P. et al. **R Bras Ci solo**, Viçosa, v.22, n.4, p.603-611, 1998.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2<sup>a</sup> ed. rev. e amp. Centro Nacional em Pesquisa em Solos, Rio de Janeiro, 212 p.,1997.
- GONÇALVES, P. A. et al. Referências tecnológicas para a produção de cebola em sistemas orgânicos. *Epagri Florianopolis*, 142:21p, 2008.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Rio de Janeiro, 2016. v.29(2), 79p. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao\\_Agricola/Levantamento\\_Sistematico\\_da\\_Producao\\_Agricola\\_\[mensal\]/Fasciculo/lspa\\_201602.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Levantamento_Sistematico_da_Producao_Agricola_[mensal]/Fasciculo/lspa_201602.pdf). Acesso em: 12 de setembro de 2016.
- LOSS, A. et al. **Rev de Ci Vida**, v.26, n.1, p.57-69, 2006.
- PANACHUKI, E. et al. **R Bras Ci Solo**, v.35, n.5, p. 1777–1786, 2011.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- SWIFT, R. S. et al. *Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods*. p. 1011-1069, 1996.



## Frações químicas da matéria orgânica em solo submetido a aplicações de dejetos suíno

**Lucas Benedet<sup>1</sup>, Cledimar Rogério Lourenzi<sup>2</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>3</sup>, Guilherme Wilbert Ferreira<sup>4</sup>, Taís Morais Barbosa<sup>4</sup>, Jucinei José Comin<sup>5</sup>**

(<sup>1</sup>) Doutorando em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Florianópolis, Santa Catarina; lucas\_benedet@hotmail.com; (<sup>2</sup>) Professor adjunto; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis, Santa Catarina; lourenzi.c.r@ufsc.br; (<sup>3</sup>) Professora titular; Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS); Porto Alegre, Rio Grande do Sul; debby.dick@gmail.com; (<sup>4</sup>) Mestrandos em Agroecossistemas; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Florianópolis, Santa Catarina; taismbarbosa@hotmail.com; guilhermewferreira@hotmail.com; (<sup>5</sup>) Professor titular; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis, Santa Catarina; j.comin@ufsc.br.

### Resumo

Os dejetos suínos quando aplicados no solo, de forma líquida ou sólida alteram a composição da matéria orgânica do solo (MOS). O objetivo do estudo é avaliar os teores de carbono (C) das frações húmicas da MOS em um solo submetido a aplicações de dejetos líquido (DL) e cama sobreposta (CS) de suínos. O trabalho foi realizado em Braço do Norte-SC com amostras de solo de um experimento instalado no ano de 2002, em um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado em sistema de plantio direto. A área experimental recebeu adubações de 90 e 180 kg N ha<sup>-1</sup> na forma de DL (DL90 e DL180) e na forma de CS (CS90 e CS180), entre 2002 a 2012, além da testemunha sem aplicação (SA). Ao final do experimento foram coletadas amostras de solo nas profundidades de 0,0-2,5; 2,5-5,0; 5,0-10,0; 10,0-20,0 e 20,0-40,0 cm e realizado o fracionamento químico da MOS. As aplicações de DL180 aumentaram os teores de AH no perfil, enquanto que as aplicações de CS elevaram os teores de HU até 5 cm. As aplicações de dejetos com maior aporte de C ao solo (DL180, CS90 e CS180) favorecem a formação de compostos orgânicos mais humificados.

**Palavras Chave:** substâncias húmicas; fracionamento químico; dejetos líquidos de suínos; cama sobreposta

### Introdução

Em propriedades suinícolas, com sistema intensivo de criação, o volume de dejetos produzidos é elevado, o que leva a aplicações excessivas em áreas de pastagem e de cultivo (Lourenzi et al., 2011). Nesse sentido, a criação de suínos em cama sobreposta (CS) gera um material seco, permitindo um maior controle de seu uso como adubo (Kunz et al., 2005).

Particularmente, a utilização de dejetos suínos como adubos pode favorecer a matéria orgânica no solo (MOS). Lourenzi et al. (2011) observaram elevação nos teores de MOS até a profundidade de 60 cm com doses crescentes de dejetos líquidos (DL). Os autores atribuíram esse efeito à adição de carbono (C) via DL e ao aumento dos resíduos culturais adicionados ao solo com adubação de DL.



Devido a processos de estabilização diferenciados, o DL e a CS apresentam diferentes graus de humificação ao serem aplicados ao solo. Portanto, a adição de dejetos pode alterar a qualidade da MOS, alterando os teores de humina (HU), ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) no solo. Assim, o objetivo do trabalho é avaliar os teores de C das frações húmicas da matéria orgânica em um solo submetido a aplicações sucessivas de DL e CS.

## Materiais e métodos

Foram utilizadas amostras de solos de um experimento em uma propriedade situada no município de Braço do Norte (SC). O experimento foi instalado no ano de 2002, sendo conduzido em sistema de plantio direto com sucessão de aveia/milho. O solo da área foi classificado como Argissolo Vermelho Amarelo (Santos et al., 2013) e antes da implantação do experimento apresentava na camada de 0-10 cm os seguintes atributos: argila 330 g kg<sup>-1</sup>; MOS 33 g kg<sup>-1</sup>; pH em água 5,1; Índice SMP 5,5; P disponível 19 mg dm<sup>-3</sup> e K trocável 130 mg dm<sup>-3</sup>; Al trocável 0,8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, Ca trocável 3 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> e Mg trocável 0,8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>.

O delineamento utilizado foi em blocos casualizados com cinco tratamentos e três repetições, em parcelas de 4,5 x 6 m. Os tratamentos aplicados anualmente de 2003 a 2012 consistiram em: sem adubação (SA); adubação de 90 e 180 kg N ha<sup>-1</sup> com DL (DL90 e DL180) e adubação de 90 e 180 kg N ha<sup>-1</sup> com CS (CS90 e CS180). Em janeiro de 2013, foram coletadas amostras de solo nas camadas de 0,0-2,5; 2,5-5,0; 5,0-10,0; 10,0-20,0 e 20,0-40,0 cm.

O fracionamento químico da MOS foi realizado conforme método descrito por Almeida (2011), obtendo-se as substâncias húmicas solúveis (C<sub>SHs</sub>) pela adição de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A separação de AF e AH foi realizada através da acidificação da solução até pH 2,0. Os teores de C nas frações líquidas foram determinados por absorvância em espectrofotômetro em 580 nm (Dick et al., 1998). Os teores de C dos AHs e HUs foram calculados a partir das equações:

$$C_{AH} = C_{SHs} - C_{AF} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$C_{HU} = C_{total} - (C_{MOPq} + C_{SHs} + C_{HCl}) \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: C<sub>MOPq</sub> = teor de carbono da matéria orgânica particulada; C<sub>HCl</sub> = teor de carbono extraído por HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os teores de C das frações HU, AH e AF em cada profundidade foram transformados (log x+1) e submetidos à análise de variância com aplicação do teste F e as médias comparadas pelo teste Tukey, p < 0.05.

## Resultados e discussões

As aplicações de DL e CS pouco alteraram os teores AFs em relação ao solo SA (Tabela 1). As adições de DL180 elevaram os teores de AHs, com exceção na camada de 10-20 cm. A adição de CS180 elevou os teores de AH nas camadas de 0-2,5 e 20-40 cm. A ausência de alterações em AF e o aumento de



AH com DL180 evidencia a promoção de compostos orgânicos mais humificados (Barreto et al., 2008). O mesmo pode ser dito com a adição de CS na camada de 0-2,5 cm, devido a sua natureza mais recalcitrante (Huang et al., 2006) e ao não revolvimento do solo, os seus efeitos sobre AH foram mais pronunciados nessa camada.

**Tabela 1.** Teores de C nas frações químicas da MOS em solo sem adubação (SA) e com adubação de 90 e 180 kg de N ha<sup>-1</sup> com dejetos líquidos (DL90 e DL180) e cama sobreposta de suínos (CS90 e CS180).

Prof., cm	SA	DL90	DL180	CS90	CS180	CV
	C, mg g <sup>-1</sup>					%
AF						
0-2,5	3,23 a <sup>(1)</sup>	3,95 a	3,99 a	3,18 a	2,68 a	12,17
2,5-5	2,64 ab	2,98 ab	3,80 a	2,10 ab	1,71 b	11,37
5-10	1,78 a	1,77 a	1,70 ab	0,94 c	1,14 bc	7,12
10-20	1,13 ab	1,09 ab	1,30 a	0,53 b	0,55 ab	20,15
20-40	0,27 a	0,62 a	0,63 a	0,44 a	0,85 a	28,15
AH						
0-2,5	5,56 b	3,37 c	10,42 a	5,85 b	8,84 a	5,92
2,5-5	5,53 b	2,18 c	8,12 a	6,07 ab	5,63 ab	6,36
5-10	3,30 b	1,74 c	6,31 a	3,06 b	3,48 b	6,46
10-20	2,81 a	0,71 b	2,64 a	2,12 a	2,67 a	17,16
20-40	0,68 b	0,34 c	2,22 a	2,85 a	2,75 a	20,55
HU						
0-2,5	29,70 c	28,93 c	30,22 c	38,04 b	47,38 a	4,31
2,5-5	19,60 d	20,59 cd	24,89 bc	29,39 ab	30,38 a	6,93
5-10	13,83 b	13,90 b	15,86 b	19,11 a	16,28 b	5,93
10-20	11,15 a	11,68 a	11,84 a	12,64 a	10,92 a	7,91
20-40	11,11 a	9,44 ab	8,85 abc	7,08 bc	6,62 c	10,89

<sup>(1)</sup> Médias seguidas pela mesma letra em cada linha não são significativamente diferentes na mesma camada de solo pelo teste de Tukey,  $p < 0.05$ .

As aplicações de CS90 e CS180 elevaram os teores de HU até 10 cm e 5 cm, respectivamente, em relação ao solo SA (Tabela 1). Na camada de 20-40 cm houve diminuição nos teores em comparação ao solo SA. O aumento de HU nas camadas mais superficiais pode estar relacionado ao manejo da adubação, que é realizada superficialmente. Esta adubação favorece a formação de compostos orgânicos mais humificados, beneficiando a formação de HU. Porém, a redução da HU aos 20-40 cm pode revelar uma alteração desta fração em AH, que aumentou nessa camada (Silva et al., 2013).



### Conclusões

As aplicações de dejetos suínos com maior aporte de C ao solo (DL180, CS90 e CS180) favorecem a formação de compostos orgânicos mais humificados.

### Agradecimentos

Ao Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água (TSGA II) pela disponibilidade de recursos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

### Referências

- ALMEIDA, H.C. Estoques e composição química dos diferentes compartimentos da matéria orgânica do solo afetados pela introdução do monocultivo de Pinus. Porto Alegre, RS. 2011, 104p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Pós Graduação em Química.
- BARRETO, A. C. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 32, p. 1471-1478, 2008.
- DICK, D. P. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 22, p. 603-611, 1998.
- KUNZ, A. et al. **Cadernos de C&T**, v. 22, n. 3, p. 651-665, 2005.
- LOURENZI, C. R. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 35, n. 5, p. 1827-1836, 2011.
- SANTOS, H. G. dos et al. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p
- SILVA, A. C. et al. **Rev Bras Ci Solo**, v. 37, p. 134-144, 2013.



## Contribuição da vegetação sob sistema integrado de produção agropecuária em Latossolo subtropical para a composição da matéria orgânica após 15 anos

Gabriel Furtado Garcia<sup>1</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>2</sup>, Ibanor Anghinoni<sup>3</sup>, Paulo César de Faccio Carvalho<sup>4</sup>

(<sup>1</sup>) Estudante de Doutorado do programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, gabrielgarciag2@hotmail.com; (<sup>2,3,4</sup>) Professora do programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, deborah.dick@ufrgs.br; (<sup>3</sup>) Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, ibanghi@ufrgs.br; (<sup>4</sup>) Departamento de Forrageiras, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, paulocfc@ufrgs.br.

### Resumo

A análise da abundância natural de  $^{13}\text{C}$  do C total do solo permite o estudo da dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS). O objetivo deste trabalho foi investigar a origem da MOS em um perfil de solo subtropical brasileiro sob sistema integrado de produção agropecuária (SIPA). O experimento foi conduzido em blocos ao acaso, com três repetições, com diferentes alturas de pastejo (10, 20 e 40 cm) em um Latossolo Vermelho Distroférrico típico. Foram coletadas amostras de solo em diferentes camadas do solo até 100 cm no tratamento com pastejo de 40 cm e de uma área de mata (referência), bem como de liteira. O teor de carbono (C) e de nitrogênio (N) foi determinado por combustão seca e as razões isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  foi analisada por combustão seca em um espectrômetro de massas acoplado a um analisador elementar. Os teores de C e de N decresceram em profundidade tanto no P40 quanto na área de mata. O valor de  $\delta^{13}\text{C}$  na camada de 0-5 cm foi típico de plantas C3, como a soja e as culturas de inverno, utilizadas nesse experimento. Nas camadas subjacentes, o valor de  $\delta^{13}\text{C}$  foi típico de plantas C4, tanto na área pastejada como na área de mata. Esses resultados indicam que após 15 anos, em ambas as áreas houve ciclagem do C apenas em superfície, demonstrando que o sistema SIPA não influencia a origem do C no solo.

**Palavras Chave:** SIPA, altura de pastejo, matéria orgânica, Assinatura isotópica

### Introdução

O incentivo a sistemas de produção que visam à segurança alimentar, mantendo a qualidade dos produtos no campo com o menor impacto ambiental e que tragam também benefícios para a sociedade são uma tendência. Os SIPA (Sistemas Integrados de Produção Agropecuária) surgem como uma excelente ferramenta por abranger melhorias produtivas, sociais e ambientais, uma vez que na sua fundamentação, preconizam-se as interações espaço-temporais entre solo, planta e animais, no meio ao qual estão inseridas (MORAINE et al., 2016).

Visando contribuir para o entendimento do ciclo do C em profundidade nesses sistemas, objetivou-se investigar a quantidade e origem da MOS ao



longo do perfil de um Latossolo Vermelho distroférico típico sob SIPA no subtropical do Brasil.

### **Materiais e métodos**

O estudo foi realizado em área experimental na Fazenda do Espinilho, município de São Miguel das Missões (28°55'58" latitude Sul, 54°20'55" longitude Oeste), RS, Brasil. O clima é quente e úmido (Cfa) (classificação Köppen) com temperatura média de 19°C e precipitação média anual de 1850 mm. O solo é um Latossolo Vermelho distroférico típico, com textura argilosa (540, 270 e 190 g kg<sup>-1</sup> de argila, silte e areia, respectivamente). Originalmente, a área era ocupada por campo nativo típico do Planalto Médio, composto por *Paspalum* spp. e *Axonopus* spp (plantas C4).

Em meados de 1960 a área foi convertida em lavoura e desde 1993 vem sendo cultivada em semeadura direta. O sistema implantado foi a cultura da soja (*Glycine max* (L.) Merrill) para produção de grãos no verão e aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.), para a produção de sementes, no inverno. O pasto é constituído de uma mistura de aveia preta + azevém (*Lolium multiflorum* L.). Essas culturas são classificadas como plantas C3. Após a colheita da soja, em junho de 2001 ocorreu a primeira entrada dos animais na área, iniciando o sistema de sucessão.

O delineamento experimental dos tratamentos, que consistem em diferentes intensidades de pastejo no período hibernar (10, 20, 30 e 40 cm de altura de pastejo) foi o de blocos ao acaso, com três repetições.

Para o presente trabalho, considerou-se apenas o tratamento com 40 cm de altura de manejo do pasto, além de uma área adjacente sob mata nativa secundária como referência (mata). Após 15 anos da implantação do experimento, antes da semeadura da soja, foram abertas trincheiras para coleta de duas subamostras de solo nas camadas 0-5, 5-10, 10-20, 40-60, 80-100 cm. Também foram coletadas amostras de serapilheira (serapilheira nova (LN) - fração superior da serapilheira, menos decomposta; e serapilheira velha (LV) - fração subjacente da serapilheira com tecidos vegetais já em estágio intermediário de alteração) e esterco.

O teor de C e de N do solo foi analisado por combustão seca e a abundância natural de <sup>13</sup>C e de <sup>15</sup>N foi determinada nas amostras de serapilheira, esterco e nas camadas de solo (analisador elementar acoplado a um espectrômetro de massas) modelo Flash EA1112, Thermo Electron Corporation, Milan, Italy. Os resultados obtidos foram analisados por estatística descritiva, obtendo-se média e desvio padrão.



## Resultados e discussões

Os maiores teores de C e N foram observados na área de mata, comparativamente a área pastejada (P40) (Tabela 1). Os teores de C e de N decresceram em profundidade tanto no P40 quanto na área de mata, evidenciando o menor aporte de carbono pela diminuição do aporte radicular nas camadas mais profundas. Todavia a relação C/N aumentou ao longo do perfil indicando um empobrecimento relativo de N.

Em latossolos subtropicais foi observado um comportamento inverso de relação C/N o que foi associado ao aumento da humificação em profundidade (Dick et al, 2005). No presente trabalho, o aumento da relação C/N ao longo do perfil pode estar associado à contribuição da vegetação endógena. O aumento dos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  em profundidade, sugerem decomposição preferencial do isótopo mais leve de N.

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da camada de 0-5 cm de P40 e da área de mata foram semelhantes aos da serrapilheira das culturas de sucessão (lavoura + pastagens) e esterco (Tabela 1). Esses resultados indicam o resíduo vegetal aportado nos últimos 15 anos na camada superficial são de plantas C3. Entretanto, abaixo de 5 cm em ambas áreas, a assinatura isotópica se aproxima dos valores apresentados por plantas C4, tais como as plantas originais da área (*Paspalum* spp. e *Axonopus* spp). Esses resultados indicam que a contribuição da nova vegetação sob SIPA para a composição da MOS não foi relevante após 15 anos.

**Tabela 1:** Teor de carbono e de nitrogênio, razão C/N e assinatura isotópica natural de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  de Latossolo ao longo do perfil, sob SIPA com altura de pastejo de 40 cm (P40) e em área de mata.

Amostras	Mata					P40				
	$\delta^{13}\text{C}$	C <sup>1</sup>	N <sup>1</sup>	$\delta^{15}\text{N}$	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	C <sup>1</sup>	N <sup>1</sup>	$\delta^{15}\text{N}$	C/N
	‰	%		‰		‰	%		‰	
LN	-25.18±3,6	38.5±2,1	2.5±0,3	2.03±0,2	15.4	-26.74±1,3	41.9±3,2	1.3±0,5	0.80±0,3	36.1
LV	-26.28±1,3	39.3±4,3	1.5±0,3	2.42±1,0	20.4	-27.50±1,4	31.6±7,1	1.2±0,2	1.31±0,3	27.7
Esterco	-	-	-	-	-	-27.82±1,2	41.8±8,1	1.3±0,2	4.59±0,3	33.1
0-5 <sup>2</sup>	-22.88±0,2	4.8±0,2	0.5±0,3	10.40±1,7	10.3	-21.34±0,6	3.1±0,3	0.3±0	6.61±2,3	11.0
5-10 <sup>2</sup>	-17.37±0,1	2.7±0,1	0.3±0,3	14.00±2,1	10.7	-17.51±0,5	2.2±0,4	0.2±0	8.20±2,7	11.5
10-20 <sup>2</sup>	-16.01±0,3	2.0±0,1	0.2±0,3	12.70±2,3	11.8	-15.34±0,2	1.8±0,2	0.1±0,1	10.04±4,0	12.6
40-60 <sup>2</sup>	-13.15±0,1	1.2±0,1	0.1±0,3	16.00±3,6	12.4	-13.65±0,4	1.4±0,2	0.1±0,1	14.42±8,1	14.5
80-100 <sup>2</sup>	-14.84±0,1	0.8±0,1	0.1±0,3	16.40±4,2	9.8	-14.07±0,1	0.9±0,1	0.1±0,1	22.17±14	16.2

$\delta^{13}\text{C}$  = assinatura isotópica de  $^{13}\text{C}$ ;  $\delta^{15}\text{N}$  = assinatura isotópica de  $^{15}\text{N}$ ; <sup>1</sup> = Teor em % de Carbono orgânico (C) do solo e teor de N total do solo, C/N = relação C/N, LN = liteira nova, LV= liteira velha, <sup>2</sup> = Profundidade em cm.



O fato de o mesmo ter ocorrido na área de mata secundária indica que esse comportamento está relacionado com as condições do solo e não com o uso do solo. Possivelmente o teor de C do solo original já estava próximo à condição de saturação do solo e por isso não houve seu aumento em profundidade sob 15 anos de SIPA.

### Conclusões

Em 15 anos após implantação da SIPA, a nova vegetação contribuiu relevantemente para a composição da MOS apenas na camada superficial de 5 cm. Nas camadas abaixo de 0-5 cm a assinatura isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  indica a origem do C no solo proveniente do campo nativo (pastagem original) tipicamente de plantas C4.

### Referências

- DICK, D. P.; GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, v. 124, n. 3, p. 319-333, 2005.
- MORAINE, M.; DURU, M.; THEROND, O. A social-ecological framework for analyzing and designing integrated crop-livestock systems from farm to territory levels. **Renew. Renewable Agriculture and Food Systems**, Cambridge, v. 1, n. 1, p. 1-14, 2016.



## Efeito da aplicação de dejetos suínos por 16 anos sobre área de plantio direto na resistência do solo à penetração

**Arthur Gouveia Guimarães<sup>1</sup>, Felipe Nogueira Fonseca<sup>1</sup>, Ana Isa Coelho<sup>1</sup>, Renato Lara de Assis<sup>2</sup>, June Sherrer Menezes<sup>3</sup>, Rose Luiza Moraes Tavares<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante de Agronomia; Universidade de rio verde; Rio verde, Goiás; arthurgouveia2011@hotmail.com; nogueira\_441@hotmail.com; anaisabcagro@gmail.com

<sup>(2)</sup> Professor; Instituto Federal Goiano, Campus de Iporá, Goiás; relassis@bol.com.br;

<sup>(3)</sup> Professor; Universidade de rio verde; Rio verde, Goiás; june@unirv.edu.br; roseluiza@unirv.edu.br.

### Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da aplicação DLS na redução da resistência do solo à penetração (RP) em um Latossolo Vermelho distrófico sob plantio direto. Para isso, foi avaliada uma área sob plantio direto com sucessão de culturas soja e milho que têm recebido aplicação anual de dejetos líquidos de suíno (DLS) por 16 anos em Rio Verde/GO, sendo que as parcelas experimentais consistiram em doses (25, 50 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) e uma parcela controle. A avaliação da RP foi feita com a utilização de um penetrômetro digital. Os resultados indicaram efeito não significativo da aplicação de DLS na RP quando comparado com a parcela controle, porém, há uma tendência de o valor da resistência do solo à penetração ser menor na camada 0-20 cm do que na camada de 20-40 cm.

**Palavras Chave:** Latossolo, qualidade física, penetrômetro.

### Introdução

O uso de dejetos líquidos suínos têm sido bastante utilizado em sistema de plantio direto, resultando em possibilidades de seu reaproveitamento em grandes centros de criação de suínos, com inúmeros benefícios à agricultura, mais especificamente ao solo, pois possui grande potencial como fertilizante orgânico e condicionador do solo, o que favorece a qualidade física do solo (Arruda et al., 2010). Porém, nem sempre é possível detectar o efeito benéfico da aplicação de dejetos suínos no solo, devido a diversos fatores tanto ambientais (temperatura, chuva) quanto relacionados a matriz orgânica que pode variar entre os anos de aplicação. Visando entender melhor os benefícios da aplicação de dejetos suínos na qualidade física do solo sob plantio direto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da aplicação de dejetos líquidos suínos na redução da resistência do solo à penetração em um Latossolo Vermelho distrófico sob plantio direto em Rio Verde/GO/Brasil.

### Materiais e métodos

A área experimental está localizada no município de Rio Verde - GO. O clima da região é do tipo Aw (seco no inverno e úmido no verão) de acordo com classificação de Koppen e o solo da área foi classificado como Latossolo Vermelho distrófico, com textura argilosa. A área recebe aplicação de DLS por



16 anos (desde 2000) e, vem sendo cultivada com sistema de plantio direto com sucessão de soja e milho. As parcelas experimentais consistem na aplicação ou não de DLS com diferentes doses (25, 50 e 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) e uma parcela controle (Plantio direto sem aplicação de dejetos líquidos suínos). O experimento tem sido conduzido em campo com delineamento experimental de blocos ao acaso (DBC) com 4 tratamentos (doses de dejetos suínos) e 3 repetições.

Para a determinação da RP, foi utilizado um penetrôgrafo com registro eletrônico dos dados até 40 cm de profundidade do solo e em 3 locais diferentes em cada parcela. Foram coletadas, com auxílio de trado, 3 amostras de solos em cada parcela para avaliação da umidade do solo. Os dados foram submetidos ao teste estatístico de normalidade dos dados Shapiro-Wilk e cálculo do desvio padrão. Para comparação entre médias, foi utilizado o teste de tukey a 5% de probabilidade.

## Resultados e discussões

Os valores médios de RP na área variam de 2,5-2,6 MPa (Tabela 1), cujos valores podem ser considerados como críticos para o cultivo de soja no tipo de solo avaliado (Latosolo Vermelho distrófico) segundo alguns autores (Guimarães et al., 2013; Betioli Júnior et al., 2012) e pela classificação da Soil Survey Staff (1993). Em estudo de Assis et al. (2009), os autores também detectaram a resistência do solo à penetração de 2,5 MPa para um Latossolo Vermelho distrófico.

Tabela 1. Estatística descritiva de dados de RP em área sob plantio direto após 16 anos com aplicação de DLS com diferentes doses de aplicação.

Doses DLS	N	Média	Mínimo	Máximo	DP	CV
		----- MPa -----				
						%
0 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	180	2,65	0,00	3,76	1,35	40,85
25 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	180	2,50	0,01	3,54	1,18	37,34
50 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	180	2,54	0,00	3,74	1,29	40,81
100 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup>	180	2,53	0,00	3,69	1,24	38,96

N: número de medições; DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação (%).

A adição de DLS por 16 anos em área sob plantio direto não apresentou efeitos significativos na qualidade física do solo, que pudesse ser detectado pela redução da RP, pois nota-se diferença não significativa ( $p > 0,05$ ) com e sem aplicação do DLS (Tabela 2). Contudo, outras análises físicas (densidade e porosidade do solo) estão sendo feitas visando elucidar a causa desses resultados. Em estudo de Oliveira et al. (2015), os autores detectaram efeito positivo da adição de DLS avaliando-se a RP, porém, somente na camada superficial (0-10 cm), enquanto que nas camadas de solo variando de 10 a 40 cm, não houveram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ), sendo que além da resistência à penetração, os mesmos autores avaliaram outros atributos físicos



do solo e chegaram a conclusão de que não foi constatada evidências conclusivas de que o DLS tenha causado alterações físicas no solo.

Da mesma forma, outros autores também não identificaram efeitos significativos da aplicação de DLS na qualidade física do solo, por exemplo, Costa et al. (2011), quando avaliaram atributos físicos do solo e produtividade do milho sob diferentes sistemas de manejo e adubações, concluíram que o uso de DLS não apresentou potencial para melhorar as condições físicas do solo. Segundo Arruda et al. (2010), que avaliaram a estrutura física de um Latossolo Vermelho sob plantio direto em Santa Catarina, os autores também não verificaram efeito significativo com a aplicação de DLS nas doses 50, 100 e 200  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ , porém, os autores trabalharam com a abordagem que a aplicação de DLS foi capaz de manter a qualidade física do solo quando comparado com o tratamento testemunha.

Tabela 2. Valores de RP nas camadas 0-20 e 20-40 cm em área sob plantio direto após 16 anos com aplicação de dejetos suínos em diferentes doses.

Profundidade	Dose (s) de Dejeto suíno				Média Total
	0 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	25 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	50 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	100 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$	
	----- MPa -----				
<b>0-20 cm</b>	1,91 Ab	1,95 aB	1,90 aB	1,97 Ab	1,93 B
<b>20-40 cm</b>	3,42 Aa	3,13 aA	3,21 aA	3,05 Aa	3,20 A
Média Total	2,51 a	2,54 a	2,55 a	2,67 a	

Médias seguidas por mesma letra minúscula (entre colunas comparam o efeito da dose) e letras maiúsculas (entre linhas comparam o efeito da profundidade) não diferem entre si pelo teste de tukey a 5% de probabilidade.

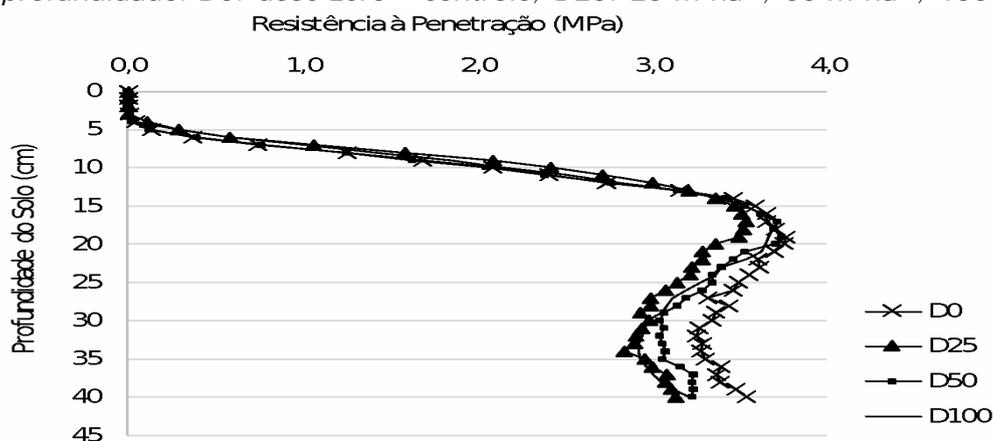
Observou efeito significativo no valor da resistência a penetração entre as profundidades, sendo que a maior resistência do solo à penetração foi detectada na camada 20-40 cm quando comparada com a superficial 0-20 cm para todas as parcelas avaliadas (Tabela 1), cujos resultados podem ser justificados em função do teor de matéria orgânica do solo na camada superficial do solo que tende a apresentar camadas de solo mais estruturadas, com maior porosidade e menor densidade do solo, refletindo em menor resistência do solo à penetração.

A figura 1 apresenta, em profundidade (0-40 cm), o efeito da resistência do solo à penetração, onde a maior resistência foi observada na camada de solo 15-20 cm e com tendência de diminuição da resistência de 30-40 cm. Apesar da média geral dos valores de resistência à penetração entre tratamentos ter sido não significativa ( $p < 0,05$ ), é possível analisar, uma tendência de menor resistência do solo à penetração em profundidade nas parcelas com aplicação de DLS ( $D_{25}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{100}$ ) quando comparado com a parcela sem aplicação ( $D_0$ ) (Figura 1), sendo possível assim, observar o efeito benéfico da adição de DLS por 16 anos na melhoria da estrutura física do solo e menor resistência à penetração na área de plantio direto, independentemente da dose aplicada.



Nesse sentido, a avaliação vertical do solo para dados de resistência à penetração torna-se fundamental visto que pode apresentar resultados não detectados somente com a avaliação por médias ou horizontal ou entre parcelas/tratamentos, o que poderá mudar a abordagem ou conclusão de um estudo.

Figura 1. Efeito da aplicação de diferentes doses de DLS por 16 anos em área sob plantio direto na RP em profundidade. D0: dose zero – controle; D25:  $25 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ; D50:  $50 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ; D100:  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ .



## Conclusões

A adição de dejetos suínos por 16 anos em área sob plantio direto não apresentou efeitos significativos na qualidade física do solo pela avaliação de resistência do solo à penetração. No entanto, em profundidade do solo, há uma tendência a diminuição do valor da resistência à penetração quando comparada a camada de 0-20 cm com a de 20-40 cm. Contudo mais estudos são necessários para elucidar a causa desses resultados.

## Agradecimentos

À Universidade de Rio Verde/GO pelo apoio logístico para realização do trabalho e ao Prof. Renato Lara de Assis do IF Goiano de Iporá/GO pelo apoio na execução e análises.

## Bibliografia

- Arruda, C. A. O. et al. **Ciênc Agrotec**, v. 34, p. 804-809. 2010.
- Betioli Júnior, E. et al. 2012. **R Bras Ci Solo**, v. 36, p. 971-982, 2012.
- Guimarães, R. M. L. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 37, p. 1512-1521, 2013.
- Oliveira, M. S. et al. **Rev Bras Eng Agríc Ambient**, v. 19, p. 280-285, 2015.
- Soil Survey Staff. Soil survey manual. (Handbook, 18). Washington: USDASCS. U.S. Gov. Print. Office, 1993. 437p.
- Warrick, A. W.; Nielsen, D. R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D. (Ed.). Applications of soil physics. New York: Academic, 1980, p.319-344.



## Synchrotron-based P K-edge XANES spectroscopy reveals changes in phosphorus species in the rhizosphere of maize and sugarcane

**Juliane K. Ishida<sup>1</sup>, Andressa M. Venturini<sup>1</sup>, Caio A. Yoshiura<sup>1</sup>, Gabriela F. Campos<sup>1</sup>, Lucas M. Leite<sup>1</sup>, Lucas R. Oliveira<sup>1</sup>, Douglas Galante<sup>2</sup>, Fábio Rodrigues<sup>3</sup> and Siu Mui Tsai<sup>1</sup>**

<sup>(1)</sup> University of Sao Paulo, Center of Nuclear Energy in Agriculture, Piracicaba, Brazil. <sup>(2)</sup> Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Campinas, Brazil. <sup>(3)</sup> University of São Paulo, Chemistry Institute, São Paulo, Brazil. E-mail: julianeishida@gmail.com

### Abstract

P is a growth-limiting nutrient for plants and the application of phosphate fertilizers is required to maintain the productivity. Here, we applied the K-edge XANES spectroscopy to evaluate the impact of agricultural management strategies on P speciation of rhizosphere and bulk soils of two relevant crops for biofuel production, sugarcane and maize. Our results showed that in sugarcane field the profiles of P species identified in soils attached to the roots differed from those found apart from the plants. Additionally, in rhizosphere soils from maize grown on fertilized and straw-covered soils and in those collected from sugarcane under non-burned harvesting system, 11.7% and 15% of total P was found to be sorbed in organic matter, respectively. Thus, such condition favor the plants since the decomposition of organic compound may gradual generate the bioavailable forms of P. Thus, the unburned sugarcane harvesting system and maize grown under fertilized and straw-covered soils showed the increase of labile P in the rhizosphere and represented the recommended strategies for the rational management of P in these crops.

**Key words:** Phosphorus, XANES, speciation, soil, rhizosphere, plant

### Introduction

Phosphorus is one of the macronutrients required for plant growth and development. The low solubility of phosphates and their characteristic to be highly adsorbed to insoluble forms turn this nutrient a limiting factor for plant growth. To overcome this issue, the application of P-enriched fertilizers above the threshold for crop requirements led to significant environmental concerns. The thin soil layer in direct contact with root surface, known as rhizosphere, offered critical information about the dynamics of nutrient absorption (SHEN et al., 2011). This microenvironment is highly influenced by the activity of root cells and symbiotic microbial communities (PHILIPPOT et al., 2013), which impact the soil physico-chemical characteristics. Therefore, analysis of rhizosphere soils in commercial crops may provide clues to increase profitability in the fields, while minimizing the environmental impacts. Here, our P speciation results by XANES spectroscopy provided profiles of P composition in rhizosphere soil in sugarcane and maize, two main crops for biofuel production.



## Materials and Methods

**Soil collection and mesocosm experiments:** the soil for sugarcane experiment was collected in Piracicaba, state of São Paulo, Brazil. Two adjacent regions under non-burned harvesting system (22°41'25.4"S 47°47'06.3"W); and a farm with the pre-harvesting burning strategy (22°41'23.3"S 47°47'50.3"W). The soil from maize field (22°50'28.22"S, 48°1'1.7"W) was collected from top soil (0-25 cm deep) in the Anhumas Experimental Station of the Department of Genetics, Luiz de Queiroz College of Agriculture (ESALQ) – University of São Paulo (USP). In mesocosm scale we applied three crop management strategy: (1) soil covered with 500 kg/ha of corn straw; (2) 90 kg/ha of topdressing urea fertilization at full expansion stage of 4<sup>th</sup>-5<sup>th</sup> Sugarcane leaves ; (3) combination of straw-covered and fertilized soil. For control, plants were maintained without any treatment.

**Determination of P speciation using synchrotron radiation:** prior to the analysis, the soil samples were roughly homogenized using mortar and pestle and passed through a ~100-mesh using a silkscreen screen as a sieve. The sifted soil was pressed to pastilles and carefully mounted in a stainless-steel sample holder, using the P-free conductive tape (Kapton® tape) to fix the samples. All the samples were analyzed by X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy at the P K-edge at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) in Campinas, Brazil (electron storage ring of 1.37 GeV with a beam current of 110-300 mA). The reference energy ( $E_0$ ) was calibrated to  $E_0 = 2145.5$  eV. The XANES data was collected using the fluorescence-yield mode under an energy range of 2120 to 2300 eV in 1 eV (2120 to 2145 eV; 2182 to 2220 eV), 0.2 eV (2145.2 to 2180 eV) and 3 eV increments (2223 to 2300). Each spectrum was the result of merging 10-15 individual scans. The data was analyzed using ATHENA software package (RAVEL; NEWVILLE, 2005). The spectra were baseline corrected (energy region: 2120-2140 eV) and edge-normalized (energy region: 2150-2200 eV). The contribution of different P species to total P was estimated by linear combination fitting (LCF). The reference spectra of sorbed organic and inorganic phosphate binding to different soil compounds were obtained from previously published results (PRIETZEL et al., 2016).

## Results and discussion

We used the XANES spectra to evaluate the impact of harvesting systems on P speciation in the root-attached soils. In the bulk soil under unburned harvesting practice 7% of total P was represented by apatite, 32.3% by phosphate-montmorillonite, 7.7% of Ca-phytate and 57.9% of  $\text{FePO}_4$  (Fig. 1A). This data was compared to the P speciation of soil from pre-harvesting burning field, in which apatite was not detected, the phosphate-montmorillonite reduced to 25%, while the amount of Ca-phytate doubled. In the rhizosphere samples



from the unburned soils the amount of phosphate sorbed into soil organic matter (15%) was higher compared to pre-harvesting burning practice (10.7%) (Fig. 1A). For maize analysis, the fate of P in the rhizosphere soil were examined under three common crop management (described in material and method section). Our analysis showed that in rhizosphere soil from plants grown on fertilized and straw-covered substrate contained higher amount of phosphate conjugated to organic matter (11.7%) (Fig. 1B).

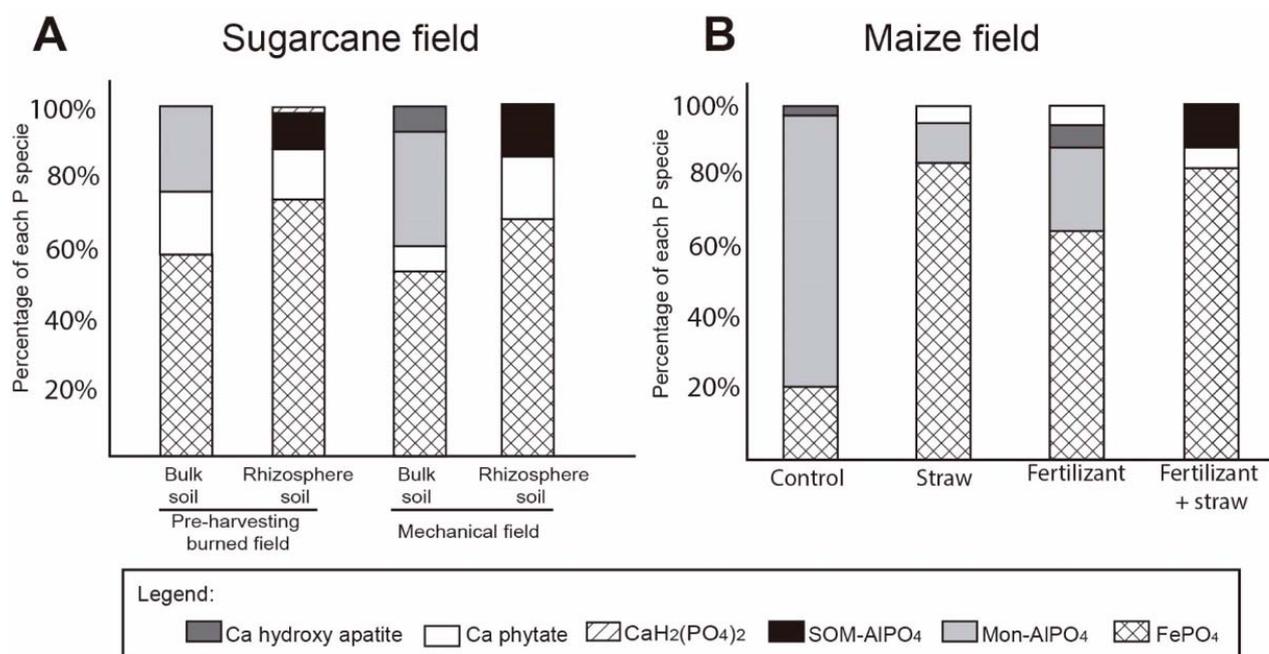


Figure 1: Combinations of standards yielding the best fits to P K-edge XANES showing the contribution of different species of P on the total content of soil element. (A) Soils collected in the rhizosphere region of sugarcane cultivated in mechanical (non-burned) and under pre-harvesting fields. (B) Samples collected from rhizosphere region of maize without any treatment (control), growing on straw-covered surface, after fertilization and fertilized-covered soil

The P-attached to organic matter plays a relevant role on P dynamics in the soils. As it decomposes, the less complex carbon compounds releases the bound phosphate to the environment that enhance the P solubility (GUPPY et al., 2005; SOINNE et al., 2014). Since the degradation of organic matter is a slow process, the release of bioavailable P occurs gradually which is a desirable mechanism for agricultural soil management. The P-sorbed to organic matter were observed on rhizosphere soil from green sugarcane (Fig. 1A) and in doubled treated maize (Fig. 1B), revealing the potential beneficial of those practices for the plant P uptake.



## Conclusion

Our results indicated that the unburned harvesting system increased the labile form of P which can rapidly turn over to soluble and readily available P forms for sugarcane. For maize field, our data showed that the straw-covered soil conjugated to fertilizer application increased the amount of phosphate associated to soil organic matter which upon decomposition gradually release the soluble and available P in the rhizosphere soil which might be more reliable to ensure efficient and rational use of phosphate.

## References

- GUPPY, C. N. et al. **Aust J Soil Res**, v. 43, n. 2, p. 189, 2005.  
PHILIPPOT, L. et al. **Nat Rev Microbiol**, v. 11, n. 11, p. 789–99, 2013.  
PRIETZEL, J. et al. **J Synchrotron Rad**, v. 23, n. 2, p. 532–544, 2016.  
RAVEL, B.; NEWVILLE, M. **J Synchrotron Rad**, v. 12, n. 4, p. 537–541, 2005.  
SHEN, J. et al. **Plant Physiol**, v. 156, n. 3, p. 997–1005, 2011.  
SOINNE, H. et al. **Geoderma**, v. 219–220, p. 162–167, 2014.



## Cobre nas frações químicas da matéria orgânica em solo submetido a aplicações de dejetos de suínos

**Cledimar Rogério Lourenzi<sup>1</sup>, Carlos Alberto Ceretta<sup>2</sup>, Adriana Cancian<sup>3</sup>, Tadeu Luiz Tiecher<sup>4</sup>, Alcenir Cláudio Bueno<sup>5</sup>, Daniela Basso Facco<sup>6</sup>.**

<sup>(1)</sup> Professor do Departamento de Engenharia Rural; Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); Florianópolis, SC; E-mail: lourenzi.c.r@ufsc.br; <sup>(2)</sup> Professor do Departamento de Solos; Universidade Federal de Santa Maria (UFSM); Santa Maria, RS; E-mail: carlosceretta@ufsm.br; <sup>(3)</sup> Estudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; E-mail: cancian.adriana@gmail.com; <sup>(4)</sup> Estudante de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; UFSM; Santa Maria, RS; E-mail: tadeu.t@hotmail.com; <sup>(5)</sup> Estudante de Agronomia; UFSC, SC; E-mail: alcenircbueno@gmail.com; <sup>(6)</sup> Estudante de Agronomia; UFSM; Santa Maria, RS; E-mail: danielabassofacco@hotmail.com

### Resumo

Aplicações de dejetos de suínos no solo podem alterar a dinâmica da matéria orgânica bem como de elementos, como o cobre (Cu). O objetivo do trabalho foi avaliar a distribuição de Cu nas frações químicas da matéria orgânica em Argissolo submetido a aplicações de dejetos de suínos. O estudo foi realizado em um Argissolo após 19 aplicações das doses de 0, 40 e 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de dejetos líquidos de suínos (DS), no período de maio de 2000 a janeiro de 2008, quando foram coletadas amostras de solo nas camadas de 0-4, 4-8, 8-12, 12-16 e 16-20 cm. Foram determinados os teores de carbono orgânico total (COT), Cu total, fracionamento químico da matéria orgânica e determinados os teores de Cu nas frações químicas obtidas. O uso continuado de dejetos de suínos promoveu incremento nos teores de COT e Cu total no solo. Os maiores teores de Cu foram observados nas frações mais lábeis da matéria orgânica do solo, como o HCl e AF, indicando alta disponibilidade às plantas e suscetibilidade a processos de transferências.

**Palavras Chave:** ácido fúlvico, ácido húmico, humina, adubação orgânica.

### Introdução

A suinocultura está entre as principais atividades agropecuárias do Brasil, sendo desenvolvida, principalmente, na Região Sul do país, gerando um elevado volume de dejetos. A alternativa mais comumente utilizada pelos produtores para o descarte dos resíduos gerados é a aplicação dos mesmos em áreas cultivadas como fonte orgânica de nutrientes. Dessa forma, repetidas aplicações de dejetos pode incrementar o teor de matéria orgânica do solo (Lourenzi et al., 2011). Além disso, altas concentrações de metais, como o Cu, nos dejetos, aliado a aplicações sucessivas, tendem a causar acúmulo desse elemento no solo, tornando os dejetos uma fonte com alto potencial de contaminação ambiental. Como o Cu apresenta alta afinidade pela fração orgânica do solo (Giroto et al., 2010a), é importante investigar em quais frações da matéria orgânica do solo ocorre maior acúmulo de Cu. Dessa forma, o objetivo do trabalho é avaliar a distribuição de Cu nas frações químicas da matéria orgânica em Argissolo submetido a aplicações de dejetos de suínos.



## Materiais e métodos

O estudo foi desenvolvido em experimento conduzido em Santa Maria/RS, em um Argissolo Vermelho (Santos et al., 2013), no período de maio de 2000 a janeiro de 2008, sob sistema de plantio direto. Neste período foram realizadas 19 aplicações das doses de 0, 40 e 80 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de dejetos líquidos de suínos (DS). O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso com três repetições, sendo que ao final do experimento foram coletadas amostras de solo nas camadas 0-4, 4-8, 8-12, 12-16 e 16-20 cm.

Foram determinados os teores de carbono orgânico total (COT) (Embrapa, 1997), teores de Cu total (USEPA 3050B, 1996) e realizou-se o fracionamento químico da matéria orgânica do solo, conforme descrito por Almeida et al. (2012), obtendo-se as seguintes frações: extrato ácido (HCl), substâncias húmicas (SH) [ácido fúlvico (AF) + ácido húmico (AH)] e humina (HU). Nas frações HCl, SH e AF foram determinados os teores de Cu em espectrofotômetro de absorção atômica (EAA), enquanto que a fração HU foi submetida ao método USEPA 3050B (1996) e os teores de Cu no extrato ácido obtido foram determinados em EAA. Os teores de Cu na fração AH foram obtidos pela equação:  $Cu_{AH} = Cu_{SH} - Cu_{AF}$ .

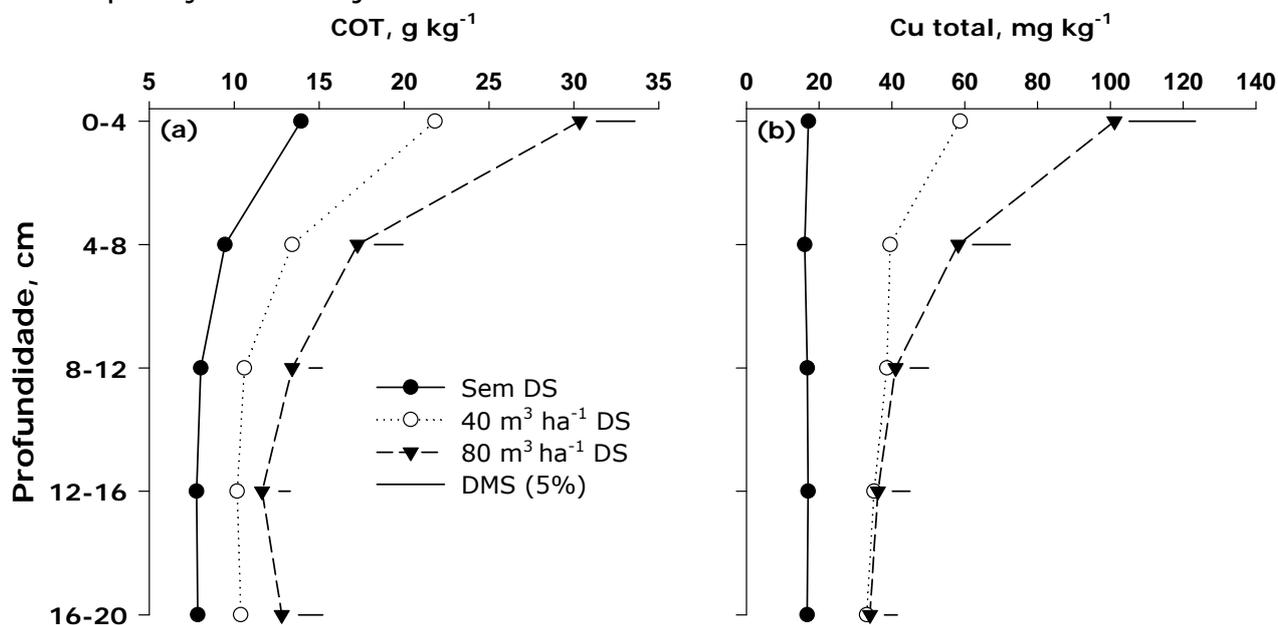
Os dados obtidos foram submetidos a análise de variância e, quando observada diferença significativa, as médias foram comparadas pela diferença mínima significativa (DMS), para os teores de COT e Cu total, e pelo teste de Skott Knott, para os teores de Cu nas frações químicas, ao nível de 5% de probabilidade de erro.

## Resultados e discussões

As aplicações sucessivas de dejetos de suínos promoveram incremento nos teores de COT e também de Cu total em todas as camadas avaliadas, sendo os maiores teores observados na camada superficial (Figura 1). Em relação ao COT, as aplicações superficiais dos dejetos bem como a maior produção de matéria seca pelas culturas que recebem aplicações de dejetos favorecem os maiores acúmulos, especialmente, nas camadas superficiais, como também observado por Lourenzi et al. (2011). Já para o Cu, devido a sua baixa mobilidade no solo, por formar ligações específicas com grupos funcionais de superfície, ocorreu maior acúmulo nas camadas superficiais do solo. Além disso, o Cu apresenta alta afinidade por grupos funcionais da matéria orgânica do solo, como observado por Girotto et al. (2010a), o que explica o comportamento semelhante ao observado para o COT nas camadas avaliadas.



Figura 1. Teores de carbono orgânico total (COT) e Cu total em Argissolo após 19 aplicações de dejetos de suínos.



Em relação a distribuição do Cu nas frações químicas da matéria orgânica do solo, os maiores teores foram observados nas frações HCl e AF (Tabela 1). Além disso, nas frações mais estáveis, especialmente a HU, não foram observadas diferenças entre os tratamentos quanto ao teor de Cu nessa fração (Tabela 1). Isso indica que o acúmulo de Cu no solo do presente estudo ocorreu em frações mais lábeis, indicando que sucessivas aplicações de dejetos promovem incrementos de Cu em frações mais disponíveis as plantas (Giroto et al., 2010a) e também podem aumentar a suscetibilidade desse elemento as transferências, especialmente, por escoamento superficial.



Tabela 1. Cobre nas frações químicas da matéria orgânica em Argissolo submetido a aplicações de dejetos de suínos. <sup>1</sup>Médias seguidas pela mesma letra, minúscula na coluna e maiúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Scott Knott ( $\alpha = 0,05$ ); ns= não significativo a 5% de probabilidade de erro.

Prof., cm	Controle			CV, %	Controle			CV, %
	-----Cu, mg kg <sup>-1</sup> -----				-----Cu, mg kg <sup>-1</sup> -----			
	HCl				AH			
0-4	0,89 <sup>ns</sup> C	7,05 aB	55,01 aA	0,6	2,83 <sup>ns</sup> C	13,22 aB	18,60 aA	10,3
4-8	0,91 B	3,98 bB	29,38 bA	19,3	2,98 B	5,81 bA	5,65 bA	21,7
8-12	0,93 C	2,45 cB	14,64 cA	11,4	2,23 C	5,98 bA	4,49 bB	16,6
12-16	0,99 C	1,46 dB	8,26 dA	6,3	2,15 B	4,24 bA	3,40 cA	18,2
16-20	0,94 C	0,72 eB	5,05 dA	4,2	1,55 B	4,82 bA	2,71 cB	20,2
CV, %	9,2	4,0	8,00		25,7	13,9	14,1	
	AF				HU			
0-4	4,32 aC	25,82 aA	20,63 aB	11,4	8,70 bA	9,59 <sup>ns</sup> A	9,62 <sup>ns</sup> A	7,2
4-8	5,07 aC	14,59 bA	6,91 bB	7,5	8,29 bA	9,16 A	10,47 A	9,5
8-12	3,23 bB	6,95 cA	3,91 cB	8,9	7,73 bA	7,92 A	9,19 A	8,4
12-16	4,74 aB	5,82 cA	3,51 cC	9,8	8,19 bA	8,07 A	10,09 A	10,9
16-20	3,52 bA	4,39 dA	3,85 cA	10,8	9,93 aA	7,99 B	8,07 B	7,2
CV, %	9,6	7,4	18,0		7,1	9,8	9,1	

## Conclusões

O uso continuado de dejetos de suínos promoveu incremento nos teores de COT e Cu total no solo. Os maiores teores de Cu foram observados nas frações mais lábeis da matéria orgânica do solo, como o HCl e AF, indicando alta disponibilidade às plantas e suscetibilidade a processos de transferências.

## Referências

- ALMEIDA, H. C. et al. Distribution of chemical compartments of soil organic matter and C stocks of a Cambisol from south Brazil as affected by pinus afforestation. **Química Nova**. v. 35, p. 1329-1335, 2012.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- GIROTTI, E. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.955-965, 2010a.
- LOURENZI, C. R. et al. Soil chemical properties related to acidity under successive pig slurry applications. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1827-1836, 2011.
- SANTOS, H. G. et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.
- USEPA. **Acid Digestion of Sludges, Solids and Soils, USEPA 3050B**, In SW-846 Pt 1. Office of Solid and Hazardous Wastes, USEPA, Cincinnati, OH, 1996.



## Manejo dos resíduos da colheita de eucalipto e composição química da matéria orgânica em solo arenoso

**Juscilaine Martins<sup>1</sup>, Deborah Dick<sup>2</sup>, Gustavo Mattioda<sup>3</sup>, Jackson F. B. de São José<sup>4</sup>, Cimélio Bayer<sup>5</sup>, Elias F. de Araújo<sup>6</sup>**

<sup>(1)</sup>Mestranda em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; juscilainem@gmail.com; <sup>(2)</sup>Professora do Instituto de Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS; debby.dick@gmail.com; <sup>(3)</sup>Estudante de Engenharia Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; gustavomattioda@hotmail.com; <sup>(4)</sup>Doutorando em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; jacksonbrilhante1@gmail.com; <sup>(5)</sup> Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; cimelio.bayer@ufrgs.br; <sup>(6)</sup> Engenheiro Florestal, CMPC Celulose Riograndense, Guaíba, RS; efaraujo@cmpcrs.com.br.

### Resumo

Na silvicultura o adequado manejo dos resíduos da colheita é uma estratégia para manutenção da qualidade do solo. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de três manejos de resíduo nos teores de carbono orgânico total (COT) e de substâncias húmicas (SH) no perfil de um Neossolo Quartzarênico, a fim de definir o mais adequado para o solo arenoso. Os manejos adotados foram: RR – remoção dos resíduos, MR – manutenção dos resíduos e RRS – remoção dos resíduos e da serrapilheira. Na camada superficial o teor de carbono e a CTC foram, respectivamente, de 15,9 mg.g<sup>-1</sup> e 6,2 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> no manejo MR, de 10,7 mg.g<sup>-1</sup> e 5,0 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> no RR e de 4,8 mg.g<sup>-1</sup> e 2,6 cmol<sub>c</sub>.dm<sup>-3</sup> no RRS. Nas camadas superiores os teores de ácido húmico (AH) foram maiores que os de ácido fúlvico (AF). Em profundidade os teores de AF aumentam em comparação aos teores de AH. A manutenção dos resíduos promove o acúmulo da matéria orgânica (MO) no solo arenoso, principalmente na camada superficial (0 – 10 cm), onde ocorre também a ciclagem deste material. A CTC deste solo responde essencialmente ao incremento de MO. A manutenção dos resíduos da colheita do eucalipto demonstra ser a melhor estratégia de manejo para incremento no teor de MO e, conseqüentemente, da qualidade do solo arenoso.

**Palavras Chave:** Fracionamento químico, carbono, substâncias húmicas.

### Introdução

No Brasil o gênero *Eucalyptus* representa 72% das áreas de silvicultura. Esta atividade é desenvolvida principalmente em áreas de baixa fertilidade, como os solos arenosos, que não apresentam aptidão agrícola para outras culturas, e nas quais a MOS tem um importante papel na qualidade do solo. Nessas áreas, o processo de colheita é uma das principais causas de depleção de MOS (CURZON et al., 2014), tornando-se relevante o manejo dos resíduos da colheita para a manutenção da qualidade do solo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do manejo dos resíduos da colheita do eucalipto na composição química da matéria orgânica, comparando-



se os teores de COT e das frações das SH ao longo do perfil do solo, a fim de definir o manejo mais adequado para o solo arenoso.

### **Materiais e métodos**

O estudo foi desenvolvido no Horto Barba Negra, município de Barra do Ribeiro/RS, sob clima subtropical úmido, em Neossolo Quartzarênico (SANTOS; BORTOLAS, 2004), com material de origem composto por sedimentos arenosos. Foram avaliados três manejos de resíduos de colheita, em parcelas de 900 m<sup>2</sup>, distribuídos em blocos completos ao acaso: **Remoção dos resíduos (RR)**: Remoção de todos os resíduos da colheita (folhas, galhos, cascas e serrapilheira do ciclo anterior). **Manutenção dos resíduos (MR)**: Manutenção de todos os resíduos da colheita. **Remoção dos resíduos e serrapilheira (RRS)**: Remoção de todos os resíduos da colheita e impedimento da formação de nova serrapilheira, por meio de um sombrite acima do solo. Após seis anos de novo ciclo de plantio, foi realizada a amostragem do solo nas profundidades indicadas na tabela 1. O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado por combustão seca em analisador elementar. As SH fracionadas em ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) segundo Swift (1996), após a extração da MOS solúvel em água e em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Todos os extratos foram quantificados por combustão úmida conforme Dick et al. (1998). O pH do solo foi determinado em água (1:1) e a CTC a pH 7. Os resultados obtidos foram submetidos à estatística descritiva de média e de desvio padrão. Os dados de COT e CTC foram comparados pelo coeficiente de correlação de Pearson, considerando intervalo de confiança de 95% e p<0,05.

### **Resultados e discussões**

Os tratamentos não afetaram o pH do solo (média=4,5) e o teor de argila não ultrapassou 4% em todo o perfil. O conteúdo de AH foi, em geral, superior ao de AF. O C orgânico dissolvido (extratos de H<sub>2</sub>O e HCl) representa uma pequena porção da MOS, mas passa a ser mais relevante proporcionalmente em profundidade, em função da redução dos teores de COT (tabela 1). A maior proporção de C dissolvido e de AF em profundidade está relacionada à maior mobilidade das moléculas menores no perfil do solo. Silva et al. (2012) encontraram padrões semelhantes de distribuição das frações húmicas no perfil em plantios de eucalipto em Argissolos, também no Rio Grande do Sul. O decréscimo acentuado nos teores de COT indica uma rápida ciclagem da MO na superfície do solo, demonstrando a relevância da manutenção dos resíduos para a manter os teores mínimos de C. A CTC foi maior no manejo MR, ultrapassando em duas vezes o observado no RRS na camada superficial do solo. Em virtude do baixo teor de argila, a CTC respondeu linearmente ao teor de MOS (coeficiente de correlação de Pearson r=0,93, p<0,05), sendo esta importante para a disponibilidade de nutrientes.



## Conclusões

A manutenção dos resíduos da colheita promove o acúmulo da MO no solo arenoso, principalmente nas camadas superficiais, e a ciclagem deste material ocorre ainda nos 10 cm de solo.

Em função do baixo teor de argila, a CTC responde essencialmente ao incremento de MOS.

A manutenção dos resíduos da colheita do eucalipto demonstra ser a melhor estratégia para incremento no teor de MO e, conseqüentemente, da qualidade do solo arenoso.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ e à CMPC Celulose Riograndense.

## Referências

- CURZON, M. T.; D'AMATO, A. W.; PALIK, B. J. Harvest residue removal and soil compaction impact forest productivity and recovery: potential implications for bioenergy harvests. **Forest ecology and management**. v. 329, p. 99–107, 2014.
- DICK, D.P.; GOMES, J. & ROSINHA, P.B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 22, 603-611, 1998.
- SANTOS, R.D.; BORTOLAS, E.P. Levantamento semidetalhado dos solos de hortos da unidade Guaíba-Aracruz com proposta de criação de unidades de manejo. Guaíba: Aracruz Celulose, 2004. 154p.
- SILVA, E. A. et al. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 36, n. 4, p. 1167-1178, 2012
- SWIFT, R. Organic matter characterization. In: BIGHAM, J.M., ed. **Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods**. Wisconsin, Soil Science Society of America. p.1011-1069,1996.



Tabela 1. Teor de carbono do solo e das frações químicas da MOS, CTC e pH do solo nos manejos de manutenção dos resíduos (MR), remoção dos resíduos (RR) e remoção dos resíduos e serrapilheira (RRS), em plantio de eucalipto. O teor de argila foi de 4% em todas as amostras.

Tratamento	C	C-H <sub>2</sub> O	C-HCl	C-SH	C-AF	C-AH	CTC	pH
	-----mg.g <sup>-1</sup> -----						cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup>	
<b>0 - 2,5 cm</b>								
MR	15,9±5,2	0,7±0,6	2,2±1,6	12,9±3,5	5,5±4,5	7,4±3,4	6,2±1,5	4,9±0,3
RR	10,7±2,6	0,1±0,1	0,5±0,5	8,5±1,7	2,6±1,2	5,8±0,8	5,0±1,8	5,0±0,3
RRS	4,8±1,2	0,5±0,3	0,7±0,6	3,0±1,9	0,8±0,7	2,1±1,7	2,6±0,3	4,7±0,3
<b>2,5 - 5 cm</b>								
MR	7,4±2,8	0,5±0,3	1,4±1,1	5,5±1,5	2,8±2,3	2,8±1,8	5,3±2,5	4,9±0,4
RR	6,6±3,6	0,2±0,2	0,5±0,4	6,0±4,0	1,7±0,8	4,3±4,7	3,6±1,3	4,9±0,7
RRS	5,4±2,9	0,5±0,4	0,7±0,4	3,7±2,7	1,4±0,4	2,3±2,4	2,2±0,7	4,5±0,2
<b>5 - 10 cm</b>								
MR	3,3±1,4	0,3±0,2	0,6±0,5	2,4±0,8	1,3±1,1	1,1±0,5	3,0±1,0	4,3±0,1
RR	2,3±0,2	0,1±0,1	0,2±0,1	2,1±0,4	0,6±0,5	1,5±0,8	2,5±0,7	4,7±0,7
RRS	2,8±0,4	0,3±0,2	0,3±0,1	1,8±0,1	1,0±0,8	0,9±0,8	1,8±0,3	4,4±0,2
<b>10 - 20 cm</b>								
MR	2,1±0,9	0,2±0,1	0,4±0,3	1,5±0,4	0,8±0,7	0,7±0,3	2,0±0,5	4,3±0,1
RR	2,2±0,6	0,1±0,1	0,2±0,2	1,9±0,3	0,7±0,5	1,2±0,5	2,0±0,6	4,7±0,5
RRS	1,8±0,7	0,3±0,3	0,3±0,1	1,1±0,3	0,7±0,4	0,4±0,4	1,6±0,1	4,4±0,1
<b>20 - 30 cm</b>								
MR	1,9±1,1	0,2±0,1	0,3±0,3	1,4±0,8	0,6±0,7	0,8±0,6	1,7±0,4	4,3±0,2
RR	1,8±0,5	0,1±0,1	0,2±0,1	1,6±0,3	0,6±0,6	1,0±0,6	2,0±0,5	4,5±0,5
RRS	1,2±0,1	0,2±0,1	0,1±0,1	0,6±0,3	0,4±0,4	0,3±0,4	1,6±0,4	4,4±0,3
<b>75 - 100 cm</b>								
MR	1,3±0,2	0,1±0,1	0,2±0,1	0,9±0,3	0,4±0,3	0,5±0,6	2,1±0,2	4,5±0,2
RR	1,4±0,5	0,1±0,1	0,1±0,1	1,2±0,4	0,5±0,5	0,7±0,2	1,8±0,5	4,6±0,5
RRS	0,9±0,6	0,1±0,2	0,1±0,1	0,3±0,2	0,3±0,4	0,1±0,1	1,4±0,1	4,4±0,2



## Soil organic matter fractions as a short-term indicator of carbon turnover under agricultural systems

**Eduardo S. Matos<sup>1</sup>, Marcela C. G. da Conceição<sup>2</sup>, Edison D. Bidone<sup>3</sup>, Renato de A. R. Rodrigues<sup>4</sup>, Renato C. Cordeiro<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Researcher; Embrapa Agrossilvipastoril; Sinop/MT; eduardo.matos@embrapa.br; <sup>(2)</sup> PhD student; Universidade Federal Fluminense; Niterói-RJ; marcelaguilles.clima@gmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Federal Fluminense; Niterói-RJ; ebidone@yahoo.com.br, rcampello@yahoo.com.br; <sup>(4)</sup> Researcher; Embrapa Solos; Rio de Janeiro-RJ; renato.rodrigues@embrapa.br

### Abstract

Integrated crop-livestock-forest (ICLF) systems has been considered as an important strategy to enhance C sequestration. However, changes in soil C due to agricultural management practices, in general, are observed in long-term experiments. Our objective was to investigate short-term impacts on soil organic matter under different management systems in the Cerrado/Amazonia region. Treatments corresponded to ICLF, No-tillage, Pasture and Eucalyptus plantation. Soil was sampled in 2014, in the 0-5, 5-10 and 10-30 cm layers for quantification of light- and heavy-fraction C stocks as well as their C isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ). After three years established, all evaluated treatments showed similar values of light- and heavy-fraction C stocks to those observed under Native Forest in the 0-30 cm layer. Under Pasture and ILCF treatments, we observed that most of C of the light-fraction was substituted by pasture-derived C in the uppermost soil layer (0-5 cm). Despite no differences in heavy- and light-fraction C, the application of  $^{13}\text{C}$  stable isotope technique seems to be an important tool to evaluate short-term C turnover under agricultural systems.

**Keywords:** conservation agriculture, integrated crop-livestock-forest, soil carbon, light-fraction, heavy-fraction

### Introduction

Sustainable management practices that contribute to the increase of residues inputs and soil C stocks are important alternatives to mitigate global warming (Bayer et al., 2006). Integrated crop-livestock-forest (ICLF) systems have been proposed as a sustainable alternative to improve crop and pasture productivities as well as to restore degraded soils contributing to increase soil C stocks.

Soil organic matter dynamics has been investigated through the use of the C isotopic composition technique in different ecosystems (Diels et al., 2004; Roscoe et al., 2001). The  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio can be measured for the bulk soil C as well as for C fractions. Changes in the  $\delta^{13}\text{C}$  values of soil organic C in areas where the vegetation shifts from  $\text{C}_3$  to  $\text{C}_4$  plants could provide important information on soil organic matter turnover rate (Bernoux et al., 1998). The aim



of this study is to investigate short-term impacts of agricultural management systems in soil organic matter fractions.

### Material and Methods

The sampling areas were located on experimental field at the Embrapa Agrosilvopastoral Research Center (11°51'S, 55°35'W; 384 m asl) in Sinop, State of Mato Grosso, Brazil. The experiment was established in 2011 and comprised the following treatments: 1) Eucalyptus - eucalyptus plantation (*E. urograndis*, clone H13); 2) No-tillage - no-tillage system with soybean followed by corn (*Zea mays*) intercropped with *U. brizanta*; 3) Pasture - *Urochloa brizanta* 'Marandu' pasture; and 4) ICLF - integrated crop-livestock-forest system, comprising of three rows of eucalyptus (*Eucalyptus urograndis*), soybean followed by corn (*Zea mays*) intercropped with *U. brizanta* cultivated between tree rows. An area under Native Forest was used as a reference.

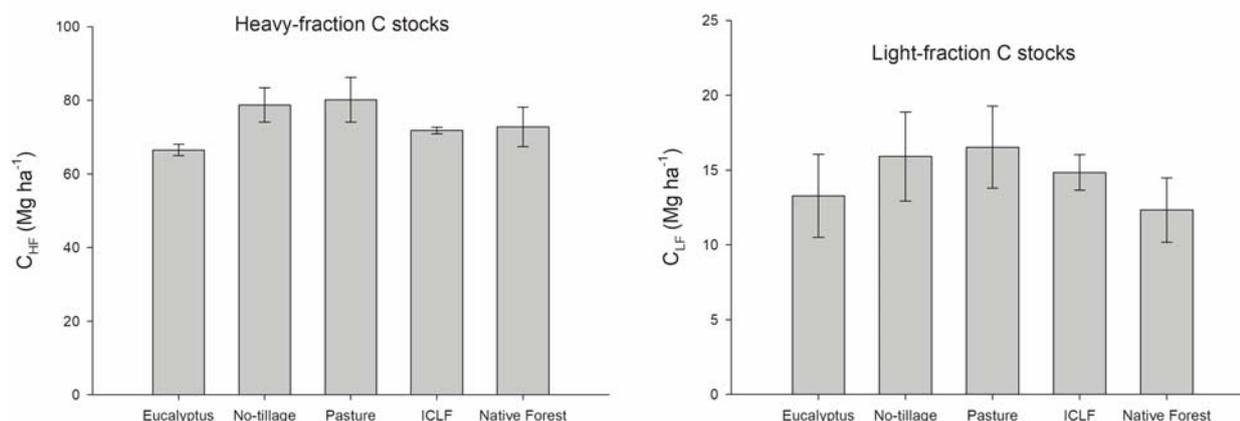
Soil samples were taken in 2014 in the 0-5, 5-10, 10-30 cm layers and four repetitions. Each replicate was obtained of 20 subsamples bulked together. Light-fraction was isolated by flotation in sodium iodide (NaI) solution, with a  $1.8 \text{ g cm}^{-3}$  density as proposed by Sohi et al. (2001). The C content in the light fraction ( $C_{LF}$ ) was determined by dry combustion (Vario Macro Elementar Analyzer). The soil residue remained after light-fraction isolation was considered as heavy fraction, which was ground by hand with mortar and pestle. The C content in the heavy-fraction ( $C_{HF}$ ) was also determined by dry combustion (Vario Macro Elementar Analyzer).

### Results and Discussion

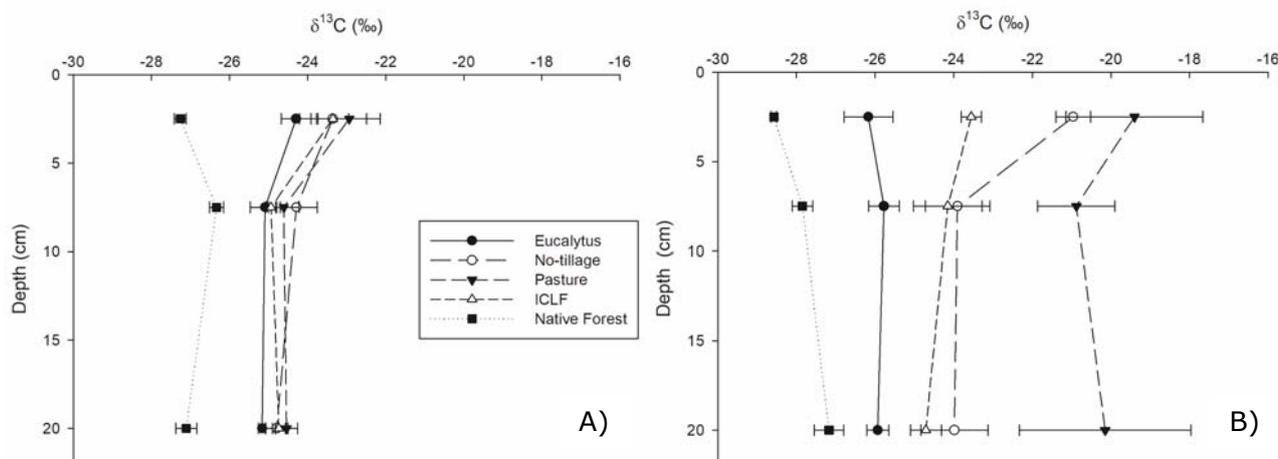
Values of heavy-fraction C stocks ( $C_{HF}$ ) varied from 66.5 to 80.1  $\text{Mg ha}^{-1}$  in the 0-30 cm layer. (Figure 1).  $C_{HF}$  stocks represented, on average, to 75% of the total soil C stocks. After three years establishment, all evaluated treatments showed similar values to that observed under Native Forest. However, Eucalyptus had the lowest  $C_{HF}$  stocks values. Light-fraction C stocks ( $C_{LF}$ ) varied from 12.3 to 16.6  $\text{Mg ha}^{-1}$ . Despite  $C_{LF}$  has been considered more sensitive to changes caused by management systems, no differences were observed after 3 years establishment on the  $C_{LF}$  stocks in the 0-30 cm layer.



**Figure 1.** Heavy- and light-fraction carbon stocks in the 0-30 cm layer. Vertical bars represent the standard error (n = 4).



**Figure 2.** Carbon isotopic composition ( $\delta^{13}\text{C}$ ) of heavy- and light-fraction in the 0-5, 5-10 and 10-30 cm layers. Horizontal bars represent the standard error (n = 4).



The application of  $^{13}\text{C}$  stable isotope technique has been used to better understand the soil C dynamics under different management systems (Ares, Burner e Brauer, 2009; Diels et al., 2001; Oelbermann et al., 2006). In our study, the  $\delta^{13}\text{C}$  values of light-fraction provided important information concerning the effects of different management system in the SOM turnover rate. We observed significant changes caused by the management system, especially, the substitution of C by C-derived pasture (Figure 2). In the pasture treatment, we estimated that around 80% of light-fraction C was pasture-derived C in the uppermost soil layer (0-5 cm).



## Conclusions

After three years establishment, heavy- and light-fraction C stocks were not sensitive to changes caused by agricultural management systems. However, application of  $^{13}\text{C}$  stable isotope technique showed that most of C in the light-fraction from Pasture and ICLF were substituted by pasture-derived C.

## References

- ARES, A. et al. **Agrofor Syst**, v. 76, n. 2, p. 317–325, 2009.  
BAYER, C. et al. **Soil Tillage Res**, v. 86, n. 2, p. 237–245, 2006.  
BERNOUX, M. et al. **Geoderma**, v. 82, n. 1–3, p. 43–58, 1998.  
DIELS, J. et al. **Soil Biol Biochem**, v. 33, n. 9, p. 1245–1251, 2001.  
DIELS, J. et al. **Soil Biol Biochem**, v. 36, n. 11, p. 1739–1750, 2004.  
OELBERMANN, M. et al. **Geoderma**, v. 130, n. 3–4, p. 356–367, 2006.  
ROSCOE, R. et al. **Geoderma**, v. 104, n. 3–4, p. 185–202, 2001.  
SOHI, S. P. et al. **Soil Sci Soc Am J**, v. 65, n. 4, p. 1121–1128, 2001.



## Estoques de carbono e nitrogênio do solo como indicadores para o estabelecimento do manejo da palhada da cana-de-açúcar, em solos de Tabuleiro Costeiro

**Walane Maria P. de Mello Ivo<sup>2</sup>, Crislâny Canuto dos Santos<sup>3</sup>, Paulo Albuquerque da Silva<sup>2</sup>, André Felipe Câmara Amaral<sup>4</sup>, Antonio Dias Santiago<sup>2</sup>**

<sup>(2)</sup> Pesquisadores da Embrapa Tabuleiros Costeiros – UEP de Rio Largo, Alagoas; walane.ivo@embrapa.br; paulo.de-albuquerque@embrapa.br; antonio.santiago@embrapa.br. <sup>(3)</sup> Graduanda de Agronomia da Universidade Federal de Alagoas/CECA; Rio Largo, Alagoas; crislyncanuto@outlook.com. <sup>(4)</sup> Analista da Embrapa Tabuleiros Costeiros- UEP de Rio Largo, Alagoas; andre.camara@embrapa.br

### Resumo

O objetivo do presente trabalho é estabelecer a quantidade de palhada a ser mantida na superfície do solo, garantindo a melhoria do sistema de produção da cana-de-açúcar, com base nos estoques de carbono do solo. O experimento foi instalado na Usina Coruripe, Alagoas. Os tratamentos estudados foram quatro percentuais de palhada deixados sobre a superfície do solo: 0, 25, 50 e 100% do total de palhada produzida ( $15 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ), distribuídos no campo em blocos ao acaso, com quatro repetições. Após 6 anos de instalação, foram coletadas amostras para a determinação do C e do N e da densidade do solo nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm, e, a partir desses dados, calculou-se o estoque de carbono. A adição de palhada da cana aumenta o estoque de C do solo (0-100 cm), seguindo um modelo linear ( $p > 0,086$ ), com taxa de  $2,2 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , quando 100 % da palhada permanece sob o solo. A quantidade de palhada a ser mantida no campo é de 50% ( $7,5 \text{ Mg}$  de palhada  $\text{ha}^{-1}$ , equivalentes a  $3,15 \text{ Mg ha}^{-1}$  de C), uma vez que, sob este percentual, ocorre menor taxa de perda de C do solo.

**Palavras Chave:** manejo do solo, cana crua, matéria orgânica.

### Introdução

Estudos que estimaram as taxas de acúmulo de C do solo sob diferentes sistemas de preparo e rotações de culturas, mostraram efeito positivo para áreas sem revolvimento do solo, devendo os resultados ser avaliados de acordo com o clima, tipo de solo, o manejo adotado e tempo de implementação. Áreas de culturas semi-perenes, como as de cana-de-açúcar, que ficam de 5 a 6 anos sem preparo e podem produzir em torno de  $15 \text{ Mg ha}^{-1}$  de matéria seca, têm o potencial para sequestrar ou conservar o C no solo. Revisão feita por Cerri et al. (2011) mostra que taxas de sequestro de C consideráveis são encontradas em áreas de cana colhida crua (de  $2,04 \text{ t de C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  até  $0,73 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ). Em solos de tabuleiro costeiro, os estudos também demonstraram que algumas práticas de manejo do solo, aplicadas nas áreas de cana, podem aumentar os



níveis de carbono, por meio da adição de grandes quantidades de biomassa e a minimização do revolvimento do solo (Pinheiro et al., 2010; Mello Ivo, 2012).

Neste sentido, a permanência da palhada da cana na superfície do solo é um desafio para a pesquisa, diante da possibilidade de sua utilização industrial, na produção de etanol de segunda geração e de energia elétrica, sendo necessário estimar a quantidade ideal de palha a ser mantida na superfície do solo, que resultará em benefícios aos sistemas de produção da cana, e a quantidade a ser levada para indústria para produção de energia. Diante desse desafio, o objetivo do presente trabalho é estabelecer a quantidade de palha a ser mantida na superfície do solo, garantindo a melhoria do sistema de produção da cana, com base nos estoques de carbono do solo.

### **Materiais e métodos**

O experimento foi instalado em área cultivada com cana, pertencente à Usina Coruripe (10°08'31"S e 36°18'16,3" O), em Alagoas, no ano de 2009. A temperatura média anual é de 27°C e a precipitação pluvial média anual é de 1500 mm. A área vem sendo cultivada com cana-de-açúcar desde o ano de 1985, sempre colhida com despalha a fogo, até o ano de implantação do presente experimento. O solo foi classificado como Argissolo Amarelo distrocoeso fragipânico, textura arenosa em superfície, chegando a argilo arenosa a um metro de profundidade. A variedade avaliada foi a RB92579.

O experimento foi disposto no campo em blocos ao acaso, com quatro tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos foram constituídos de diferentes quantidades de palhada da cana-de-açúcar: 0, 25, 50, e 100% do total de palhada produzida, que equivaleram a 0; 3,75; 7,5; e 15,0 Mg de palhada ha<sup>-1</sup>. Cada parcela possuía 12 linhas de 10 metros de comprimento. Após 6 anos da instalação, amostras de solos foram coletadas nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm, localizando-se sempre a 10 cm da linha de plantio. Para determinação da densidade do solo, amostras indeformadas foram retiradas com trado e anéis metálicos com 3,0 cm de altura e 5,5 cm diâmetro interno. Para a quantificação do C e N do solo, foram coletadas amostras deformadas, que foram secas ao ar, sendo as raízes e os resíduos mais grosseiros da parte aérea retirados. As amostras foram destorroadas e passadas em uma peneira de 2 mm. Em seguida, moídas em almofariz até passar por uma peneira de 0,10 mm e analisado em analisador elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, CNHS – Modelo Flash 2000. Com base na densidade do solo e nos teores de C, foi feito o cálculo de correção para mesma massa para se determinar os estoques de C e N, de acordo com Sisti et al (2004). O perfil de referência foi o do tratamento de 100%, já que este era o de menor massa de solo. Análises de regressão foram feitas para avaliar o efeito de diferentes quantidades de palhada sobre os



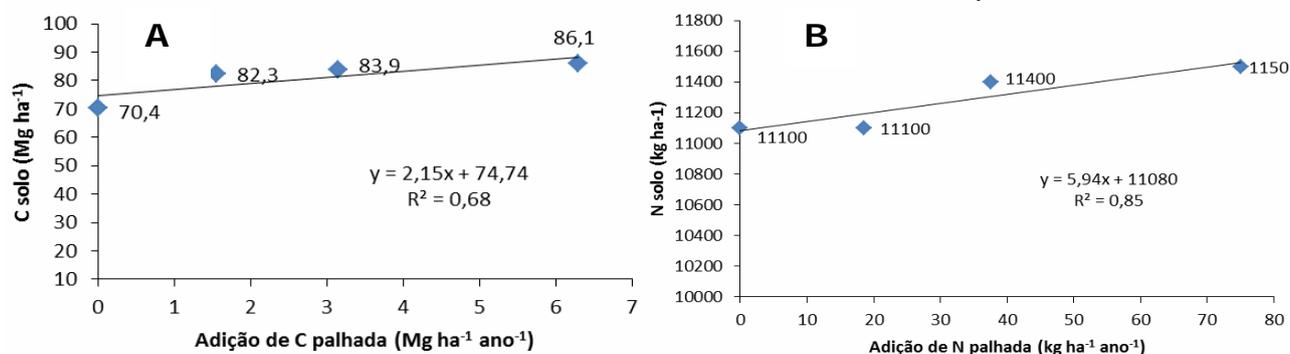
estoques de C e N do solo (Teste F ao nível de 10% de probabilidade) e calcular a taxa de acúmulo no solo.

## Resultados e Discussões

Os estoques de carbono e nitrogênio do solo (0-100 cm) variaram entre 70,4 e 86,1 Mg de C ha<sup>-1</sup> e 11.000 a 11.500 Kg de N ha<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 1 A e B). Os valores do estoque de C encontrados no presente estudo foram mais baixos que os de outros trabalhos conduzidos na região dos tabuleiros, enquanto os de N foram mais elevados (100,8 a 172,2 Mg de C ha<sup>-1</sup> e 8,4 a 7,3 Mg de N ha<sup>-1</sup>, respectivamente) (Pinheiro, 2010; Mello Ivo, 2012), devendo ser consequência de fatores como o estoque inicial de C sob a vegetação nativa, tipo de preparo do solo utilizado, além da aplicação de subprodutos da indústria sucroalcooleira ao solo, como composto de torta de filtro ou vinhaça. Além disto, a entrada de C pelo sistema radicular da cana também pode estar influenciando as diferenças de estoque.

O aumento do aporte de palhada de cana explicou a elevação do estoque de C no solo, seguindo um modelo linear ( $p > 0,086$ ), não sendo significativa para o N ( $p > 0,564$ ) (Figura 1 A).

**Figura 1.** Estoque de carbono orgânico (A) e Nitrogênio (B) em um Argissolo Amarelo, sob diferentes quantidades de palhada de cana-de-açúcar (0, 25, 50 e 100% da palhada produzida) até um metro de profundidade.



A taxa de acúmulo de carbono encontrada até 1 metro de profundidade mostrou-se elevada (2,2 Mg de C ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) em relação a outros solos de tabuleiros costeiros (de 1,32 a 0,7 Mg de C ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) (Pinheiro, 2010; Mello Ivo, 2012). Para diversas áreas de cultivo de cana, Cerri et al. (2011) relataram taxas variando de 0,73 a 2,04 Mg de C ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, até 30cm, a depender da textura do solo, e as maiores taxas ocorreram nos solos mais argilosos, pela proteção química da MOS. Na área do presente trabalho, o solo é mais arenoso em superfície, mas a quantificação dos estoques foi feita até 1 m de profundidade e essa taxa também pode estar sendo influenciada pela presença



de MO leve. Como mostrado por Cerri et al (2011), após a renovação da área, essa taxa pode ser reduzida, o que mostra a necessidade de estudos de longo prazo. A mobilização do solo no cultivo da cana-de-açúcar é realizada a cada seis ou oito anos, no momento da renovação do canavial, o que contribui também para a redução das emissões de GEE (Cerri et al, 2015). Adicionalmente, deve-se pensar em redução do revolvimento do solo no momento da renovação das áreas, pela mínima mobilização do solo no cultivo mínimo, reforçando essas características conservacionistas do sistema de produção da cana.

Com base no valor médio de  $15 \text{ Mg ha}^{-1}$  de palhada de cana produzidas anualmente (100%) e de um estoque de carbono de  $86,1 \text{ Mg ha}^{-1}$ , observa-se na figura 1 que, com a retirada de 50% da palha ( $7,5 \text{ Mg de palhada ha}^{-1}$ , equivalentes a  $3,15 \text{ Mg ha}^{-1}$  de C), ocorre uma perda de  $0,36 \text{ Mg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . Quando 75% e 100% da palhada são retirados, as perdas passam a ser de 0,63 e  $2,61 \text{ Mg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , respectivamente. Com base nesses dados, a quantidade de palha a ser mantida no campo, garantindo a menor perda de C do sistema produtivo da cana, seria de 50%, uma vez que sob este percentual, ocorreu menor taxa de perda de C do solo.

### Conclusões

A adição de palhada da cana aumenta o estoque de C do solo (0-100 cm), seguindo um modelo linear ( $p > 0,086$ ), com taxa de  $2,2 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , quando 100 % da palhada permanece sob o solo ( $15 \text{ Mg ha}^{-1}$ ).

Os resultados apontaram que, sob as condições do estudo, a quantidade de palhada a ser mantida no campo é de 50% ( $7,5 \text{ Mg de palhada ha}^{-1}$ , equivalentes a  $3,15 \text{ Mg ha}^{-1}$  de C), uma vez que, sob este percentual, ocorre menor taxa de perda de C do solo.

### Referências

- CERRI, C. C. et al. **Eur J Soil Sci.** v. 62, p. 23-28, 2011.
- CERRI, C.E.P. et al. Estoques de carbono e fluxo do efeito estufa em agrossistemas no Brasil. In: NASCIMENTO, C.W.A. et al. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v.9, p.1-47, 2015.
- MELLO IVO, W.M.P. Dinâmica da matéria orgânica em áreas de produção de cana-de-açúcar colhida crua e queimada, no Nordeste do Brasil. Tese de Doutorado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2012. 144p
- PINHEIRO, E.F.M. et al. **Plant Soil.** v. 333, p. 71-80, 2010.
- SISTI, C.P.J. et al. **Soil Tillage Res.** v. 76, p. 39-58, 2004.



## Humic fractions of forest, pasture and maize crop

**Isabela Cristina Sousa Moura<sup>1</sup>, Ranier Vieira Ferreira<sup>2</sup>, Sandrielle Furquim Medeiros<sup>1</sup>, Rômulo Fuchs Brunetta<sup>1</sup>, Rose Luiza Moraes Tavares<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Estudante do Curso de Agronomia; UniRV - Universidade de Rio Verde; Rio Verde-GO isabelamourapsi@gmail.com

<sup>2</sup>Estudante de pós-graduação, UniRV - Universidade de Rio Verde; Rio Verde-GO; raniervieiraferreira@hotmail.com

<sup>3</sup>Professora da faculdade de Agronomia, UniRV - Universidade Rio Verde-GO; Rio Verde; roseluizamt@hotmail.com

### Abstract

Humic substances result from the degradation of biopolymers organic residues in the soil due to microbial activity. This study aim to evaluate the influence of three different ecosystems: forest, pasture and maize crop on the formation of soil humic substances relating to microbial biomass carbon (MBC) and total organic carbon. Organic carbon content decreased in the order: forest>pasture>maize; humic and fulvic acids decreased in the order forest>pasture=maize. The MBC was not influenced by the ecosystems. The rate and degree of humification were higher in maize soil indicating greater humification of organic matter in this system. All attributes studied decreased significantly with increasing soil depth, with the exception of humification rate. Significant and positive correlations were found between humic and fulvic acids contents with MBC, suggesting the microbial influence on the differential formation of humic substances of the different ecosystems.

**Keywords:** humic acid, fulvic acid, microbial biomass carbon, forest, pasture, maize

### Introduction

In the degradation process of soil organic matter, the organic carbon is the main component to be studied, with two main fractions: non-humic substances (proteins, carbohydrates, resins and lignins) that correspond to 10-15% of total carbon, and humic substances (humic acids, fulvic acids and humin). It is believed that humic substances are the main indices of soil fertility influencing crop productivity (Canali et al., 2004). The humification of soil organic matter can be understood as a process of synthesis and/or resynthesis of organic compounds that are added to soil and it depends on various factors such as climate, amount and quality of embedded plant material and soil management.

According to Wu & Ma (2002), based on the predominant ecosystem management, different types of humic substances will be produced. Recent studies reported that the biochemical activity is changed when natural ecosystems such as forest are replaced by different land uses such as pasture and annual crops (D'Andrea et al., 2002). An increase in the concentration of humic acid by 11-28%, has been reported after the incorporation into the soil of various cover crops (Arlauskienė et al., 2010). Consequently, it is expected that the content of humic acids will change during the conversion of ecosystems.



Therefore, it is important to know the SOM mineralization, especially when the natural ecosystem is altered. This study aim to evaluate the influence of three different ecosystems: forest, pasture and maize crop on the formation of soil humic substances relating to microbial biomass carbon (MBC) and total organic carbon.

### Experimental

The study was carried out in the UNESP/Jaboticabal (21°15'5"S and 48°17'09" W), at an altitude of 595 m and with Aw climate (humid tropical with rainy summers and dry winters) according to Köppen classification. The selected areas were forest, pasture and annual crops. In each area, four sub areas with about 100 m<sup>2</sup> each were randomly selected. Thus, the experimental grid consisted of a total of 240 sub sampling points. In each point, sub-samples were collected at 0-10, 10-20 and 20-40 cm deep with a Dutch auger. The samples were transported to the laboratory within five hours and sieved at 2 mm. Part of the sample, stored at 4° C for up to 30 days, was used for biological analysis and part was air dried and used for chemical analysis. The MBC was determined by fumigation-extraction. The total organic carbon (COT) content was determined after soil digestion with potassium dichromate. The humic substances were determinadas de acordo com Benites et al., (2003). The humification rate (HR) was calculated as follow:  $HR (\%) = 100 \times (CHA + CFA)/TOC$ .

### Results and Discussion

The TOC content from forest soil decreased significantly ( $P < 0.05$ ), from 36% to 53% to pasture and maize, respectively, in the top soil layer, in the following order: forest > pasture > maize (Table 1). Below 10 cm, depth, the TOC contents did not differ significantly between the ecosystems.

Several changes of TOC contents occur when forest is cultivated. The lack of a significant difference in the TOC content between maize soil layers may be related to soil disturbance leading to greater homogeneity, which did not occur in the other ecosystems. The decrease in TOC content in the lower layers of forest and pasture soils may be due to the deposition of organic matter on the soil surface.

The determination of the humic acid (HA) and fulvic acid (FA) contents can provide an estimate of the effect of the different ecosystems studied on the process of humification of SOM. The HA and FA contents were highest in forest soil and decreased by 32% and 22% in pasture soil and by 47% and 27% in maize soil, respectively, in the 20-40 cm layer ( $P < 0.05$ ) when compared to soil layer at 0-10 cm. However, no significant difference was found between the contents of the 10-20 and 20-40 cm layers in the three ecosystems (Table 1). The decrease in the HA and FA contents in the surface layer of pasture and



maize, in relation to forest soil, was much lower than that reported by Islam & Weil (2000), between 30% and 79% of HA and between 77% and 156% of FA, respectively. However, Portugal et al., (2008) found reductions of 26% HA and 49-61% FA in forest soil compared to citrus and pasture, respectively.

Therefore, different results can be found depending on the region and environmental conditions of the study. Because the forest soil has no human interference, it is presumed to provide a favorable environment for microbial activity and synthesis of humic substances, unlike the pasture and maize soils. This can be explained by the similar trend observed in the variation of TOC, HA and FA, i.e. higher concentrations in forest soil than in the other soils.

**Table 1.** Humic and fulvic acid, total carbon organic and microbial biomass carbon contents in forest, pasture and maize soils at 0-10, 10-20 and 20-30 cm deep soil.

	Forest	Pasture	Maize	F test	Deep	Forest	Pasture	Maize	F test
<b>Humic Acid (mg C g<sup>-1</sup>)</b>					<b>Total organic carbon (mg C g<sup>-1</sup>)</b>				
0-10	3.45 <sup>Aa</sup>	2.34 <sup>Ba</sup>	1.82 <sup>Ba</sup>	11.51 <sup>**</sup>	0-10	24.32 <sup>Aa</sup>	15.46 <sup>Ba</sup>	11.42 <sup>Ca</sup>	44.78 <sup>**</sup>
10-20	2.33 <sup>Ab</sup>	1.93 <sup>Ab</sup>	1.79 <sup>Aa</sup>	1.29 <sup>ns</sup>	10-20	12.92 <sup>Ab</sup>	11.63 <sup>Ab</sup>	9.85 <sup>Aa</sup>	2.44 <sup>ns</sup>
20-30	2.07 <sup>Ab</sup>	1.31 <sup>Ab</sup>	1.65 <sup>Aa</sup>	2.38 <sup>ns</sup>	20-30	10.82 <sup>Ab</sup>	7.75 <sup>Ac</sup>	9.27 <sup>Aa</sup>	2.42 <sup>ns</sup>
F test	11.28 <sup>**</sup>	5.56 <sup>*</sup>	0.17 <sup>ns</sup>		F test	53.26 <sup>**</sup>	14.99 <sup>**</sup>	1.24 <sup>ns</sup>	
<b>Fulvic Acid (mg C g<sup>-1</sup>)</b>					<b>Microbiol biomass carbon (µg C g<sup>-1</sup> soil)</b>				
0-10	1.70 <sup>Aa</sup>	1.33 <sup>Ba</sup>	1.25 <sup>Ba</sup>	14.75 <sup>**</sup>	0-10	445.2Aa	694.7Aa	443.7Aa	0.57ns
10-20	1.14 <sup>Ab</sup>	0.96 <sup>Ab</sup>	1.09 <sup>Aa</sup>	2.48 <sup>ns</sup>	10-20	492.4Aa	373.8ABb	212.5Bab	0.20*
20-30	0.86 <sup>Ac</sup>	0.88 <sup>Ab</sup>	1.05 <sup>Aa</sup>	2.89 <sup>ns</sup>	20-30	350.0Aa	201.1Ab	153.1Ab	0.87ns
F test	49.24 <sup>**</sup>	16.31 <sup>**</sup>	2.91 <sup>ns</sup>		F test	0.45ns	3.11 <sup>*</sup>	6.19 <sup>**</sup>	
<b>Humification rate (%)</b>					<b>Correlation between soil attributes</b>				
0-10	26.02	29.52	47.10	3.05 <sup>ns</sup>	<b>Variables</b>	HA	FA	COT	MBC
10-20	40.88	78.41	61.75	4.22 <sup>**</sup>	HA	-	-	-	-
20-30	77.54	103.6	105.4	0.97 <sup>ns</sup>	FA	0.77 <sup>**</sup>	-	-	-
F test	2.99 <sup>ns</sup>	22.88 <sup>**</sup>	10.92 <sup>**</sup>		COT	0.90 <sup>**</sup>	0.87 <sup>**</sup>	-	-
					MBC	0.37 <sup>*</sup>	0.42 <sup>**</sup>	0.44 <sup>**</sup>	-

Lower case letters on the same column and upper case letters on the same row show no significant differences. F test: (\*) 0.05; (\*\*)  $P < 0.01$  and ns, no significant. HA: humic acid; FA: fulvic acid; COT: total carbon organic; MBC: microbial biomass carbon. Significant \*,  $P < 0.05$ ; \*\*,  $P < 0.01$

A significant correlation was observed (Table 1) between HA and TOC ( $r = 0.90$  \*\*) and between FA and TOC ( $r = 0.87$  \*\*), similar to the results reported by Islam and Weil (6). This relationship indicates that the humification depends on SOM contents, as previously reported by González et al., (2003) and observed in the forest soil. Although the HR varied from 34% to 95%, no significant differences were observed between the values found in the ecosystems studied (Table 1). The lack of significant differences in the HR values indicates that humification does not depend on the type of vegetation and the same proportion of organic matter is humified, even if different amounts of material have been deposited in the soil (Portugal et al., 2008).

The MBC contents were 58% and 59% higher in pasture and forest soils, respectively, than in maize soil, but no significant difference was observed (Table 1), but The contents of the MBC were correlated with TOC ( $r = 0.44$  \*) (Table 1). A significant and positive correlation between MBC and TOC was also



reported by Islam & Weil (2000), suggesting the influence of organic matter on the soil microbial biomass.

A significant and positive correlation was observed between MBC and HA and FA (Table 1). These results demonstrate the influence of biological attributes on the synthesis of HA and FA and can be considered as sensitive parameters of SOM humification in the ecosystems studied. This may suggest that differences in the HA and FA contents of the soils result from TOC and SC, as demonstrated previously, and the efficiency of micro-organisms to metabolize the organic matter available in the different soils.

### Conclusion

The results of this study showed the relationship between the formation of humic and fulvic acids and the microbial biomass using three ecosystems.

### Referências

- ARLAUSKIENĖ A. et. al. **Agronomy Research** 8 (*Special Issue II*). p. 397-402, 2010.
- BENITES, V. M. et. al. Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. **Comunicado Técnico**, Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2003.
- CANALI, S. et. al. **Biology and Fertility of Soils**, v. 40, p. 206–210, 2004.
- D'ANDRÉA, A. F. et. al. **R Bras Ci Solo**, v. 26, p. 913-923, 2002.
- GONZÁLEZ, M. G. et. al. **Biol Fert Soils**, v. 39, p.135–138, 2003.
- ISLAM, K.R.; WEIL, R.R. **Agric Ecosyst Environ**, v. 79, p. 9-16, 2000.
- PORTUGUAL, A. F. et. al. **R Bras Ci Solo**, v. 32, p. 2091-2100, 2008.
- WU, L.; MA, Q.C. **J Environ Qual**, v. 31, p. 1323-1328, 2002.



## Os ácidos húmicos como indicadores de serviços ecossistêmicos

**Etelvino Henrique Novotny<sup>1</sup>, Catarina Mendes Rebelo<sup>2</sup>, Ana Paula Dias Turetta<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Pesquisador; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br; <sup>(2)</sup> Estudante; Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, RJ; catarina\_khoury@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Pesquisadora; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; ana.turetta@embrapa.br

### Resumo

A caracterização da matéria orgânica é essencial para a compreensão da sua dinâmica nos sistemas agrícolas sendo, portanto, peça fundamental na avaliação ambiental. As frações húmicas, por refletirem as alterações antrópicas e, ao mesmo tempo, serem estáveis diante das variações espaciais e temporais de curto prazo, podem ser potenciais indicadores da qualidade do solo. Dessarte, foram analisadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup>C amostras de ácidos húmicos extraídos de solos sob diferentes sistemas de manejo na bacia do Pito Aceso (município de Bom Jardim/RJ). A composição química dos ácidos húmicos discriminou os diferentes manejos.

**Palavras Chave:** Ácidos húmicos, análise multivariada, Ressonância Magnética Nuclear, Indicadores de Serviços Ecossistêmicos

### Introdução

Dentre os efeitos decorrentes da degradação do solo são de particular importância e complexidade aqueles associados à sua matéria orgânica (MOS), visto que alterações na quantidade e qualidade dessa podem ocorrer em função das práticas de manejo. A MOS, embora um componente minoritário na vasta maioria dos solos, é a principal responsável pela estrutura, bom funcionamento e sustentabilidade do ecossistema (Novotny, 2002).

Levando em consideração que os serviços ecossistêmicos (SE) são os benefícios que o ser humano obtém dos ecossistemas (MEA, 2005) é necessário identificar parâmetros que possam atuar como indicadores de tais serviços (Costanza et al, 1997). Embora os agroecossistemas, de modo geral, provêem menos SE por unidade de área quando comparados com outros ecossistemas, são eles que oferecem a maior oportunidade de aumentar a provisão desses serviços, através da adoção de práticas conservacionistas (Porter et al. 2009).

Esse fato implica na necessidade de desenvolver metodologias capazes de aferir a qualidade de sistemas agrícolas na provisão de SE, dando suporte para a adoção de políticas de incentivo à adoção de práticas agrícolas conservacionistas e conseqüente pagamento de serviços ambientais (PSA).

Sendo a MOS componente fundamental nos processos ecossistêmicos do solo, sua caracterização torna-se central nessa discussão, e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup>C (RMN) é uma das ferramentas mais poderosas para esse fim, possibilitando, com o auxílio da análise multivariada, comparar diferentes usos do solo visando à avaliação de SE.



## Materiais e métodos

A área em estudo foi a bacia do Pito Acesso, no município de Bom Jardim-RJ, a qual apresenta solos típicos de um ambiente de montanha sob cobertura de Mata Atlântica (Távora & Turetta et al., 2013). Foram estudados três usos, denominados de: mata; exitosa (banana e anual) e implementada (anual), em duas profundidades: 0-5 e 80-100 cm. A área de referência (mata) é aquela que representa a vegetação nativa da área de estudo; exitosa são áreas agrícolas existentes que já incorporaram técnicas conservacionistas; e implementada, que é uma área de manejo convencional recentemente convertida (tempo zero) em sistemas produtivos integrados (Turetta et al., 2015). Coletou-se três pseudoreplicatas de cada área.

A extração dos ácidos húmicos (AH) foi realizada segundo método sugerido pela International Humic Substances Society (IHSS) de solubilização em solução NaOH a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e precipitação em pH próximo a 1.

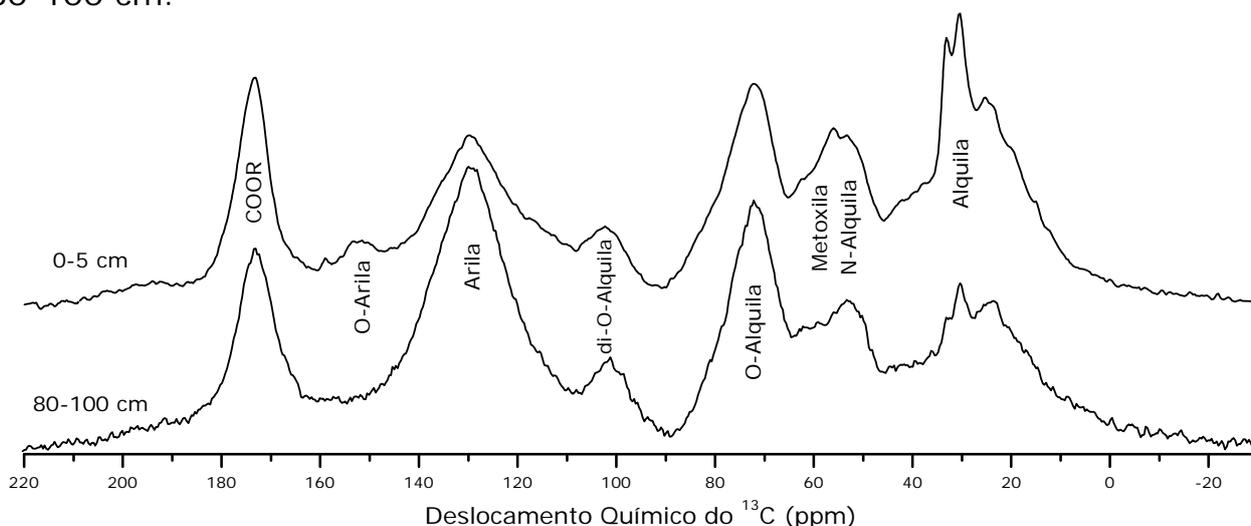
Os AH foram analisados por RMN no estado sólido em um espectrômetro Varian INOVA (11,74 T). Utilizou-se a sequência de pulsos de polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico (15 kHz).

Para auxiliar na interpretação dos resultados utilizou-se a técnica "Resolução Multivariada de Curvas" (MCR). As estimativas das concentrações foram tratadas como variáveis aleatórias e comparadas estatisticamente por contrastes ortogonais (teste t).

## Resultados e discussões

Os espectros de RMN dos AH da camada superficial apresentaram sinais típicos de AH de clima tropical (Figura 1).

**Figura 1.** Espectros de RMN do  $^{13}\text{C}$ . Médias para as profundidades de 0-5 e 80-100 cm.

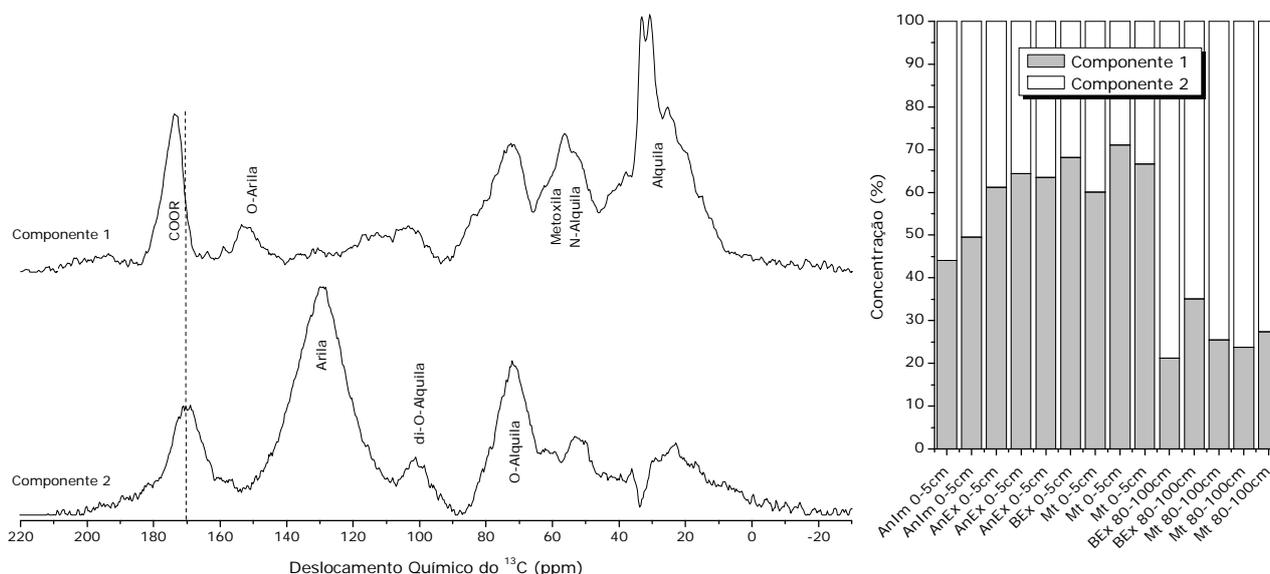




Esses AH se caracterizam por apresentarem estruturas menos humificadas que aqueles extraídos de solos de clima temperado, isso ocorre devido à rápida ciclagem da MOS em climas mais quentes (Novotny et al., 2006). Esses sinais são de carboidratos (O- e di-O-alquila), possivelmente oxidados a ácidos glucurônicos (COOR); metoxila da lignina e/ou N-alquila de proteínas. Mas há também sinais típicos de estruturas mais recalcitrantes, tais como arila e possivelmente ácidos graxos. Já nas amostras obtidas da camada de 80-100 cm o sinal mais intenso é de estruturas aromáticas, provavelmente oriundas de carvão parcialmente oxidado a grupos carboxílicos, visto ter sido solubilizado em meio alcalino. A presença desse C pirogênico se deve às freqüentes queimadas do manejo convencional, praticadas na área. Há também sinais de carboidratos, possivelmente ácidos glucurônicos, que pela sua elevada hidrofiliicidade são mais móveis no perfil do solo, enquanto que a região atribuída a grupos alquilas (hidrofóbica) é mais abundante em superfície.

A MCR modelou o conjunto de espectros como uma mistura binária (Figura 2), sendo um dos componentes formado por estruturas aromáticas policondensadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos aromáticos, visto que seu sinal se encontra deslocado para campo alto, e carboidratos.

**Figura 2.** Resultados da MCR com os espectros estimados (a) e concentrações estimadas (b). A linha tracejada em (a) mostra o deslocamento para campo alto do sinal do grupo carboxílico ligado a estruturas aromáticas. AnIm: anual implementada; AnEx: anual exitosa; BEx: banana exitosa; Mt: mata.



As amostras obtidas da camada mais profunda foram as mais ricas ( $p < 3 \cdot 10^{-6}$ ) nesse componente, sendo que não houve diferença se proveniente da área sob mata ou cultivada. Isto se deve provavelmente pelo efeito do



cultivo se limitar às camadas mais superficiais. Já as amostras superficiais provenientes da área exitosa e mata, que não diferiram entre si e foram agrupadas, apresentaram os menores valores, diferindo estatisticamente ( $p < 7 \cdot 10^{-4}$ ) da amostra anual implementada, que apresentou valores intermediários, pois ainda preserva as características do manejo convencional recente. Isso indica que o manejo exitoso promove a restauração das funções originais do solo natural, principalmente pela preservação de estruturas alifáticas (segundo componente da mistura binária).

### Conclusões

Na camada superficial (0-5 cm), o manejo exitoso resultou em AH similares àqueles obtidos da área sob mata, com predomínio de estruturas alifáticas, tais como carboidratos e ácidos graxos. Em profundidade (80-100 cm) há um acúmulo relativo de C pirogênico intemperizado (parcialmente oxidado) e carboidratos, que provavelmente percolaram pelo solo. Sob manejo implementado recente, os AH tiveram a composição intermediária entre esses dois grupos anteriores, indicando que o manejo convencional recente degrada seletivamente estruturas alifáticas mais lábeis. A composição dos AH, determinada por RMN, mostrou-se eficiente na avaliação dos manejos em estudo, diferenciando-os, e pode ser utilizada como um indicador de Serviços Ecosistêmicos, ou ser utilizada como método de referência para a validação de outros indicadores expeditos e de baixo custo.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela disponibilização do equipamento de RMN e EHN e CMR ao CNPq pela concessão das bolsas produtividade em pesquisa e PIBIC, respectivamente.

### Referências

- COSTANZA, R. et al. **Nature**. v. 387, p.253-260, 1997.
- MEA - Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and human well-being: synthesis. Washington: Island Press, 2005. 155p.
- NOVOTNY, E. H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo [thesis]. São Carlos: Universidade de São Paulo; 2002. 215p.
- NOVOTNY, E. H. et al. **Org Geochem**. v. 37, p. 1562-1572, 2006.
- PORTER, J. et al. **Ambio**. v. 38, p. 186-193, 2009.
- TÁVORA, G. S. G.; TURETTA, A. P. D. **Ecological Indicators**, v. 71, p. 557-566, 2016.
- TURETTA, A. P. D. et al. Seleção de indicadores de serviços ambientais no Projeto Transição Produtiva e Serviços Ambientais da Embrapa. Comunicado Técnico (CNPS). Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2015.



## Multifuncionalidade de agroecossistemas na prestação de serviços ambientais

**Ana Paula Dias Turetta<sup>1</sup>, Catarina Mendes Rebello<sup>2</sup>**

<sup>(1)</sup> Pesquisadora; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; ana.turetta@embrapa.br; <sup>(2)</sup> Estagiária da Embrapa Solos, Graduada em Ciências Ambientais; Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, RJ; catarina\_khoury@hotmail.com

### Resumo

Serviços ambientais são os benefícios que a sociedade obtém dos ecossistemas. As funções do solo podem ser consideradas um ponto de partida para o entendimento do papel relevante do solo relacionado à sustentabilidade e à prestação de serviços ambientais. Considerando-se o aspecto multifuncional da agricultura, essa atividade passa a ser vista como potencial prestadora de serviços ambientais para a sociedade. O presente estudo se propõe a contribuir nesse conhecimento, apresentando alguns resultados referentes à essa relação e ao potencial do uso da matéria orgânica e substâncias húmicas como indicadores de provisão de serviços ambientais. Os resultados evidenciaram o potencial dos agrossistemas em fornecer múltiplos serviços além da sua função primária de produção de alimentos, fibras e energia. A composição dos ácidos húmicos, componentes da matéria orgânica do solo de fácil obtenção, evidenciou as diferenças entre os sistemas demonstrando seu potencial como indicador de provisão de serviços ambientais.

**Palavras Chave:** agroecossistemas, funções do solo, indicadores de serviços ambientais

### Introdução

O conceito “serviços ambientais” traz consigo uma gama de instrumentos de valorização e valoração do capital natural junto à sociedade. Segundo o Millennium Ecosystem Assessment (2005), os serviços ambientais podem ser classificados como: serviços com provisão direta de bens (fibras, alimentos, madeira e água); serviços que suportam a vida no planeta (formação de solos, ciclagem de nutrientes, polinização e controle hídrico); serviços derivados dos benefícios de regulação de processos (regulação climática, controle de doenças e pragas); e serviços ditos culturais, não associados, necessariamente, a benefícios materiais (recreação, estética e outros).

No entanto, ainda parece haver certa resistência na adoção desse termo em ciência do solo, a despeito da geração dos bens e serviços ofertados por esse recurso natural, mesmo diante dos dados da FAO de que, a cada ano perde-se mais de 20 bilhões de toneladas de solos devido a erosão no mundo (FAO & ITPS, 2015).

Blum (1988) discutiu algumas funções do solo, as quais, desde então, foram amplamente adotadas em políticas públicas europeias relacionadas ao



uso e conservação do solo. Esse estudo, pode ser considerado um ponto de partida para o entendimento do papel relevante do solo relacionado à sustentabilidade e à prestação de serviços ambientais.

Entretanto, a maioria dos estudos sobre a avaliação dos serviços ambientais não considera o componente “solo” ou, quando o considera, o faz de maneira pouco clara ou muito generalizada. Por outro lado, se observa alguns esforços no sentido de definir as funções do solo como serviços e, conseqüentemente, parâmetros de solo e água como potenciais indicadores de provisão de serviços ambientais, em especial quanto ao carbono; a biota; a ciclagem de nutrientes; e a retenção de umidade no solo, amplamente estudados e documentados.

Considerando-se o aspecto multifuncional da agricultura, ou seja, o seu potencial de desempenhar outras funções além do seu principal papel na produção de alimentos e fibras (OECD, 2001), essa atividade passa a ser vista como potencial prestadora de serviços ambientais para a sociedade, especialmente aqueles das categorias de suporte e provisão (Turetta et al. 2016). No entanto, a ciência ainda carece de estudos que demonstrem de forma robusta a relação entre agroecossistemas e diversidade de serviços ambientais que podem ser gerados pelos mesmos. O presente estudo se propõe a contribuir nesse conhecimento, apresentando alguns resultados referentes à essa relação e ao potencial do uso da matéria orgânica e substâncias húmicas como indicadores de provisão de serviços ambientais.

### **Materiais e métodos**

A bacia do Pito Aceso localiza-se em região montanhosa do Estado do Rio de Janeiro (Figura 1) e representa uma paisagem rural típica dessa região, com um mosaico de uso da terra, relevo fortemente acidentado e predominância de Cambissolos.

Foi organizada uma matriz (Tabela 1) para evidenciar as relações funcionais entre o manejo do solo, uso da terra e prestação de SE na área de estudo. Além disso, foram associados parâmetros químicos, físicos e biológicos do solo que podem ser utilizados como potenciais indicadores de provisão de SE.

Figura 1. Localização da área de estudo.

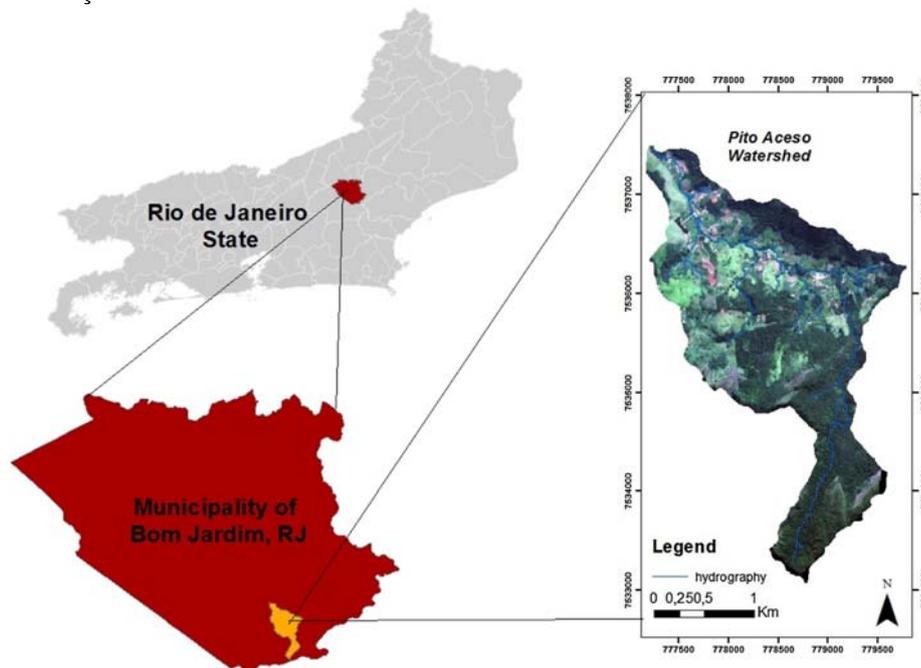


Tabela 1: Modelo da matriz das relações funcionais entre manejo do solo e prestação de SA.

Critérios de implantação e gerenciamento de agroecossistema	TIPO SA			Funções do solo associadas	Parâmetros do solo / Potenciais indicadores	Benefícios gerados
	Provisão	Suporte	Regulação			

A extração dos ácidos húmicos (AH) foi realizada segundo método sugerido pela International Humic Substances Society (IHSS) de solubilização em solução NaOH a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e precipitação em pH próximo a 1.

Os AH foram analisados por RMN no estado sólido em um espectrômetro Varian INOVA (11,74 T). Utilizou-se a sequência de pulsos de polarização cruzada com amplitude variável e rotação em torno do ângulo mágico (15 kHz).

### Resultados e discussões

As categorias de SE mais afetadas pela implantação de agroecossistemas foram de suporte e provisão; "Não uso do fogo" e "consórcio agrícola" foram os critérios para implantação e manejo de agroecossistemas com maior potencial para aumentar a provisão de SE, enquanto estoque de biomassa no solo e serapilheira foram os parâmetros do solo com maior potencial de serem utilizados como indicadores de prestação de SE.

Em relação aos AH, as amostras da camada superficial do solo (0 - 5 cm) diferenciaram o manejo agrícola convencional daquele que incorpora técnicas conservacionistas do solo, que se assemelhou à área de referência (mata), com



predomínio de estruturas alifáticas, tais como carboidratos e ácidos graxos. Já as amostras em profundidade (80 - 100 cm) apresentaram acúmulo relativo de C pirogênico intemperizado (parcialmente oxidado) e carboidratos, que provavelmente percolaram pelo solo.

Tais resultados corroboram com as relações estabelecidas na matriz de correlação, constituindo-se, assim, uma abordagem factível para a verificação de prestação de SA pelos agroecossistemas, sendo a caracterização da matéria-orgânica um importante parâmetro para aferição dos benefícios gerados.

### Conclusões

Os resultados apresentados nesse trabalho são iniciais, de um projeto em andamento, mas já evidenciaram o potencial dos agrossistemas em fornecer múltiplos serviços. Além da sua função primária de produção de alimentos, fibras e energia, a composição dos ácidos húmicos, componentes da matéria orgânica do solo de fácil obtenção, evidenciou as diferenças entre os sistemas demonstrando seu potencial como indicador de provisão de serviços ambientais.

### Agradecimentos

As autoras agradecem à Embrapa pelo suporte financeiro; ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela disponibilização do equipamento de Ressonância Magnética Nuclear e CMR ao CNPq pela concessão da bolsa PIBIC.

### Referências

- BLUM, W.E.H. Problems of soil conservation. **Nature and environment series** No. 39 Council of Europe, Strasbourg, France (1988).
- FAO and ITPS. 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR). Disponível em <http://www.fao.org/3/a-i5199e.pdf> Acesso em 04 out.2017
- MEA - Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and human well-being: synthesis. Washington: Island Press, 2005. 155p.
- OECD - Organisation for Economic co-Operation and Development. Multifunctionality: towards an analytical framework. 157 p.
- TURETTA, A. P. D. et al. An approach to assess the potential of agroecosystems in providing environmental services. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, p. 1051-1060, 2016.



## **Tema 4 - Aplicações da MON e SH na indústria e produção de fertilizantes e suas funções em sistemas de produção**



## O efeito sinérgico de substâncias húmicas e fertilizante mineral na produtividade das plantas de alface

**Andressa Classer Bender<sup>1</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>2</sup>, Daniel Hanke<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre; RS; andressa.engagronoma@gmail.com; <sup>(2)</sup> Professora do Departamento de Físico-Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre; RS; debby.dick@gmail.com; <sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Ciência do Solo; Universidade Federal do Pampa; Dom Pedrito; RS; danhanke83@gmail.com.

### Resumo

Devido à sua bioatividade, as substâncias húmicas (SH) podem ser utilizadas como fertilizantes do solo e diminuindo assim a quantidade necessária de adubo mineral (NPK). Dessa forma, as SH podem representar uma estratégia sustentável para a produção agrícola. Este trabalho avaliou o efeito de SH derivadas da Leonardita (GS e GP), isoladamente e em combinação com adubação mineral, nos atributos de produtividade de plantas de alface. O experimento foi conduzido com um Argissolo em pH natural (4,9) e após calagem (pH = 5,5) em delineamento de blocos casualizados. Os seguintes tratamentos (três repetições) foram realizados em cada condição de pH: 1) Controle (sem adição de fertilizante); 2) NPK, com 100% da dose recomendada de NPK (180 kg N ha<sup>-1</sup>, 240 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>, 150 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>), 3) GS, dose recomendada, 4) GS+100% de NPK, 5) GS+75% de NPK, 6) GS+50% de NPK, 7) GP na dose recomendada; 8) GP+100% de NPK; 9) GP+75% de NPK; 10) GP+50% de NPK. Os atributos morfológicos da alface foram avaliados a cada sete dias, realizando-se a contagem do número de folhas e medição da altura da planta. O uso de SH em associação com fertilizantes minerais apresentou um efeito sinérgico, sendo possível, diminuir a dose de fertilizante mineral em até 50% da recomendada.

**Palavras Chave:** ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, atributos de produtividade.

### Introdução

Um dos maiores desafios da atualidade é produzir alimentos na mesma proporção em que a população mundial cresce. No Brasil, segundo o Anuário de Hortaliças (2016), estima-se que somente em São Paulo, 11,1 mil hectares sejam ocupados pela alface (*Lactuca sativa*).

O uso de tecnologias orgânicas para a produção de alimentos é cada dia mais utilizada com o objetivo de associar quantidade e qualidade na produção de alimentos (Gomiero, 2017). As SH podem ser uma dessas alternativas orgânicas, devido a sua "bioatividade". As mesmas podem ter



efeitos positivos na fisiologia de plantas, aumentando a sua produtividade e diminuindo impactos ambientais (Zandonadi, et al., 2014). A Leonardita, forma oxidada do carvão linhito, encontra-se geralmente na parte superior do perfil de depósitos de carvão e vem sendo utilizada como fonte de SH para fins agrícolas. Este trabalho avaliou o efeito de SH derivadas da Leonardita, isoladamente e em combinação com adubação mineral, nos atributos de produtividade de plantas de alface, em duas condições de acidez do solo.

### **Materiais e métodos**

O experimento foi conduzido na casa de vegetação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre-RS. O solo utilizado para o experimento foi um Argissolo Vermelho Distroférico em seu pH natural (4,9) e após calagem (pH = 5,5), utilizando-se a alface (Verônica<sup>®</sup>) como bioindicador.

Nos tratamentos foram empregados fertilizante mineral NPK e dois condicionadores de solo, o Growmate Soil<sup>®</sup> (GS), rico em ácidos húmicos (16,0% w/w) e Growmate Plant<sup>®</sup> (GP) rico em ácidos fúlvicos (35,5% w/w), ambos oriundos de Leonardita. Os seguintes tratamentos (três repetições) foram realizados em cada condição de pH (4,9 e 5,5): 1) Controle (sem adição de fertilizante); 2) NPK, com 100% da dose recomendada de NPK (180 kg N ha<sup>-1</sup>, 240 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha<sup>-1</sup>, 150 kg K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup>), 3) GS, dose recomendada pelo fabricante (4 L.ha<sup>-1</sup>), 4) GS + 100% de NPK, 5) GS + 75% de NPK, 6) GS + 50% de NPK, 7) GP na dose recomendada pelo fabricante (4 L.ha<sup>-1</sup>); 8) GP + 100% de NPK; 9) GP + 75% de NPK; 10) GP + 50% de NPK. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos casualizados (DBC).

O fertilizante mineral NPK foi fornecido ao solo um dia antes do implante das mudas, e os condicionadores de solo foram aplicados imediatamente antes do implante das mudas. O experimento teve duração de 30 dias, e a cada sete dias foi realizado o acompanhamento do crescimento das plantas com a contagem do número de folhas (NF) de cada planta e medição da altura da alface (ALT).

### **Resultados e discussões**

O uso de GS e de GP junto com o fertilizante mineral promoveu alterações no desenvolvimento de plantas de alface. Houve efeito significativo ( $p < 0,01$ ) entre o uso combinado das diferentes doses de fertilizante e de GS e GP em relação ao controle ou ao uso individual dos fertilizantes húmicos em ambos níveis de pH (Figuras 1 e 2). Os atributos de produtividade tais como número



de folhas e altura de plantas, não diferem significativamente entre os tratamentos NPK, GS+100, GS+75, GS+50, GP+100, GP+75 e GP+50. Isso indica que com o uso de condicionador de solo, a dose de fertilizante mineral pode ser reduzida. Ainda, percebe-se que o efeito do fertilizante húmico associado ao fertilizante mineral, atua a partir dos 7 dias do implante e este efeito permanece até os 30 dias de experimento.

Figura 1: Número de folhas das plantas de alface no solo pH 5,5 (1A e 1B) e pH 4,9 (1C e 1 D).

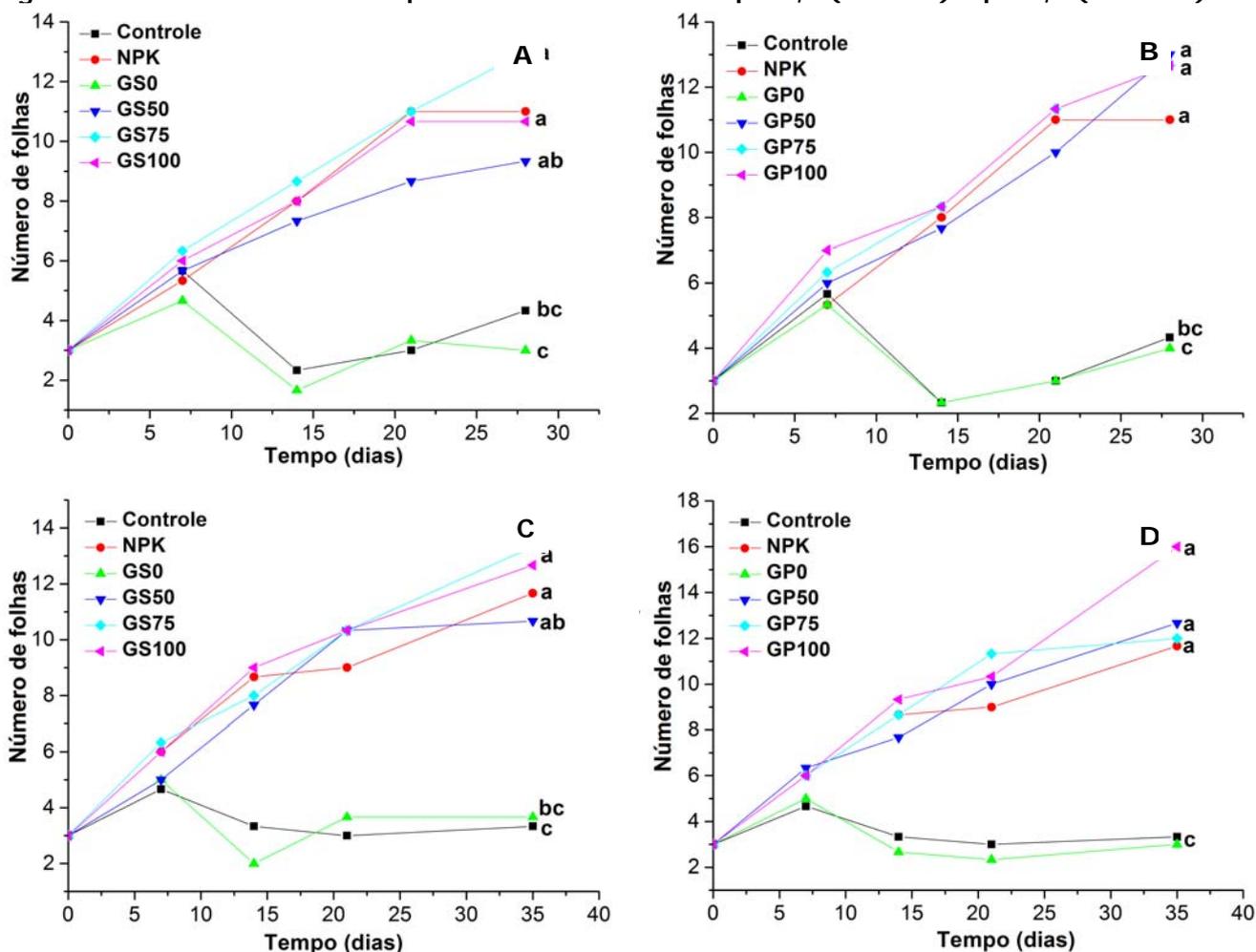
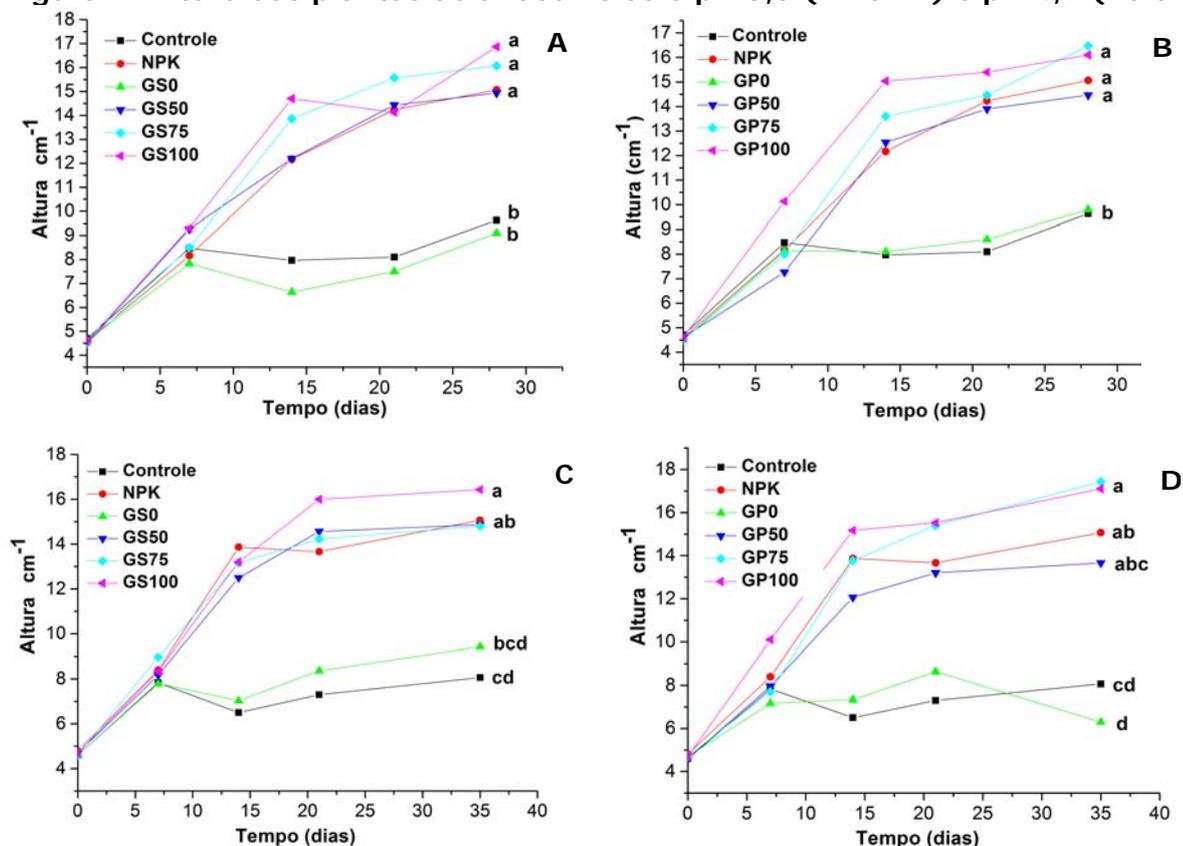




Figura 2: Altura das plantas de alface no solo pH 5,5 (2A e 2B) e pH 4,9 (2C e 2D).



## Conclusões

O uso de SH associado ao de fertilizantes minerais, apresenta um efeito sinérgico, sendo possível, diminuir a dose de fertilizante mineral em até 50% da dose recomendada, em ambos os níveis de pH de solo testado.

## Referências

- ANUÁRIO BRASILEIRO DE HORTALIÇAS. **Editora Gazeta**. Santa Cruz do Sul, 2016. Disponível em: < <http://www.editoragazeta.com.br/wp-content/uploads/2016/11/Hortali%C3%A7as-2016.pdf>>. Acesso em: 21/08/2017.
- ZANDONADI, D.B.; SANTOS, M.P.; BUSATO, J.; PERES, .; FAÇANHA, A. R. Plant physiology as affected by humified organic matter. **Theoretical and Experimental Plant Physiology**. v.25. p.12-25. 2014.
- GOMIERO, T. Agriculture and degrowth: State of the art and assessment of organic and biotech-based agriculture from a degrowth perspective. **Cleaner Production**. v.30. p. 1-17. 2017.



## Aplicação de carvão hidrotérmico em solos: liberação de macronutrientes e carbono orgânico frente a um fertilizante comercial

**Lucas Raimundo Bento<sup>(1)</sup>, Camila de Almeida Melo<sup>(2)</sup>, Odair Pastor Ferreira<sup>(3)</sup>, Altair Benedito Moreira<sup>(4)</sup>, Márcia Cristina Bisinoti<sup>(5)</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; bento\_rai@hotmail.com; <sup>(2)</sup> Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; Camila.sjrp@gmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Federal do Ceará; Fortaleza, Ceará; opferreira@gmail.com; <sup>(4)</sup> Professor; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; altair@ibilce.unesp.br; <sup>(5)</sup> Professora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; mbisinoti@hotmail.com

### Resumo

A carbonização hidrotérmica (CHT) permite a utilização de biomassas úmidas, possibilitando o emprego da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, obtendo um material, o carvão hidrotérmico, rico em carbono e nutrientes. Sua aplicação pode proporcionar aumento na qualidade dos solos como já observado para o biochar. Frente ao exposto, foi feito experimentos de liberação de nutrientes em colunas de solo, preenchidas com areia, argissolo e latossolo com aplicação de 4% (m/m) de carvão hidrotérmico. Também foi aplicado 1% (m/m) de um fertilizante comercializado afim de comparações. Pode ser observado que o carvão hidrotérmico disponibiliza carbono orgânico ao solo e parte desse carbono orgânico ficou retido no latossolo por apresentar maior teor de argila. Esse carbono disponibilizado ao solo aumentou a atividade microbiana, resultando em uma imobilização de nitrogênio. Nitrogênio que é liberado pelo fertilizante. A presença de fósforo foi verificada somente nas colunas de areia, sendo sua ausência verificada em argissolo e latossolo devido sua precipitação como fosfatos de baixa solubilidade. O fertilizante durante 30 dias teve liberação total de seus nutrientes enquanto o carvão hidrotérmico liberou cerca de 20% de K para areia e argissolo e 30% em latossolo, 60% de Ca e Mg, permanecendo com alto teor de carbono (80%). Os resultados indicam que o carvão aplicado no solo serve como fonte de carbono e nutrientes, e conforme sua mineralização ocorrer novas concentrações de nutrientes e carbono orgânico pode vir a ser disponibilizadas. Enquanto que o fertilizante disponibiliza em um curto prazo.

**Palavras-Chave:** Carvão hidrotérmico, carbonização hidrotérmica, liberação de nutrientes, fertilidade, colunas de solo.



## Introdução

A indústria sucroenergética na produção de etanol e açúcar gera como subproduto a vinhaça e o bagaço de cana-de-açúcar. A vinhaça é rica em cátions, ânions e matéria orgânica e é utilizada na fertirrigação dos solos. Sua aplicação em excesso pode ocasionar a salinização dos solos, bem como sua percolação a contaminação dos corpos aquáticos (Lyra et al., 2003). O bagaço de cana-de-açúcar é empregado na geração de energia por meio da queima, além de ter parte do bagaço como excedente a queima emite gases causadores do efeito estufa e material particulado. A carbonização hidrotérmica (CHT), é uma técnica que permite a junção desses resíduos (por ocorrer em meio aquoso) formando um material com um carbono mais recalcitrante em relação ao material de partida (Kambo & Dutta, 2015). O produto obtido da CHT, o carvão hidrotérmico, apresentou ser rico em carbono e nutrientes (Melo et al., 2017), apresentando potencial para aplicação agrícola. A aplicação do carvão hidrotérmico seria análoga ao biochar, produto obtido por pirólise, bem estudado, que tem sido utilizado para melhorar as propriedades dos solos. Visto que, o carvão hidrotérmico é um novo produto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a liberação de nutrientes quando aplicado em diferentes tipos de solo.

## Material e Métodos

O carvão hidrotérmico foi preparado de acordo com Melo et al. (2017), utilizando 3 g de bagaço de cana-de-açúcar, 57 mL de vinhaça e 3 mL de  $H_3PO_4$  concentrado. A mistura foi colocada em um reator de teflon fechado revestido por de aço-inox e mantido em forno mufla a  $230^\circ C$  por 13 horas. O fertilizante utilizado foi da marca TECNUTRI do Brasil. Os solos utilizados nos experimentos de colunas são classificados como latossolo vermelho e argissolo vermelho-amarelo, foram coletados em Maringá- PR e São José do Rio Preto- SP ( $20^\circ 48' 19.79'' S$  e  $49^\circ 19' 43.51'' O$ ). O carvão hidrotérmico, o fertilizante e os solos foram caracterizados (Tabela 1).

**Tabela 1.** Composição do carvão hidrotérmico, fertilizante e solos empregados nos experimentos de liberação.

	(% )			g kg <sup>-1</sup>				
	C	H	N	P	K	Ca	Mg	Fe
<b>Carvão</b>	56,1	4,19	34,2	47,12	28,15	22,13	26,74	1,94
<b>Fertilizante</b>	16,3	4,07	4,97	35,24	5,46	5,17	15,14	4,94
<b>Areia</b>	0,05	0,03	0,34	0,05	0,13	0,12	1,45	3,30
<b>argissolo</b>	0,47	0,29	0,30	0,16	0,22	0,59	7,85	19,20
<b>latossolo</b>	0,14	0,87	0,39	0,48	0,28	0,30	25,61	97,40

Os experimentos de coluna foram conduzidos em tubos de PVC, na qual foi preenchido com areia, argissolo e latossolo. E foi aplicado uma proporção 4%



(m/m) de carvão hidrotérmico. Foi percolado diariamente 115 mL de água de poço artesiano (aquífero bauru) que possui as seguintes características  $\text{NO}_3^- = 6,68$ ,  $\text{PO}_4^{-3} = 0,1$ ,  $\text{Ca} = 28,67$ ,  $\text{K} = 4,59$ ,  $\text{Mg} = 6,45$  e  $\text{Fe} = 0,03$ . Também foi conduzido experimentos de liberação nas mesmas condições do carvão hidrotérmico com a aplicação de 1% fertilizante (m/m).

O lixiviado foi coletado em dias alternados (1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30) e foi analisado ortofosfato, nitrato, potássio, cálcio, magnésio e carbono orgânico total (COT).

Após os 30 dias de experimentos as colunas foram fracionadas e foi determinado os teores de umidade matéria volátil nas frações abaixo do carvão hidrotérmico ASTM D1762 (ASTM, 2015). Também foi feita digestão ácida e análise elementar do carvão hidrotérmico, para saber as concentrações dos nutrientes remanescentes. Essa determinação não foi possível no fertilizante devido sua completa solubilização nas colunas de solo durante os 30 dias.

## Resultado e discussões

O fósforo foi liberado somente em areia, ficando imobilizado em argissolo e latossolo devido a presença de óxidos-hidróxidos de ferro (Motta et al., 2002). A proporção de 4% de carvão liberou em areia cerca de  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  e o fertilizante  $32,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . A aplicação do carvão hidrotérmico favoreceu a liberação de carbono orgânico de até  $250 \mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto um biochar produzido por Mukherjee & Zimmerman (2013) liberou em torno de  $120 \mu\text{g g}^{-1}$ . Essa liberação de carbono parece favorecer a atividade microbiana, diminuindo o nitrato no lixiviado nas colunas em que se aplicou o carvão. Já quando aplicou-se o fertilizante ocorreu a liberação de nitrato durante todo o experimento, mas liberou concentrações inferiores de carbono orgânico. Potássio, Cálcio, Magnésio foram liberados em baixas concentrações a partir do carvão hidrotérmico e foram liberados em quantidades superiores nas colunas de solo com fertilizante. Mas as análises finais do carvão mostraram que a maioria dos nutrientes continuam presente no carvão e que somente parte deles foram liberados (Tabela 2), mostrando uma certa recalcitrância do material. Em areia e argissolo foi liberado somente cerca de 25% de fósforo, já em latossolo cerca de 60%. Enquanto o fertilizante teve liberação total dos nutrientes aplicados. As análises de umidade e matéria volátil nas frações de solo mostraram que após os 30 dias de experimento que o latossolo teve maior teor de material volátil em relação a coluna controle, mostrando que pode estar retendo carbono devido ao seu alto teor de argila (42,8%) maior que argissolo (16,5%) (Wagai & Mayer, 2007). O fertilizante não proporcionou esse incremento de carbono.



**Tabela 2.** Porcentagem final dos nutrientes no carvão hidrotérmico em relação a constituição inicial.

	C	N	P	K	Ca	Mg
<b>Areia</b>	86,8	74,5	78,2	77,2	43,6	77,26
<b>Argissolo</b>	81,2	65,8	72,2	84,7	44,3	79,9
<b>Latossolo</b>	78,6	63,1	40,3	67,4	42,4	58,8

### Conclusões

O carvão hidrotérmico libera baixas concentrações de nutrientes quando se compara com o fertilizante aplicado, mas grande parte dos nutrientes e carbono permanecem no material. Esses nutrientes podem voltar a ser liberados conforme o carvão for mineralizado. Já a aplicação do fertilizante favoreceu a liberação de todos os nutrientes durante o período avaliado o que pode ser uma quantidade além da necessidade necessária.

### Agradecimentos

À FAPESP pela bolsa concedida (2015/00206-3; 2017/05575-2) e a FAPERP pelo auxílio concedido (Processo nº 096/2017).

### Referências

- ASTM. ASTM D1762-84. Standard test method for chemical analysis of wood charcol. **ASTM**, v. 84, n. Reapproved 2013, p. 1–2, 2015.
- KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: Sorption into small pores vs. surface complexation. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 1, p. 45–59, 2007.
- KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.
- LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A DA. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 525–532, 2003.
- MELO, C. A. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1–13, 2017.
- MOTTA, P. E. F. et al. Adsorção e formas de fósforo em Latossolos: influência da mineralogia e histórico de uso. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 1, p. 349–359, 2002.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar-soil mixtures. **Geoderma**, v. 193–194, p. 122–130, 2013.
- WAGAI, R.; MAYER, L. M. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, n. 1, p. 25–35, 2007.



## Avaliação da liberação de macronutrientes por resíduo da indústria sucroalcooleira<sup>1</sup>

Wander Gustavo Botero<sup>2</sup>, Luciana Camargo de Oliveira<sup>3</sup>, Tamyris da Silva Farias<sup>4</sup>, Jardielson da Silva Santos<sup>5</sup>, Leonardo Machado Pitombo<sup>6</sup>, Janaina Braga do Carmo<sup>7</sup>, Danielle Goveia<sup>8</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) Processo nº2016/10796-5.

<sup>(2)</sup> Professor pesquisador; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca, Arapiraca, Alagoas; wander.botero@arapiraca.ufal.br; <sup>(3)</sup> Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lcamargo@ufscar.br; <sup>(4)</sup> Estudante de mestrado; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; tamyris.farias@hotmail.com; <sup>(5)</sup> Estudante de IC; Universidade Federal de Alagoas; Campus Arapiraca; Arapiraca, Alagoas; jardielsonsantos@gmail.com; <sup>(6)</sup> Doutor; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; lpitombo@hotmail.com; <sup>(7)</sup> Professora pesquisadora; Universidade Federal de São Carlos; Campus Sorocaba; Sorocaba; São Paulo; jbcarmo2008@ufscar.br; <sup>(8)</sup> Professora Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho; Campus de Itapeva; Itapeva; São Paulo; danielle@itapeva.unesp.br

### Resumo

A torta de filtro, resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar, possui elevado teor de matéria orgânica, macro e micronutrientes essenciais. Sua disposição no solo têm sido uma prática comum no setor agrícola. Entretanto, estudos sobre a liberação controlada de nutrientes presentes na torta de filtro ainda são escassos na literatura. O excesso de nutrientes fornecidos as culturas podem ser prejudiciais ao ambiente. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi caracterizar tortas de filtro de 3 estados diferentes (Alagoas, Pernambuco e São Paulo) e verificar a liberação de macronutrientes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) em função do pH e tempo. Os resultados dos teores de matéria orgânica,  $E_4/E_6$ , razões atômicas, evidenciaram diferenças significativas nas características estruturais das tortas de filtro. Os estudos de liberação de macronutrientes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) evidenciaram maiores liberações em pH 4 e 6 para todas as amostras estudadas.

**Palavras Chave:** torta de filtro, cálcio, magnésio, adsorção, caracterização

### Introdução

Um dos principais resíduos da indústria sucroalcooleira é a torta de filtro (TF). Trata-se de uma mistura de bagaço moído e lodo da decantação do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar, obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual (Nardin, 2007).

A TF apresenta elevados teores de matéria orgânica, principalmente proteínas e lipídeos, possuindo macronutrientes essenciais como cálcio, nitrogênio, potássio e fósforo. Devido sua composição, esse resíduo apresenta forte potencial para retenção de metais tóxicos e liberação de nutrientes para o ambiente.

A aplicação de TF em setores agrícolas é uma prática comum, mas há a necessidade de estudos sobre a liberação dos nutrientes presentes nas tortas



de filtro, bem como sobre as características estruturais desses materiais. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a caracterização de tortas de filtro de 3 estados diferentes (Alagoas, Pernambuco e São Paulo), considerados os maiores produtores de cana-de-açúcar no Brasil e verificar a liberação de macronutrientes ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) em função do pH e tempo.

### Materiais e métodos

**Amostras de Torta de Filtro:** As tortas de filtro foram coletadas em usinas localizadas em Alagoas (TFAL), Pernambuco (TFPE) e São Paulo (TFSP), secas ao ar e peneiradas em peneiras plásticas de 2 mm.

**Caracterização das TF:** As TF foram caracterizadas pelo teor de matéria orgânica por calcinação, espectroscopia da região do visível (E4/E6) e análise elementar (razão C/H e C/N) (Santos et al., 2015).

**Liberação de Ca e Mg por TF:** Para verificação da influência do tempo na liberação de macronutrientes pelas TF conduziu-se o experimento medindo uma massa de 50 mg de TF em frascos de polipropileno. O pH das soluções (água deionizada) foram ajustados para os valores de 4, 6 e 8. Em seguida adicionou-se 50 mL de solução para cada frasco de polipropileno com amostras de TF e deixados sob agitação branda em uma mesa agitadora orbital em diferentes intervalos de tempo: 10, 30, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos. Os macronutrientes liberados foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas MP-AES 4200 (Agilent Technologies) (Romão et al., 2009).

### Resultados e discussões

A principal responsável pela interação com nutrientes e contaminantes em resíduos vegetais é a matéria orgânica. Caracterizar as TF é essencial para compreender as possíveis influências do material vegetal que origina a TF. A Tabela 1 apresenta as características das TF extraídas de diferentes regiões do Brasil.

**Tabela 1.** Teores de matéria orgânica (MO), razão atômica C/H e C/N e razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> de amostras de TF.

Amostra	% MO	C/H	C/N	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>
TFPE	69,90	0,49	21,12	1,25
TFAL	66,70	0,52	20,60	1,09
TFSP	53,00	0,92	41,40	1,11



As amostras de torta de filtro estudadas apresentaram elevados teores de matéria orgânica, sendo superior para a amostras TFPE. Esse elevado teor de MO pode estar associado, principalmente aos processos de obtenção do lodo de decantação nas indústrias sucroalcooleiras. Os teores de MO determinados nas amostras em estudos são comparáveis com aqueles obtidos em amostras de turfas (Romão et al., 2009). Razões  $E_4/E_6$  menores que 4, indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, aumento da massa molar e conseqüentemente maior grau de humificação. A razão C/H se refere ao grau de aromaticidade e quanto maior a razão menor a presença de estruturas aromáticas, corroborando a razão  $E_4/E_6$ . A razão C/N superior a 30 indica material ainda em processo de decomposição, indicando que a TFSP é a menos humificada. A amostra TFSP apresentou características de material menos estabilizado (C/N) em comparação as demais, podendo-se inferir que se adicionada ao solo pode promover competição de nutrientes pelos microorganismos com as plantas. A Figura 1 (final do resumo) apresenta a influência do tempo e pH na interação da TF (TFSP, TFAL e TFPE) com macronutrientes.

Os resultados mostram que para todas as amostras em 24 horas (1140min) ocorre as maiores liberações de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ . O pH 4 e 6 foram os que apresentaram as maiores liberações. Para a amostras TFSP e TFAL ocorre maior liberação de  $Ca^{2+}$ , frente ao  $Mg^{2+}$ , entretanto o oposto ocorre com a TFPE, sendo a que mais liberou Mg de todas as amostras de TF estudadas ( $10,90 \text{ mg g}^{-1}$ ). Esses resultados evidenciam que ocorre diferenciação entre as amostras, corroborando os dados de caracterização (Tabela 1). A amostra TFPE foi a que mais liberou macronutrientes, o que pode estar relacionado ao maior teor de matéria orgânica e menor grau de humificação (Tabela 1).

## Conclusões

Os estudos de caracterização evidenciaram diferenças significativas nas características estruturais das tortas de filtro, sendo a torta de filtro coletada no Estado de São Paulo a que apresentou características de material menos estabilizado. Os estudos de liberação de macronutrientes essenciais mostraram que todas as tortas de filtro avaliadas distinguem quanto o teor de macronutrientes liberados. Os resultados mostram-se promissores a utilização de torta de filtro como fertilizante orgânico natural, principalmente referente a disponibilização de macronutrientes.



## Referências

NARDIN, R. R. Torta-de-filtro aplicada em argissolo e seus efeitos agronômicos em duas variedades de cana-de-açúcar colhidas em duas épocas.

Dissertação (Mestrado) Instituto Agronômico. Campinas. 2007.

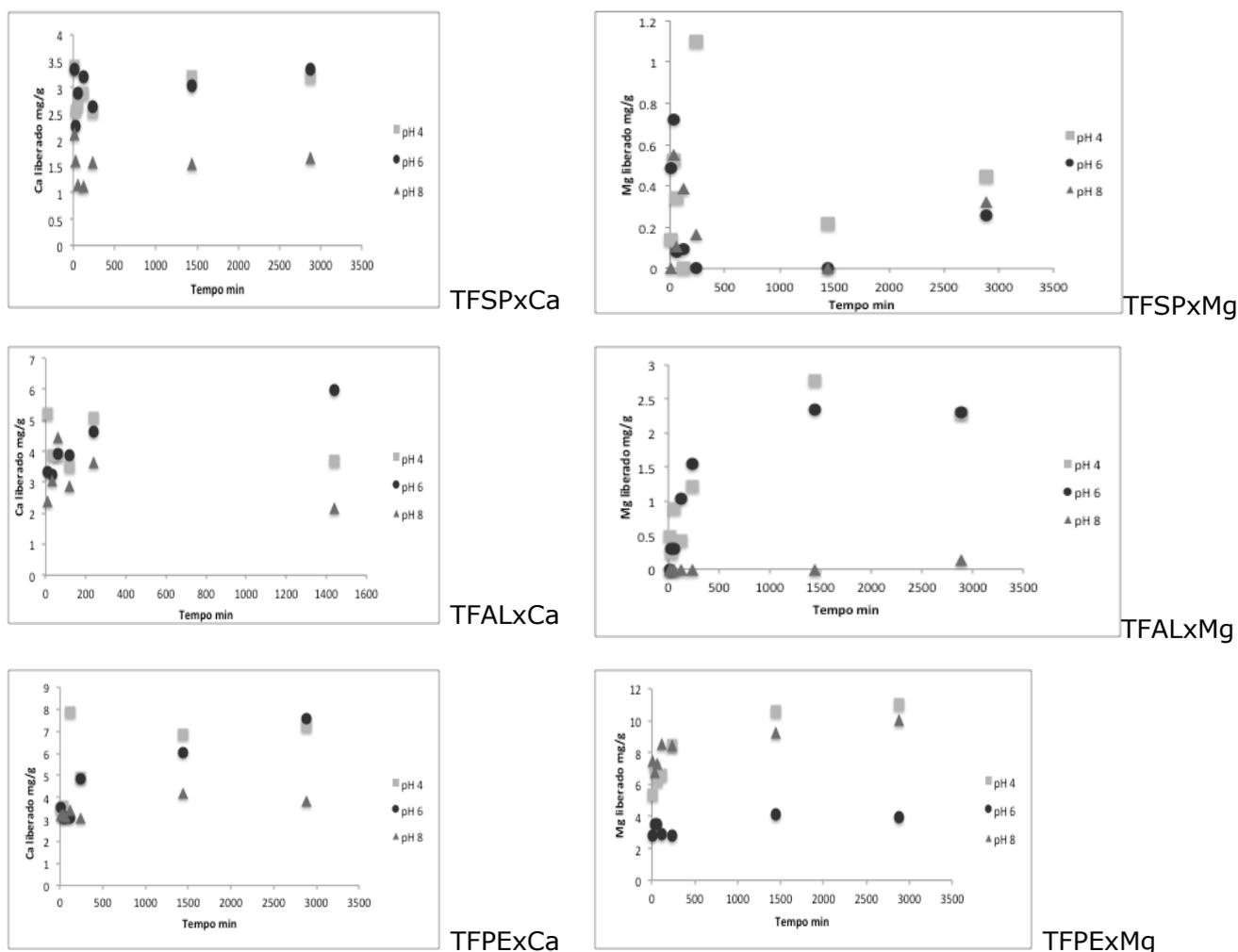
ROMÃO, L. P. C. et al. *J Hazard Mat*, v. 163, p. 517–523, 2009.

SANTOS, O.S. et al. *Environ Technol*, v.37 p.279-291, 2015.

## Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – Processo nº 2016/10796-5

**Figura 1.** Teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  liberados por amostras TF em função do tempo e pH (T =  $25 \pm 0,2$  ° C; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).





## Biodisponibilidade de fósforo em fertilizantes organominerais

**Marcos Vinicius Chapla<sup>1</sup>, Marina Moura Morales<sup>2</sup>, Ciro Augusto de Souza Magalhães<sup>3</sup>, Jussane Antunes Fogaça dos Santos<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup> Engenheiro Agrônomo, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Mato Grosso; Sinop, MT. E-mail: marcos-mvc@hotmail.com

<sup>(2)</sup> Pesquisadora Doutora pela Embrapa Florestas; Sinop, MT. E-mail: marina.morales@embrapa.br

<sup>(3)</sup> Pesquisador Doutor pela Embrapa Agrossilvipastoril; Sinop, MT. E-mail: ciro.magalhaes@embrapa.br

<sup>(4)</sup> Biomédica, Graduanda em Farmácia pela Universidade Federal de Mato Grosso; Sinop, MT. E-mail: jussaneantunes@hotmail.com

### Resumo

A alta fixação do fósforo (P) aliada as baixas concentrações de P disponível nos solos brasileiros, demonstra a necessidade de otimização no manejo de adubação fosfatada. Diante disto, nosso objetivo foi avaliar a cinética de liberação de P em fertilizantes organominerais com diferentes composições. O experimento foi realizado com um Latossolo Vermelho-Amarelo, em delineamento inteiramente casualizado (DIC), constituído por seis tratamentos (F2, F3, F4, F5, F6 e Controle), três períodos de incubação (5, 10 e 25 dias) e três repetições. Após os períodos de incubação, foram quantificados os teores de P-disponível pelo método de Mehlich-1. Constatou-se que o fertilizante 3 foi ineficiente para o fornecimento de P, os fertilizantes 5 e 6 apresentaram maior liberação de fósforo respectivamente, o biocarvão nos fertilizantes atua na liberação mais gradativa do fósforo.

**Palavras Chave:** Cinética de liberação, imobilização, biocarvão

### Introdução

As baixas concentrações na solução do solo e a alta fixação de fósforo (P) nos solos brasileiros demonstram a necessidade de estudos para avaliação da sua biodisponibilidade, podendo, assim, otimizar a adubação tendo em vista que a sorção do P pelo solo influencia diretamente o manejo dos fertilizantes fosfatados.

O fósforo possui afinidade com metais como o cálcio, ferro e alumínio, presentes na matéria orgânica, os quais formam ligações químicas que podem complexá-lo, formando produtos de baixa solubilidade. De acordo com Rajj (2011), solos com baixos valores de pH, maiores teores de argila e, conseqüentemente, maiores teores de óxidos de ferro e alumínio diminuem a disponibilidade do P para as plantas e favorecem sua fixação.

Diante do exposto, nosso objetivo foi avaliar a cinética de liberação de P em diferentes formulações de fertilizantes organominerais.



## Material e métodos

O experimento foi conduzido em incubadora tipo BOD, a 25°C do dia 31/05/2017 à 26/06/2017 em Sinop – MT, em placas de Petri contendo solo classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo, de textura média, pH = 4,8; P-disponível = 0,4 mg dm<sup>-3</sup>; K = 18 mg dm<sup>-3</sup>; CTC = 7 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e V% = 7.

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com seis tratamentos (Tabela 1), três períodos de incubação (5, 10 e 25 dias) e três repetições, totalizando 54 parcelas com 30 g de solo. A dose de fósforo foi fixa, com 90 mg dm<sup>-3</sup> de fósforo, respeitando a recomendação de adubação de correção (Souza e Lobato, 2004).

**Tabela 1.** Composição dos fertilizantes nos tratamentos. Sinop – MT, 2017.

Tratamentos	Composição (g kg <sup>-1</sup> )					
	SuperFosfato Triplo	Fosfato Bayovar	Conteúdo Ruminal	Biochar	Cama Aviário	Composto Suíno
Controle	-	-	-	-	-	-
F2	400	-	472	-	100	-
F3	-	600	372	-	-	-
F4	-	600	-	272	100	-
F5	400	-	-	272	300	-
F6	600	-	-	300	-	272

Nos tratamentos F2, F3, F4 e F5, foram adicionados 2 g e 12 g de Silicato de Sódio e Bentonita respectivamente, já no tratamento T6 foram adicionados 4 g e 24 g respectivamente, para auxiliar na granulação dos fertilizantes.

Os fertilizantes foram envoltos em tecido poroso, enterrados no solo e adicionado água até atingir 100% da capacidade de campo e incubado à 25°C com fotoperíodo de 12 horas.

Após cada período de incubação, os fertilizantes foram retirados e avaliada a concentração de P-disponível do solo pelo método de Mehlich-1.

Os dados foram analisados estatisticamente no programa estatístico SISVAR, sendo submetido a análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade. As concentrações foram submetidas ao teste Scott Knott a 5% de probabilidade.



## Resultados e discussões

Para os teores de Fósforo disponível no solo, observa-se que houve diferença entre os tratamentos dentro dos tempos de incubação (Tabela 2).

**Tabela 2.** Resumo da Análise de Variância representando os valores de P para o teor de fósforo disponível aos 5 dias (T5) 15 dias (T15) e 25 dias (T25) de incubação.

Fontes de Variação	T5	T15	T25
Tratamentos	0,000**	0,000**	0,002**
CV (%)	26,41	28,99	24,09

\*, \*\* e \*\*\*. Significativo a 5%, 1% e 0,1% de probabilidade, respectivamente

O solo adubado com o fertilizante F3 apresentou comportamento semelhante ao controle, em todos os períodos de incubação (figura 1), provavelmente pela fonte mineral de P presente no fertilizante ser de baixa solubilidade (Bayovar).

O F4 apesar de também ter na sua composição P de baixa solubilidade, conta com o efeito do BC na disponibilização, provavelmente por privilegiar a biodisponibilização inicial via microbiota do solo, diminuindo ao longo do tempo por se tornar mais recalcitrante, além de possibilitar a retenção de P pelos íons orgânicos de carga negativa que compartilham valência com cátions ( $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  e  $Ca^{+2}$ ), fazendo ponte com os íons fosfatados (Moreira et al., 2006).

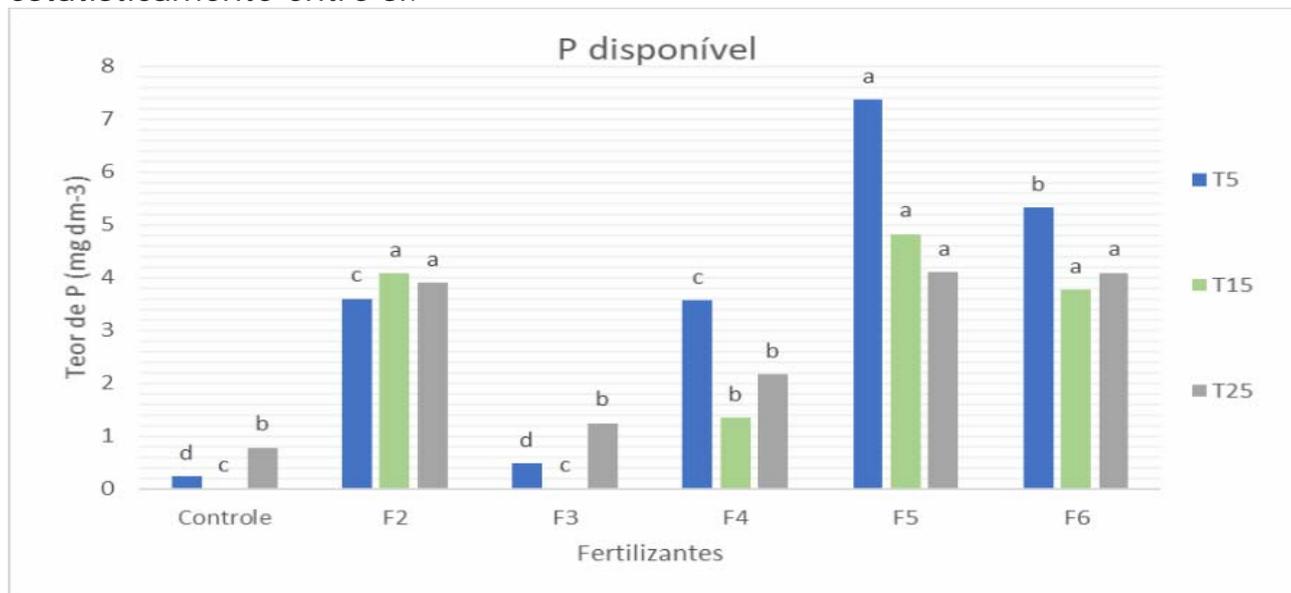
Os fertilizantes F5 e F6 apresentaram maior e mais rápida disponibilização de P inicial (figura 1) diminuindo ao longo do tempo, não apresentando diferenças entre si. Estes seguem as mesmas premissas do F4 na cinética de liberação de P.

O F2, mesmo tendo superfosfato triplo em sua composição, liberou menos e mais lentamente quando comparado aos F5 e F6, corroborando com a hipótese do efeito do biocarvão na biodisponibilização do P presente nos fertilizantes.



**Figura 1** – Teor de P-disponível nos solos para os tempos 5, 15 e 25 dias de incubação. Sinop – MT, 2017.

Letras iguais entre os tratamentos nos tempos de incubação, não diferem estatisticamente entre si.



### Conclusões

Os fertilizantes F5 e F6 foram mais eficientes na disponibilização do fósforo. O F3 foi ineficiente na liberação de P.

O efeito do biocarvão na composição dos fertilizantes deve ser considerado quanto à cinética de liberação de P, possibilitando a produção de fertilizantes de acordo com a necessidade de absorção das plantas ao longo do tempo.

### Referências

- MOREIRA, F. L. M.; MOTA, F. O. B.; CLEMENTE, C. A.; AZEVEDO, B. M.; BOMFIM, G. V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Ciência Agrônômica**, v.37, n. 1, p. 7-12, 2006.
- RAIJ, B. Fertilidade do solo e manejo de nutrientes. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420p.
- SOUZA, D. M. G.; LOBATO, E. Cerrado: correção do solo e adubação. 2 ed. Brasília: Embrapa Cerrados, 2004. 416 p.



## Uso combinado de fungo rizotonióide e substâncias tipo húmicas: crescimento *in vitro* de plântulas de *Brassavola tuberculata*<sup>1</sup>

Leonardo Barros Dobbss<sup>2</sup>, Nágila Teixeira Simoura<sup>3</sup>, Maria Emanuely Ramires<sup>4</sup>, Alessandro Coutinho Ramos<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>) Trabalho executado com recursos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - Processo: 303803/2015-0 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG.

(<sup>2</sup>) Professor Adjunto; Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Unaí, MG; leonardo.dobbss@ufvjm.edu.br.

(<sup>3</sup>) Mestra em Ecologia de Ecossistemas; Universidade Vila Velha (UVV); Vila Velha, ES; nagilasimoura@hotmail.com.

(<sup>4</sup>) Estudante de graduação; Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Unaí, MG; emanuelyinter@hotmail.com.

(<sup>5</sup>) Professor Associado; Centro de Biociências e Biotecnologia (CBB) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF); Campos dos Goytacazes, RJ; alessandro.uenfrj@gmail.com.

### Resumo

A bioestimulação de plântulas de espécies do bioma mata atlântica é fundamental para a reintrodução destas após um início de processo de extinção para aumentar sua taxa de sobrevivência no ambiente, para isso, o presente trabalho teve como objetivo utilizar como bioestimulante a associação entre um fungo rizotonióide e substâncias tipo húmicas isoladas de vermicomposto sobre o crescimento de plântulas de *Brassavola tuberculata*. O uso combinado do fungo rizotonióide e substâncias tipo húmicas foi realizada utilizando-se um morfotipo isolado de raízes de *B. tuberculata* associado a dose de 250 mg L<sup>-1</sup> de substâncias húmicas. A utilização da combinação estimulou o aumento do número de raízes de plântulas de *B. tuberculata* de forma significativa.

**Palavras-chave:** orchidaceae; micorriza; matéria orgânica; bioestimulação e reintrodução.

### Introdução

A técnica de produção de mudas *in vitro* em larga escala é de suma importância para produtores, porém, pode haver um percentual de perdas de plantas durante a aclimatização das mudas, resultando em prejuízo econômico para os mesmos devido ao alto investimento e emprego de mão-de-obra especializada nessa técnica (George, 1996). Tendo em mente esse problema torna-se de fundamental importância os benefícios da interação fungo/planta, principalmente quando se trata da reintrodução de espécies em extinção em seus habitats naturais, contribuindo com uma possível diminuição do estresse causado pela técnica de transplante (Dearnaley, 2007).

Atualmente, alguns trabalhos têm sido conduzidos utilizando matéria orgânica (MO) juntamente com microrganismos benéficos para o crescimento vegetal a fim de manter a produtividade vegetal sem prejuízo ao ambiente (Bünemann et al., 2004; Lima, 2008). Trabalhos que aliam fungos micorrízicos com substâncias tipo húmicas (SH) como bioestimulante são escassos na



literatura, porém, podem somar de forma significativa aos que visam produção e reintrodução de plantas de maneira eficiente.

Esse trabalho reúne informações importantes e necessárias para o melhor entendimento da combinação entre SH e fungos micorrízicos orquidóides sobre o crescimento de orquídeas e levou em consideração fatos relacionados aos efeitos diretos da matéria orgânica humificada sobre o crescimento das plantas (Lima, 2008).

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito da aplicação da combinação entre um morfotipo de fungo rizoctonióide e substâncias tipo húmicas (fungo-SH) sobre o crescimento de raízes de plântulas de *B. tuberculata*.

### **Materiais e métodos**

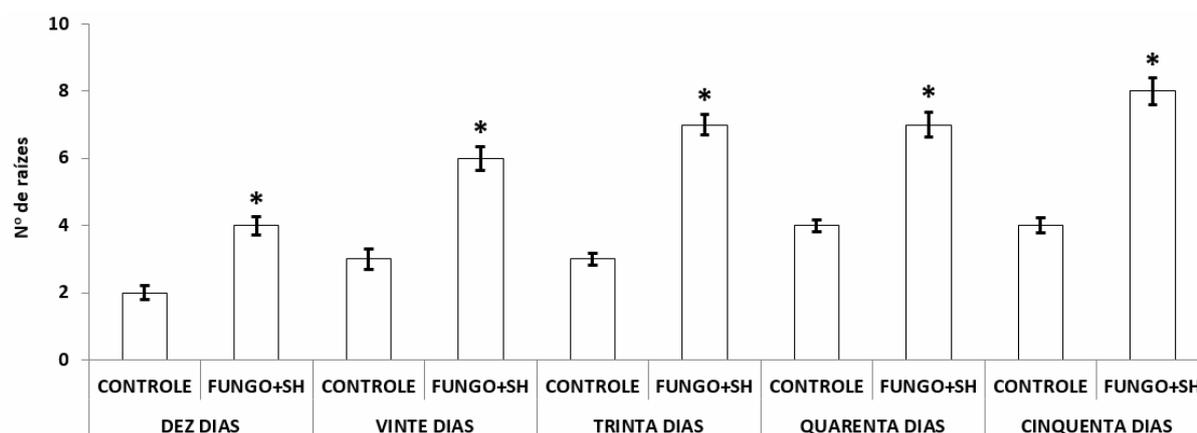
As SH foram isoladas de vermicomposto comercial (Vitaplan) e purificadas de acordo com Canellas & Santos (2005). Sementes de *B. tuberculata* foram desinfestadas e transferidas para um béquer com 20 ml de água sob agitação constante. Usando uma pipeta Pasteur foi retirado 400  $\mu\text{L}$  da solução com sementes para inocular nos meios contendo o morfotipo isolado previamente (NTBTC) (25 placas de petri). O meio de cultura básico utilizado foi o Aveia-Agar modificado (OMA) contendo 10 g  $\text{L}^{-1}$  de Agar e pH 5,6. As placas foram armazenadas em sala climatizada e com fotoperíodo regulado (Dixon, 1987). Após a germinação das sementes de *B. tuberculata*, combinou-se a concentração de 250 mg  $\text{L}^{-1}$  de SH com o morfotipo do fungo rizoctonióide NTBTC. Foram escolhidas plântulas de *B. tuberculata* no estágio 3 (formação da segunda folha) e o cultivo foi realizado em placas de petri contendo 250 ml de meio de cultura OMA contendo o fungo mais a dose de 250 mg  $\text{L}^{-1}$  de SH. Em cada placa foi adicionado cinco explantes. As plântulas foram mantidas por 50 dias nos tratamentos com observações a cada 10 dias da emissão de raízes.

### **Resultados e discussões**

Com relação à combinação entre o fungo NTBTC e a concentração de 250 mg  $\text{L}^{-1}$  de SH sobre o crescimento de raízes de plântulas de *Brassavola tuberculata* através da contagem de raízes emergidas, foi possível observar que a combinação do isolado com referida concentração de SH fez com que em todos os dias de avaliação (10, 20, 30, 40 e 50 dias) as plântulas emitissem significativamente um maior número de raízes, quando comparado com o tratamento controle (somente meio de cultura sem o bioestimulante) (Figura 1). A partir desse resultado, vale lembrar que a dose de 250 mg  $\text{L}^{-1}$  foi considerada a melhor para o crescimento dos fungos isoladamente, e também mostrou efeito em plântulas de *Brassavola tuberculata* (Simoura, 2015).



**Figura 1.** Número de raízes em plântulas de *B. tuberculata* inoculadas com o isolado NTBTC em combinação com 250 mg L<sup>-1</sup> de SH isolada de vermicomposto (FUNGO+SH) ao longo de 50 dias. O asterisco refere-se a diferença significativa pelo teste t ( $p < 0,05$ ).



Yano-Melo et al. (2005) avaliaram o efeito da aplicação de AH em mudas enxertadas de videiras na ausência ou presença de FMA, onde observaram que o crescimento das mudas enxertadas de videira foi maior nas plântulas micorrizadas do que nas não micorrizadas. Resultados semelhantes foram observados por Coelho et al. (2012) avaliando-se o efeito da inoculação na promoção do crescimento de plântulas de pinheira, em um substrato com adição de 10% de vermicomposto. Tanto Yano-Melo et al. (2005) quanto Coelho et al. (2012) verificaram que a inoculação com FMA estimula o crescimento de mudas, assim como ocorre com as plântulas de *B. tuberculata* utilizadas nesse trabalho após inoculação e aplicação de da dose de 250 mg L<sup>-1</sup> de SH.

Silva et al. (2008) verificaram o efeito de FMA em combinação com doses de adubação orgânica na formação de mudas de gravioleira. Os autores observaram que a aplicação conjunta de FMA e compostos orgânicos tiveram efeito positivo sobre o crescimento da referida planta. Apesar de toda a discussão dos resultados estar voltada para diferentes tipos de fungos micorrízicos (principalmente micorrízicos arbusculares - FMA), isso se fez necessário devido à escassez de trabalhos que envolvam a utilização de fungos micorrízicos orquidóides crescidos na presença de matéria orgânica/substâncias húmicas ou tipo húmicas. No entanto, espera-se que os efeitos em micorrizas orquidóides sejam semelhantes aos FMA, uma vez que ambos são endofíticos e possuem grandes semelhanças na forma de micorrização e colonização de raízes.



## Conclusões

As evidências experimentais obtidas nesse estudo permitiram concluir que o uso combinado do fungo rizotonióide NTBTC e substâncias tipo húmicas isoladas de vermicomposto proporcionou uma maior emissão de raízes em plântulas de *Brassavola tuberculata*.

## Agradecimentos

Ao CNPq e a FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

## Referências

- BÜNEMANN, E. K.; BOSSIO, D. A.; SMITHSON, P. C.; FROSSARD, E.; OBERSON, A. Microbial community composition and substrate use in a highly weathered soil as affected by crop rotation and P fertilization. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, p. 889-901, 2004.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: L.P. Canellas, G.A. Santos, 2005, 309 p.
- COELHO, I. R.; CAVALCANTE, U. M. T.; CAMPOS, M. A. S. Uso de fungos micorrízicos arbusculares (FMA) na promoção do crescimento de mudas de pinheira (*Annona squamosa* L., Annonaceae). **Acta Botânica Brasilica**, v. 26, n.4, p. 933-937, 2012.
- DEARNALEY, J. Further advances in orchid mycorrhizal research. **Mycorrhiza**, v. 17, n. 6, p. 475-486, 2007.
- DIXON, K. Raising terrestrial orchids from seed. In: Harris, W.K., ed. Modern orchid growing for pleasure and profit. Orchid Club of South Australia Inc. 1987. p. 47-100 p.
- GEORGE, E. F. Plant propagation by tissue culture. 2 ed. Edington: Exejetics, 1996, 1574 p.
- LIMA, W.L. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), 2008. 156p
- SILVA, D.K.A.; SILVA, F.S.B; YANO-MELO, A.M.; MAIA, L.C. Uso de vermicomposto favorece o crescimento de mudas de gravioleira (*Annona muricata* L. 'Morada') associadas a fungos micorrízicos arbusculares. **Acta Botânica Brasilica**, v. 22, n. 3, p. 863-869, 2008.
- SIMOURA, N.T. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Ecossistemas), Universidade Vila Velha (UVV), 2015. 55p.
- YANO-MELO, A. M.; FREITAS, N. O.; SILVA, F. S. B.; MELO, N. F.; SILVA FILHO, A. V.; MAIA, L. C. Aplicação de ácido húmico em mudas enxertadas e micorrizadas de uva sem semente (Iac 766/Crimson seedless) em dois solos do Vale do Submédio São Francisco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2006, Recife. **Anais do Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**.



## Uso do biocarvão derivado da aguapé como adsorvente para remediação de metais em água<sup>1</sup>

Jôse Raymara Alves Lima<sup>2</sup>, Iris Amanda Alves Silva<sup>3</sup>, Grazielle da C. Cunha<sup>4</sup>, Luciane P. C. Romão<sup>5</sup>

<sup>(1)</sup>Trabalho executado com Recursos do Edital MCTI/CNPq/MEC/Capes - Ação Transversal n°06/2011 – Casadinho/Procad; <sup>(2)</sup> Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Josyraymara@gmail.com; <sup>(3)</sup>Graduação, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, irisamandasilva@yahoo.com.br; <sup>(4)</sup>Pós-doutoramento, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, grazyle.ufs@gmail.com; <sup>(5)</sup>Professor, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, luciane@ufs.br

### Resumo

O descarte de águas residuárias contendo metais sem um tratamento adequado tornou-se um cenário com potencial risco para a contaminação dos recursos hídricos, com danos irreparáveis aos ecossistemas. Assim, há uma busca constante por tratamentos eficientes para remediar as diferentes espécies metálicas presentes nos efluentes industriais. Uma forma promissora é fazer uso de adsorventes derivados de biomassas. Desse modo, o presente trabalho propõe avaliar a eficiência do biocarvão derivado da aguapé (*Eichhornia crassipes*) na remediação de íons Cd, Pb, Zn e Cu em água. A aguapé *in natura* e seu biocarvão foram caracterizados por FTIR (Espectroscopia na região do infravermelho) e área superficial (BET). Os espectros de FTIR evidenciaram que, após pirólise a 400 °C, o biocarvão permaneceu com os principais grupos funcionais que compõem a biomassa *in natura*. Enquanto, os dados de BET revelaram um aumento significativo da área superficial do biocarvão. Nos ensaios de adsorção, em função do pH, as maiores taxas de remoção variaram de 80 a 100%, e foram obtidas em pH 4 (Cu, Cd e Pb) e pH 5 (Zn); o tempo de equilíbrio foi de 60 minutos para os metais em estudo. A capacidade adsortiva do biocarvão nos primeiros 5 minutos foi superior a 55%, evidenciando o grande potencial adsortivo e tecnológico do biocarvão obtido da aguapé.

**Palavras chaves:** Biocarvão, Metais, Aguapé.

### 1. Introdução

Aguapé (*Eichhornia crassipes*) é uma planta aquática cuja principal característica é sua alta taxa de crescimento, o que em determinadas situações torna-se um problema, como por exemplo, quando são plantas invasoras em reservatórios de água. Os métodos aplicados para o controle dessas plantas possuem alto custo e geração de resíduos. Uma alternativa para o seu aproveitamento é o seu uso como adsorvente, devido os grupos funcionais como carboxila, hidroxila e fenóis capazes de interagir com as diferentes classes de poluentes, em especial os metais (Zhang et al., 2015). Com intuito de potencializar o desempenho adsortivo dessa biomassa uma alternativa é a produção de biocarvão. O processo de pirólise permite a formação de poros, com a desidratação da biomassa e o aumento da área superficial. Assim, este



trabalho propõe avaliar a capacidade adsortiva do biocarvão proveniente da aguapé na remediação de Cu, Zn, Pb e Cd em água.

## 2. Materiais e métodos

O biocarvão (BIO) foi obtido a partir da pirólise da aguapé em um reator forno rotativo FRO1100, a temperatura de 400 °C, durante uma hora sob fluxo de 4 L min<sup>-1</sup> de nitrogênio. Esse foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por análise da área superficial (BET), utilizando gás nitrogênio (N<sub>2</sub>). Enquanto, os testes do efeito do pH da solução na capacidade adsortiva do BIO foram conduzidos variando-se o pH de 2,0 a 8,0; os testes foram realizados usando 100 mg do BIO e 10,0 mL da solução do metal em estudo, e os ensaios foram conduzidos individualmente para cada metal, com concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>, sob temperatura de 25 ± 0,2°C e agitação constante a 150 rpm por 60 min. Após esse intervalo, o adsorvente foi separado da solução através de uma filtração simples. Em seguida, a concentração do metal foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Os ensaios cinéticos foram conduzidos, como descrito anteriormente, com o pH da solução ajustado para os valores que apresentaram maior porcentagem de remoção. As amostras foram retiradas em tempos preestabelecidos, distribuídos em 300 minutos.

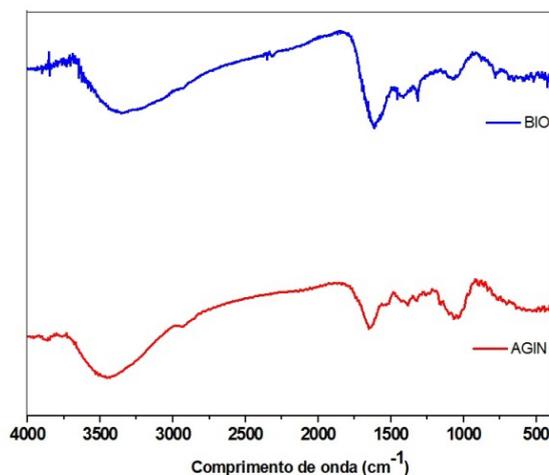
## 3. Resultados e discussões

### 3.1 Caracterizações do biocarvão

#### 3.1.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise de área superficial

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR da aguapé *in natura* e seu biocarvão.

**Figura 1:** Espectro de infravermelho da aguapé *in natura* e seu biocarvão.





No espectro da aguapé *in natura* pode-se observar a presença de banda na região de  $3440\text{ cm}^{-1}$  atribuída a estiramento de OH associada à água e grupos álcoois presentes na estrutura lignocelulósica da aguapé. Em  $1654\text{ cm}^{-1}$  a banda é atribuída ao estiramento C=O dos ácidos carboxílicos e cetonas presentes nos materiais *in natura*. As Bandas em  $1506\text{ cm}^{-1}$  e em  $929\text{ cm}^{-1}$  correspondem a compostos fenólicos e álcoois primários respectivamente (Stuart, 2014). No espectro do BIO é possível observar as mesmas bandas presentes na biomassa *in natura*.

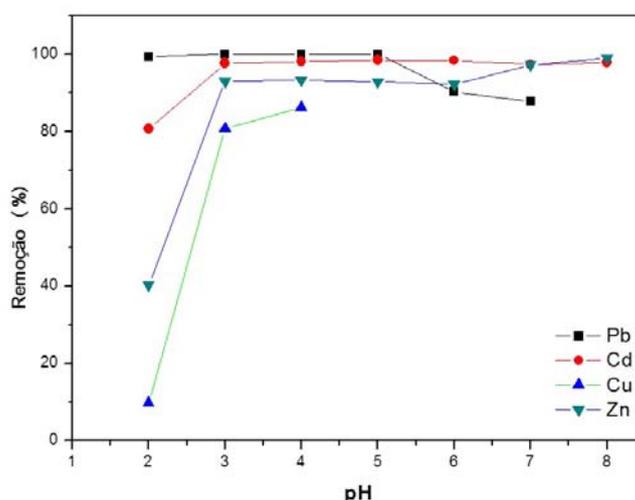
A área superficial do biocarvão foi de  $135,84\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  superior a da aguapé *in natura* ( $93,48\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), evidenciando que o tratamento aplicado favoreceu o aumento da área superficial do BIO.

### 3.2 Ensaios de adsorção

#### 3.2.1 Estudo do pH

A Figura 2 apresenta a influência do pH da solução na capacidade adsorptiva do BIO, para todos os metais em estudo, pode-se observar que a maior remoção ocorre no pH 4 para Cd (98,0%), Cu (86,1%) e Pb (100%), enquanto o pH 5 favoreceu a remoção do Zn (92,8%). Nesses valores de pH os metais estão predominantemente na forma catiônica, e grupos superficiais do biocarvão encontram-se desprotonados permitindo que a adsorção ocorra por mecanismo de troca iônica e/ou atração eletrostática (Ge et al., 2014).

**Figura 2:** Porcentagem de remoção e concentração inicial em função do pH para o Biocarvão. Em a) Cu; b) Zn c) Cd e d) Pb.



#### 3.2.2 Estudo cinético

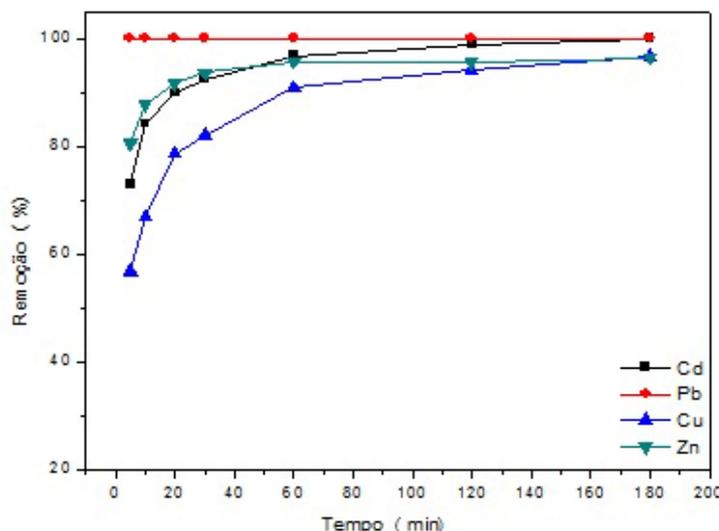
A Figura 3 mostra o estudo cinético para os metais Cd, Zn, Cu e Pb com o ajuste do melhor valor de pH. Observa-se que a porcentagem de remoção para os três primeiros aumenta rapidamente nos primeiros 30 minutos, enquanto a de Pb é quase instantânea, o que pode estar associado à grande concentração



de sítios ativos disponíveis inicialmente. O processo de adsorção evidenciou uma cinética rápida com tempo de equilíbrio em torno de 60 minutos para os metais em estudo, com uma capacidade adsortiva superior a 55% nos primeiros 5 minutos para todos os metais, com destaque para Pb e Cd que obtiveram 100% de remoção no tempo de equilíbrio. Evidenciando o grande potencial desse material, na remediação de metais, porque quanto mais rápido os poluentes forem retirados do meio ambiente, menores os danos ambientais.

Os dados do estudo cinético ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 para o Cu, Zn e Cd. Para o Pb não foi possível aplicar os modelos cinéticos, já que nos primeiros 5 minutos o equilíbrio foi alcançado, com uma taxa de remoção de 100%.

**Figura 3:** Gráfico do estudo cinético da adsorção de Cu, Zn, Pb e Cd utilizando biocarvão.



#### 4. Conclusão

O biocarvão derivado da aguapé destaca-se como adsorvente na remediação de diferentes espécies metálicas, devido à alta capacidade de adsorção e cinética rápida. Além disso, a produção do BIO demonstrou uma alternativa promissora para solucionar o manejo da aguapé, aplicando-a como matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais com potencial comercial.

#### 5. Referências bibliográficas

- ZHANG, F. et al. *J Environ Manage.*, v. 153, p. 68-73, 2015.  
 STUART, B. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2004. 244p.  
 GE, Y. et al. *J Ind Eng Chem.*, v. 20, p. 4429-4436, 2014.



## Solubilidade e disponibilidade de nitrogênio a partir de fertilizantes minerais e fertilizantes formulados com biocarvão

Aline Peregrina Puga<sup>1</sup>, Matheus Castro de Almeida Queiroz<sup>2</sup>, Marcos Antônio Vieira Ligo<sup>3</sup>, Adriana Marlene Moreno Pires<sup>3</sup>, Cristina Silva Carvalho<sup>1</sup>, Braulio Garcia Pereira Neto<sup>4</sup>, Cristiano Alberto de Andrade<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup>Pós-doutoranda; Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) Meio Ambiente; Jaguariúna; SP; linepuga@gmail.com; criscarvalho25@yahoo.com.br

<sup>(2)</sup>Mestrando do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC); Campinas; SP; castromais10@hotmail.com

<sup>(3)</sup>Pesquisador (a); EMBRAPA Meio Ambiente; Jaguariúna; SP; marcos.ligo@embrapa.br; adriana.pires@embrapa.br; cristiano.andrade@embrapa.br

<sup>(4)</sup>Carbosolo; Avenida Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo; SP; braulio0@me.com

### Resumo

Os objetivos desta pesquisa foram avaliar a solubilidade do N em água e a disponibilidade no solo a partir de fertilizantes nitrogenados formulados com biocarvão (BC) e ureia ou sulfato de amônio. A solubilidade de N em água foi avaliada em cinco extrações a partir de massa conhecida de fertilizante e a disponibilidade do N foi avaliada em colunas de solo e fertilizante, lixiviadas semanalmente durante oito semanas. Os fertilizantes formulados com BC e ureia apresentaram menores velocidades de solubilização e disponibilização do N, quando comparados com os formulados de BC e sulfato de amônio. Em ambos os casos, porém, os formulados com BC mostraram potencial como fertilizante nitrogenado de liberação lenta e presumível eficiência aumentada, comparativamente às fontes convencionais ureia e sulfato de amônio. A velocidade de solubilização do N dos formulados de BC e ureia foram três a quatro vezes menores em comparação com a ureia convencional, enquanto a velocidade de disponibilização do N no solo foi duas a quatro vezes inferior ao observado para a mesma fonte convencional citada.

**Palavras-chave:** biochar, N, eficiência aumentada, lixiviação

### Introdução

Os níveis econômicos e tecnológicos da agricultura em cada país têm relação com a quantidade de fertilizante nitrogenado aplicado na agricultura e com a eficiência de uso do N (EUN) (Zhang et al., 2015). São estimados que 11 milhões de toneladas de fertilizantes nitrogenados seriam economizados com o aumento da EUN, sem comprometimento da produtividade (Mueller et al., 2012).

Medidas possíveis para melhorar essa eficiência incluem o ajuste das doses de aplicação e a sincronização da aplicação do N com a absorção pelas plantas. Novas tecnologias e materiais podem auxiliar no alcance de valores de EUN mais favoráveis (Ferguson et al., 2015).

O uso de biocarvão (BC) na formulação de fertilizantes ou em aplicação direta no solo tem sido investigado quanto a efetividade no aumento da EUN. O



BC é um produto rico em carbono, obtido por meio da pirólise de biomassa em atmosfera com limitada concentração de O<sub>2</sub>.

O efeito do BC no aumento da eficiência de uso do N proveniente de fontes nitrogenadas minerais tem sido investigada em dois principais tipos de manejo (Joseph et al., 2013): aplicação do BC junto com o fertilizante mineral; e produção de fertilizante à base de BC por tratamentos pré ou pós-pirólise. De acordo com Mandal et al. (2016), os nutrientes sorvidos no BC são liberados gradualmente e tornam-se disponíveis para as plantas e microrganismos.

Diante disso, os objetivos deste estudo foram: avaliar a solubilidade e a disponibilidade de N a partir de fertilizantes nitrogenados formulados com BC (F) para produção de fertilizantes com eficiência aumentada.

### Material e métodos

Os experimentos foram realizados em sala de incubação escura ( $\pm 25^{\circ}\text{C}$ ), no Laboratório de Matéria Orgânica (LMO) da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna-SP.

O Experimento I foi instalado em delineamento inteiramente ao acaso com 10 tratamentos e três repetições, totalizando 30 unidades experimentais. Os tratamentos foram: 1) Ureia (U); 2) Sulfato de amônio (SA); 3) F1 (5% N, 49% BC); 4) F2 (10% N, 25% BC); 5) F4 (5% N, 62% BC); 6) F5 (5% N, 51% BC); 7) F6 (10% N, 51% BC); 8) F7 (15% N, 40% BC); 9) F8 (20% N, 29% BC) e 10) Controle (água Milli-Q). Os formulados 1 e 2 foram produzidos com sulfato de amônio, enquanto o restante foi formulado com ureia. O biocarvão utilizado na produção dos formulados foi o de eucalipto (finos de carvão vegetal).

As unidades experimentais foram compostas por colunas plásticas conectadas ao sistema de filtragem à vácuo. Os fertilizantes (2,5 g) permaneceram 15 minutos em contato com água Milli-Q (50 mL) seguido de três minutos de filtragem. Esse procedimento foi realizado cinco vezes e em cada extrato foi determinada a concentração de N total.

O Experimento II foi instalado em delineamento inteiramente ao acaso com cinco tratamentos e quatro repetições, totalizando 20 unidades experimentais. Os tratamentos foram: 1) Ureia; 2) F2; 3) F4; 4) F8 e 5) Controle (sem N). Foram aplicados 8,82 mg de N por coluna, considerando a adubação mineral de plantio para o milho de 150 kg ha<sup>-1</sup> de N. A lixiviação foi avaliada a cada 7 dias, num total de oito avaliações. Nos lixiviados foi determinada a concentração de N inorgânico por sistema automático de injeção em fluxo (FIA).

Os resultados foram submetidos a análise de variância considerando-se o delineamento inteiramente ao acaso em esquema de parcela subdividida. Posteriormente, no caso de valor F foi significativo ( $p < 0,05$ ), foi aplicado teste t 5% para comparação das médias entre fertilizantes e análise de regressão para o fator número de extrações/número de lixiviações. O modelo testado na regressão foi o de cinética química de primeira ordem [ $N=N_0(1-e^{-kL})$ ]. O N<sub>0</sub>

representa o N potencialmente solubilizado/disponibilizado e o k a constante de velocidade dessas reações.

## Resultados e discussão

Observou-se que os fertilizantes minerais (ureia e sulfato de amônio) foram os únicos que atingiram 100% de solubilização de N (Figura 1). Além disso, na primeira extração houve liberação de mais de 90% do N aplicado, demonstrando rápida disponibilização. Esse fato é confirmado por meio dos elevados valores de k das equações de cinética, caracterizando alta velocidade do processo.

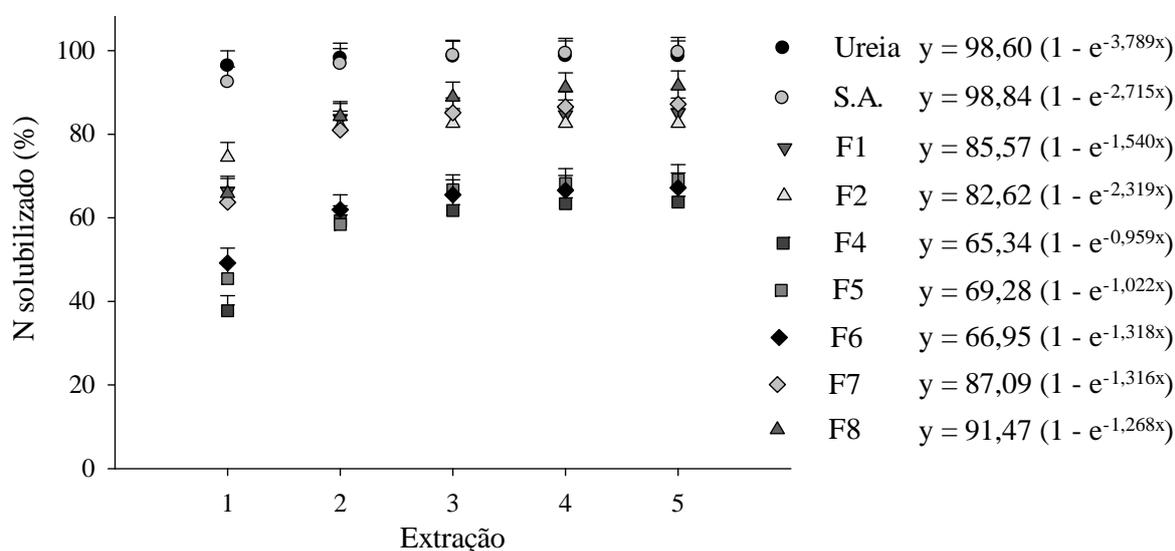


Figura 1. Nitrogênio acumulado solubilizado dos fertilizantes em função das extrações

Os fertilizantes formulados apresentaram menores valores de N solubilizado em comparação com os minerais. Os destaques foram os formulados 4 e 6, que possuem as maiores quantidades de BC em sua composição, 62 e 51%, respectivamente. Na média, a velocidade de solubilização dos formulados com ureia ( $k = 1,177$ ) foi três vezes menor do que a ureia ( $k = 3,789$ ). Da mesma forma, os formulados com sulfato de amônio liberaram quase uma vez e meia menos que o fertilizante mineral.

Possivelmente a liberação diferenciada de N pelos formulados ocorre em função de mecanismos de sorção (adsorção) e de troca iônica entre o  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  e a superfície do BC (Mukerjee et al., 2011), além do aprisionamento do  $\text{NH}_4^+$  aos poros deste material (Jassal et al., 2015).

No Experimento II verificou-se que a ureia liberou quase 100% do N aplicado inicialmente, enquanto que o valor máximo do F4 foi de 75% demonstrando o papel do BC em reduzir a liberação desse elemento.

As diferenças de quantidade e velocidade de liberação dos formulados deve-se, essencialmente, a concentração de BC. Foi observado que o F4, que possui a maior concentração de BC (62%) em sua formulação, apresentou a menor velocidade de liberação de N ( $k=0,31$ ) no solo quando comparado com a ureia ( $k=1,27$ ).

No geral os fertilizantes formulados com biocarvão disponibilizaram N em velocidade menor que os fertilizantes minerais convencionais (ureia e sulfato de amônio).

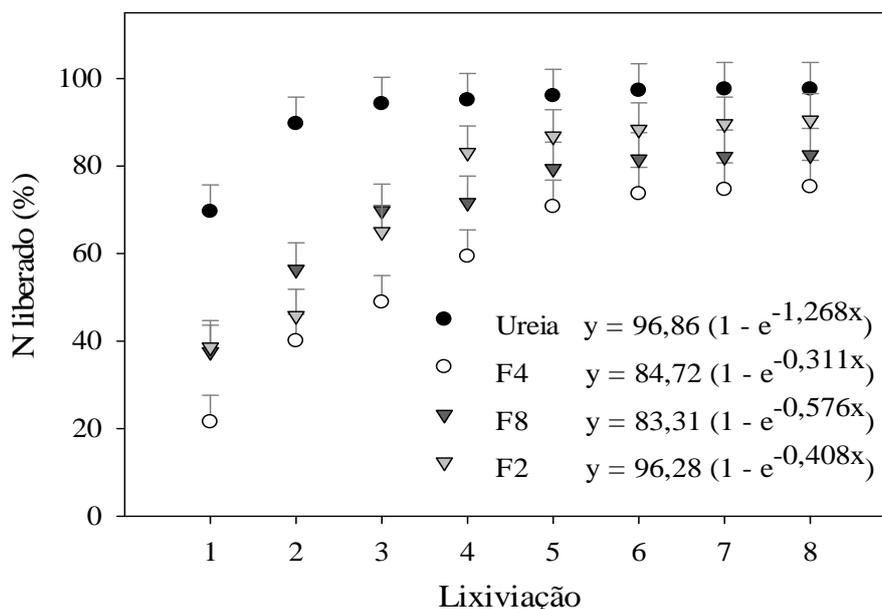


Figura 2. Nitrogênio liberado acumulado dos fertilizantes em função das lixiviações

### Conclusão

Os fertilizantes nitrogenados formulados com biocarvão liberam o N de forma mais lenta quando comparado às fontes convencionais sulfato de amônio e ureia, apresentando assim potencial como fertilizante de eficiência aumentada.

### Referências

- FERGUSON, R. B. **Journal of Environmental Quality**, v.44, p.449-459, 2015.
- JASSAL, R.S. et al. **Journal of Environmental Management**, v.152, p.140-144, 2015.
- JOSEPH, S. et al. **Carbon Management**, v.4, p.323-343, 2013.
- MANDAL, S. et al. **Chemosphere**, v.142, p.120-127, 2016.
- MUKERJEE, A. et al. **Geoderma**, v.163, p.247-255, 2011.
- ZHANG, X. et al. **Nature**, v.528, p.51-59, 2015.



## Tolerância ao estresse osmótico em plântulas feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) tratadas com ácidos do tipo húmicos de vermicomposto<sup>1</sup>

**Maria Emanuely Ramires<sup>2</sup>, Rafaella Loryane Alves Cardoso<sup>2</sup>, Katharine Vinholte de Araújo<sup>3</sup>, Leonardo Barros Dobbss<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG.

<sup>(2)</sup> Estudantes de graduação; Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Unaí, MG; emanuelyinter@hotmail.com; rafaellaloryane@gmail.com

<sup>(3)</sup> Estudante do curso de pós-graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Diamantina, MG; K\_vinholte@hotmail.com

<sup>(4)</sup> Professor Adjunto; Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM); Unaí, MG; leonardo.dobbss@ufvjm.edu.br

### Resumo

As plantas durante todo o seu ciclo de vida, principalmente por serem seres sésseis, podem vir a passar por condições ambientais desfavoráveis para o seu crescimento e desenvolvimento. Situações adversas como, por exemplo, o estresse hídrico são frequentes e geradas muitas vezes por influência do homem. No presente estudo foram avaliados a bioatividade e o poder de recuperação às condições adversas do estresse osmótico por ácidos tipo húmicos (AH) isolados de vermicomposto. Os resultados obtidos para os aspectos morfológicos avaliados foram significativos após a adição de AH à solução de cultivo, proporcionando um melhor crescimento e também uma aparente minimização ao dano causado às plântulas de feijoeiro em situação de estresse osmótico. Com relação à atividade das enzimas foi possível observar que a maior atividade dessas se deu quando as plântulas de feijoeiro foram submetidas ao estresse osmótico isoladamente e que, em contrapartida, houve uma significativa diminuição da atividade dessas enzimas quando da presença dos AH, que atuaram como aliviadoras do estresse oxidativo nessas plântulas.

**Palavras-chave:** matéria orgânica; ensaios biológicos; enzimas antioxidantes.

### Introdução

De acordo com as características das substâncias húmicas (SH), as mesmas possuem uma grande eficiência na absorção de nutrientes conferindo maior capacidade de produção de biomassa às plantas sob condições de limitação de nutrientes do meio, maior tolerância ao estresse nutricional, bem como uma maior tolerância ao estresse hídrico (Pinton et al., 1999).

É de fundamental importância o entendimento das respostas das plantas ao déficit hídrico e dos mecanismos de adaptação das plantas à redução da disponibilidade de água no solo, pois de acordo com Kiehl (1979) a quantidade de água armazenada no solo disponível aos vegetais, leva as plantas a apresentarem diferentes respostas em seus mecanismos de resistência morfofisiológicos. Dentro desse contexto, faz-se necessário a busca de melhor compreensão das respostas ao estresse osmótico, o qual simula o estresse



hídrico, em plântulas de feijoeiro, a fim de melhorar as estratégias de manejo dessa cultura quando em condições de estresse.

O objetivo desse trabalho foi obter informações a partir de experimentos realizados em casa de vegetação e análises laboratoriais acerca da avaliação da bioatividade dos AH isolados de vermicomposto em plântulas de feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.), bem como seu poder de recuperação ao estresse osmótico, induzido pelo potencial (-0,25) MPa de Manitol.

### **Materiais e métodos**

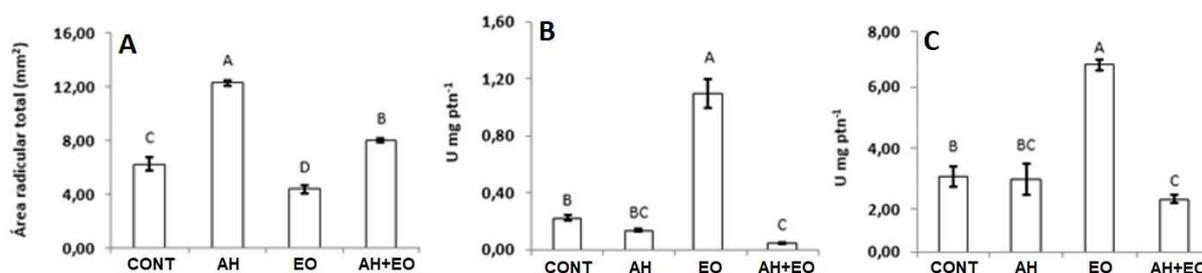
Plântulas com o primeiro par de folhas formado foram transferidas para vasos de plástico com capacidade de 500 mL. Os vasos foram completados com solução nutritiva de Hoagland e Arnon (1950) meia força iônica contendo ou não os tratamentos (controle). Os tratamentos no total de 4 (quatro) foram: 1) ácidos tipo húmicos (AH) na melhor dose obtida previamente em ensaio preliminar de concentração resposta; 2) (-0,25) MPa" de manitol (esse potencial foi utilizado considerando principalmente o estudo de Custódio et al. (2009), que consideraram (-0,25) MPa como uma deficiência hídrica branda que mantém as plantas vivas); 3) combinação entre AH e (-0,25) MPa de Manitol e 4) Tratamento controle (somente solução nutritiva). Foram realizadas triplicatas dos tratamentos, totalizando 18 vasos, cada um com 20 (vinte) plântulas de feijoeiro, que permaneceram nos tratamentos durante 15 dias sob constante aeração com o auxílio de mini compressores. As raízes das plântulas de feijoeiro foram coletadas e analisadas por tratamento. A área radicular foi calculada utilizando-se o programa computacional para análise digital de imagens Delta-TScan™. A possível amenização do estresse hídrico proporcionado pelos AH foi avaliada pela análise da atividade de enzimas relacionadas ao estresse oxidativo: catalase (CAT) e ascorbato peroxidase (APX), de acordo com as metodologias descritas por Beutler (1975) e Jiang e Zhang (2001), respectivamente.

### **Resultados e discussões**

A partir das análises apresentadas na Figura 1A pode-se observar um evidente aumento na área radicular de plântulas de feijoeiro no tratamento com AH. Observa-se que quando as plantas são submetidas ao tratamento com AH em combinação com o estresse osmótico, há uma nítida recuperação das plântulas de feijoeiro, com valores da área radicular ainda maior que o tratamento controle (Figuras 1A).



**Figura 1.** Efeito dos diferentes tratamentos sobre a área radicular total em milímetros quadrados ( $\text{mm}^2$ ) **(A)**; atividade da CAT nas raízes em unidade de enzima por miligrama de proteína ( $\text{U mg ptn}^{-1}$ ) **(B)** e atividade da APX na raiz em unidade de enzima por miligrama de proteína ( $\text{U mg ptn}^{-1}$ ) **(C)**. Letras maiúsculas acima das colunas correspondem às diferenças significativas entre as médias pelo teste Tukey ( $p < 0,05$ ). Os valores são representados pelas médias  $\pm$  erro padrão. **CONT:** tratamento controle; **AH:** tratamento com os ácidos tipo húmicos isoladamente; **EO:** Estresse osmótico induzido pelo potencial de (-0,25) MPa de manitol isoladamente; e **AH+EO:** combinação entre os ácidos tipo húmicos e Estresse osmótico induzido pelo potencial de (-0,25) MPa de manitol



A restrição hídrica gerou uma diferença significativa similar para ambas as enzimas antioxidantes avaliadas. Conforme observado as atividades enzimáticas da CAT e APX apresentaram uma tendência semelhante quando em situação de estresse hídrico, mostrando que tais tratamentos promoveram um aumento do estresse oxidativo de plântulas de feijoeiro (Figura 1 B e C). Da mesma forma, as atividades das enzimas avaliadas (Figura 1 B e C), coincidiram nos tratamentos em que foi combinado a indução do estresse (EH) com os AH, havendo uma significativa diminuição do estresse oxidativo, aliviando os danos causados às plântulas.

Segundo Hadas (1976), sob condições de déficit de água, as raízes crescem mais devagar nas camadas superficiais do solo. No presente trabalho toda condução experimental foi realizada em sistema hidropônico, com as soluções devidamente aeradas, justamente para evitar uma possível maximização do estresse induzido (considera-se aqui, portanto, o estresse como "osmótico" simulando o hídrico). Mesmo assim, após os dias de tratamento, conforme pode ser observado na Figura 1A, foi notória a diminuição da área radicular com a indução do estresse por (-0,25) MPa de Manitol em comparação aos resultados obtidos em plântulas tratadas com AH ou não (CONT).

O efeito de materiais húmicos sobre o mecanismo de defesa antioxidante vegetal já foi relatado anteriormente (Cordeiro et al. 2011). Nos resultados apresentados nesse trabalho observou-se uma drástica redução da atividade da CAT e APX nas raízes das plântulas submetidas ao estresse osmótico (EO) e uma "recuperação do estresse", quando em tratamentos contendo AH em combinação com (-0,25) MPa de Manitol (Figura 1 B e C).



## Conclusões

Plântulas de feijoeiro quando submetidas ao tratamento com AH tiveram incrementos na área radicular. Quando os AH foram utilizados em conjunto com (-0,25) Mpa de manitol houve recuperação dos sintomas do estresse osmótico pela característica morfológica avaliada (área radicular), bem como pelas diminuições das atividades das enzimas do estresse oxidativo estudadas (CAT e APX).

## Referências

- BEUTLER, E. Red Cell Metabolism. A Manual of Biochemical Methods. In: Grune & Stratton (eds.), London. 1975. p. 38-131.
- CORDEIRO, F.C., SANTA-CATARINA, C., SILVEIRA, V., DE SOUZA, S.R. Humic acid effect on catalase activity and the generation of reactive oxygen species in corn (*Zea Mays* L). **Biosci. Biotechnol. Biochemical Journal**, v. 75, n. 1, p. 70-74, 2011.
- CUSTÓDIO, C.C.; SALOMÃO, G.R.; MACHADO NETO, N.B. Estresse hídrico na germinação e vigor de sementes de feijão submetidas a diferentes soluções osmóticas. **Revista Ciência Agronômica**, v. 40, n. 4, p. 617-623, 2009.
- HADAS, A. Water uptake & germination of leguminous seeds under changing external water potential in osmotic solutions. **J. Exp. Bot.** v. 27, p. 480-489, 1976.
- HOAGLAND, D.R.; ARNON, D.I. The water culture method of growing plants without soil. Berkeley: University of California. 32p. 1950.
- JIANG, M.; ZHANG, J. Effect of abscisic acid on active oxygen species, antioxidative defence system and oxidative damage in leaves of maize seedlings. **Plant Cell Physiology**, v. 42, p. 1265-1273, 2001.
- KIEHL, E.J. (1979) Manual de edafologia. São Paulo: Ceres, p. 191-215.
- PINTON, R.; CESCO, S.; SANTI, S.; AGNOLON, F.; VARANINI, Z. Water extractable humic substances enhance iron deficiency response by Fe deficient cucumber plants. **Plant Soil**, v. 210, p. 145-157, 1999.



## **Tema 5 - Função e dinâmica de Carbono e Nitrogênio Pirogênicos no ambiente**



## Carbono orgânico em Neossolo Quartzarênico com aplicação de biocarvões de dejetos de suíno e resíduo de algodoeira

**Wellyton Santos de Assis<sup>1</sup>, Heiriane Martins Sousa<sup>2</sup>, Esvanio Edipo da Silva Ferreira<sup>3</sup>, Eduardo Guimarães Couto<sup>4</sup>, Oscarlina Lucia dos Santos Weber<sup>5</sup>**

<sup>(1)</sup> Mestrando; PPGAT na Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, wellyton.assis@gmail.com; <sup>(2)</sup> Doutoranda, PPGAT na Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, heirianemartins@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Mestrando; PPGAT na Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, esvanioedipo@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Professor Titular na Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, egcouto@gmail.com; <sup>(5)</sup> Professora Associada na Universidade de Mato Grosso, Cuiabá, Mato Grosso, oscarlinaweber@gmail.com

### Resumo

O incremento de carbono orgânico principalmente para solos arenosos garantem maior qualidade ao solo. Este estudo teve como objetivo avaliar a contribuição do fornecimento de carbono orgânico total (COT) em Neossolo Quartzarênico sob a adição de diferentes biocarvões e doses. Avaliou-se o fornecimento de COT das doses 0; 5; 15; 30; 60 Mg.ha<sup>-1</sup> de biocarvões de dejetos de suíno e de resíduo de algodoeira. Houve incremento de COT no solo com as doses de biocarvão, para ambos resíduos. O biocarvão de dejetos de suíno apresentou aporte de COT crescente e para o biocarvão de resíduo de algodoeira a dose máxima foi 24,7 Mg.ha<sup>-1</sup>. A adição dos biocarvões de dejetos de suíno e de resíduo de algodoeira é uma alternativa para o incremento do COT em solo Neossolo Quartzarênico.

**Palavras Chave:** carbono pirogênico, resíduo agroindustrial, biochar.

### Introdução

Os biocarvões derivados de plantas possuem maior teor de C aromático do que os biocarvões produzidos a partir de adubos animais, de modo que os biocarvões de plantas possuem maior estabilidade e resistência à decomposição microbiana (Domingues et al., 2017).

Os biocarvões produzidos a partir de estrume são ricos em compostos de N e C lábeis, muitas vezes se decompõem rapidamente em solos e, portanto, não se espera que aumentem o armazenamento de C em solos (Domingues et al., 2017).

O biocarvão produzido a baixas temperaturas é rico em conteúdos de matéria volátil, alta em relação O:C e baixa grupos aromáticos, de modo que o biocarvão produzido é menos estável do produzido a altas temperaturas (Budai et al., 2014). Assim, a origem das condições de produção de biomassa e biocarvão resultam em uma grande variedade de biocarvões com diferentes propriedades químicas e físicas que posteriormente também provavelmente influenciará as emissões de gases de efeito estufa GEE de solos modificados por biocarvão.

Estudos demonstram que a aplicação de biocarvão aumenta a CTC do solo, eleva o pH (Andrade et al., 2015), disponibiliza nutrientes essenciais (Graber et



al., 2016), e sua área específica e porosidade garantem ao solo maior retenção de água principalmente em solos arenosos (Carvalho et al., 2014).

O Neossolo Quartzarênico apresenta elevada quantidade de areia e baixo teor de matéria orgânica, sendo considerado de baixa aptidão agrícola, porém com a expansão agropecuária este passou a ser uma alternativa para a produção. Para tanto, é necessário o emprego de práticas adequadas e conservacionistas para estes solos como o aporte de matéria orgânica mais recalcitrante (Frazão et al., 2008).

Diante da importância do aporte de matéria orgânica em solos arenosos, objetivou com este estudo avaliar a contribuição do fornecimento de carbono orgânico total em Neossolo Quartzarênico sob adição de diferentes biocarvões e doses.

### **Materiais e métodos**

O estudo foi realizado no laboratório de fertilidade do solo da Faculdade de Agronomia e Zootecnia da UFMT. O Neossolo Quartzarênico utilizado é advindo de área agrícola do município de Campo Verde- MT, coletado na profundidade de 0-0,2 m.

Após a coleta das amostras, o solo foi seco em estufa à temperatura de 60° C durante 24 horas. A caracterização química e física das amostras foi realizada seguindo metodologia (Embrapa, 1997). O solo apresentou as seguintes características: pH em H<sub>2</sub>O: 5,83, P Mehlich-3: 82,40 mg dm<sup>-3</sup>; K: 0,11 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, Ca: 2,20 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, Mg: 0,67 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, CTC: 5,3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>, matéria orgânica: 15,00 g dm<sup>-3</sup> e areia, silte e argila respectivamente 76,9%, 8,5%, 14,6%.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 2x5 com três repetições. Os biocarvões foram de dejetos suíno (BDS) proveniente da fração sólida e resíduo de algodoeira (BRA) nas seguintes doses 0; 5; 15; 30; 60 Mg.ha<sup>-1</sup>. Os biocarvões foram produzidos comercialmente pela empresa SPPT (Pesquisa Tecnológicas, localizada em Mogi Mirim SP) ambos com temperatura de pirólise de 400° C com residência de 17 minutos.

Utilizou-se apenas a fração de 0,5 mm do biocarvão. O solo mais o material foram incubados durante 30 dias na umidade correspondente a 60% da capacidade de campo, após este período foi seco novamente.

A determinação do carbono orgânico total (COT) foi realizada seguindo metodologia de (Yeomans & Bremner, 1988). Quando os dados apresentaram distribuição normal foram submetidos à análise de variância, aplicou-se o teste de média Tukey. Para testar o efeito das doses, foi realizada análise de regressão com auxílio do SISVAR versão 5.3.



## Resultados e discussões

A interação entre BDS e BRA com as doses adicionadas ao Neossolo Quartzarênico foi significativa (Tabela 1), demonstrando a dependência entre os fatores estudados.

Tabela 1- Análise de variância de doses e biocarvões em Neossolo Quartzarênico

FV	GL	SQ	QM	Fc
Biocarvões	1	0,0020	0,0020	0,57 <sup>ns</sup>
Doses	4	3,7651	0,9412	0,00 <sup>*</sup>
Biocarvões x Doses	4	0,3521	0,0880	0,00 <sup>*</sup>
Resíduo	20	0,1303	0,0065	
Total	29	4,2496	--	
CV %			7,28	

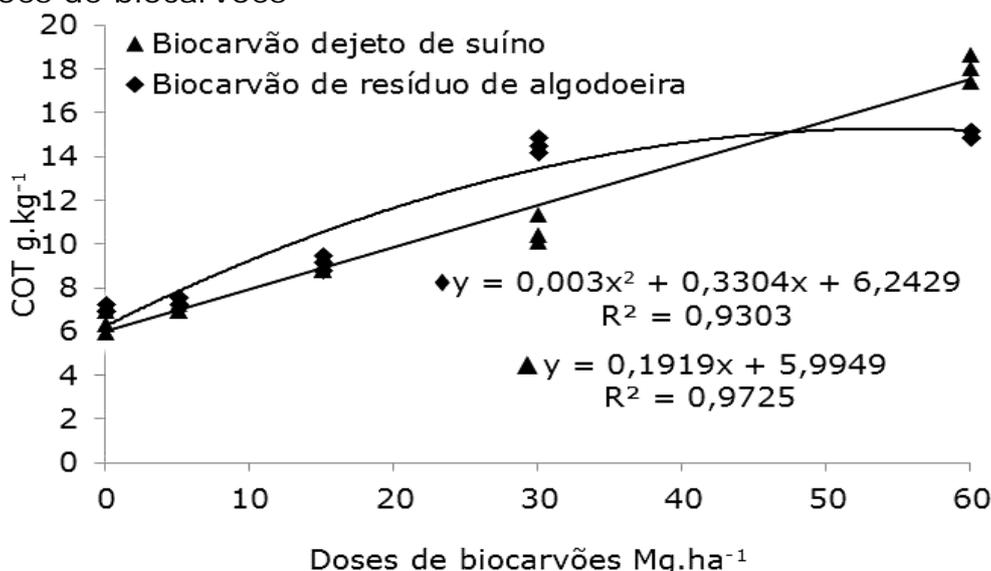
\*Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F. <sup>ns</sup> Não significativo.

As doses aplicadas do biocarvão proporcionaram incremento de COT no solo, para ambos resíduos (Figura 1).

O BDS proporcionou acúmulo superior de carbono ao observado no BRA, e com a maior dose estudada não foi possível estimar a dose para obtenção do máximo aporte de COT no solo.

Diferente do comportamento observado nas doses de BDS, para o BRA a dose máxima foi atingida quando aplicado 55,06 Mg.ha<sup>-1</sup>, permanecendo a partir desta estável com o aumento das doses.

Figura 1. Teores de carbono orgânico total do Neossolo Quartzarênico sob aplicações de biocarvões



Os dados corroboram com os encontrados por Silva et al. (2016), conforme acrescentaram as doses de biocarvão, houve aumento do COT. Isso pode ser



explicado, pois o biocarvão é um material rico em carbono e pela presença do carbono mais recalcitrante, reduzindo a emissão de CO<sub>2</sub> (Sohi et al, 2010).

### Conclusões

A adição dos biocarvões de dejetos suíno e de resíduo de algodoeira é uma alternativa para o fornecimento do COT em solo Neossolo Quartzarênico.

### Referências

- ANDRADE, C.A.; BIBAR, M.P.S.; COSCIONE, A.R.; PIRES, A.M.M.; SOARES, A.G. Mineralização e efeitos de biocarvão de cama de frango sobre a capacidade de troca catiônica do solo. **Pesq Agrop Bras**, v. 50, n.5, p.407-416, 2015.
- BUDAI, A., WANG, L., GRONLI, M., STRAND, LT, ANTAL, MJ, ABIVEN, S., DIEGUEZ-ALONSO, A., ANCA-COUCÉ, A., RASSE, DP. Surface properties and chemical composition of corncob and miscanthus biochars: effects of production temperature and method. **J Agric Food Chem**, p.3791-3799, 2014.
- CARVALHO, M.T.M; MAIA, A.H.N.; MADARI, B.E.; BASTIAANS, L.; VAN OORT, L.P.A.; HEINEMANN, A.B.; SILVA, M.A.S.; PETTER, F.A.; MARIMON JR., B.H. and Meinke, H. Biochar increases plant-available water in a sandy loam soil under an aerobic rice crop system. **Solid Earth**, v. 6, 887-917, 2014.
- DOMINGUES, RR, TRUGILHO, PF, SILVA, CA, MELO, ICNA DE, MELO, LCA, MAGRIOTIS, ZM, SÁNCHEZ-MONEDERO, MA Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PloS one**, v. 12, n. 5, p. e0176884, 2017.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solo; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.
- FRAZÃO, L. A.; PICCOLO, M. C.; FEIGL, B. J.; CERRI, C.C.; CERRI, C. E. P. Propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado mato-grossense. **Pesq Agrop Bras**, Brasília-DF, v. 43, n. 5, p. 641-648, 2008.
- GRABER, E. R.; MELLER HAREL, Y.; KOLTON, M.; CYTRYN, E.; SILBER, A.; RAV SILVA, R. W.; BARBOSA, C. F.; SILVA, L. L.; ASSIS, J. C. C. F.; PASSOS, R. R. Acumulo e Estado do Carbono Orgânico em Solo Tratado com Biocarvão. In: II Seminário de Agroecologia da América do Sul. **Anais...** Mato Grosso do Sul, 2016. p.1-8.
- SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R. A review of biochar and its use and function in soil. **Adv Agron**, v. 105, p. 47-82, 2010.
- YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A. Rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Commun Soil Sci Plant Anal**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.



## Características químicas e espectroscópicas de carvão hidrotérmico e Terra Preta de Índio da região amazônica

**Lucas Raimundo Bento<sup>(1)</sup>, Camila de Almeida Melo<sup>(2)</sup>, Odair Pastor Ferreira<sup>(3)</sup>, Altair Benedito Moreira<sup>(4)</sup>, Márcia Cristina Bisinoti<sup>(5)</sup>**

<sup>(1)</sup>Estudante; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; bento\_rai@hotmail.com; <sup>(2)</sup>Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho(UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; Camila.sjrp@gmail.com; <sup>(3)</sup>Professor; Universidade Federal do Ceará; Fortaleza, Ceará; opferreira@gmail.com; <sup>(4)</sup>Professor; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; altair@ibilce.unesp.br; <sup>(5)</sup>Professora; Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP); São José do Rio Preto, São Paulo; mbisinoti@hotmail.com

### Resumo

A carbonização hidrotérmica (CHT) permite a utilização de biomassas úmidas, possibilitando o emprego da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, obtendo um material, o carvão hidrotérmico, rico em carbono e nutrientes. Sua aplicação pode proporcionar aumento na qualidade dos solos como já observado para o biochar. Os solos Terra Preta de Índio (TPI) são conhecidos por sua alta fertilidade, devido à quantidade de nutrientes e matéria orgânica recalcitrante e funcionalizada. Essa matéria orgânica e nutrientes foi introduzida por resíduos dos indígenas que eram queimados antes da aplicação no solo, o que proporcionou maior estabilidade. O objetivo desse trabalho foi avaliar as características do carvão hidrotérmico obtido com os subprodutos do setor sucroenergético e dos solos TPI, avaliando a composição e a estrutura. Para avaliação composicional do carvão e solos TPI foi feita análise elementar e determinação de nutrientes. Para avaliação estrutural foi feita análise das SH dos materiais empregando UV-Vis, infravermelho e fluorescência. Os resultados mostraram que o carvão é rico em carbono e nutrientes e que as SH do carvão hidrotérmico e dos solos TPI possuem grupos funcionais semelhantes. O carvão apresentou índices de humificação superior as SH da TPI, indicando uma maior recalcitrância do material.

**Palavras-Chave:** Carvão hidrotérmico, carbonização hidrotérmica, Terra Preta de Índio, Substâncias Húmicas.

### Introdução

A Carbonização hidrotérmica (CHT) diferente da pirólise permite o emprego de efluentes líquidos, possibilitando o uso da vinhaça. A vinhaça e o bagaço de cana-de-açúcar são os principais subprodutos do setor sucroenergético que após serem carbonizados formam um material rico em carbono, o carvão hidrotérmico. O material formado apresenta um carbono mais recalcitrante em relação ao material de origem. Devido a quantidade de nutrientes e carbono incorporados pelo uso da vinhaça e de ácido (Melo et al., 2016) esse material poderia ser utilizado como fertilizante organo-mineral.

As Terras Pretas de índios (TPI) são solos conhecidos por sua alta fertilidade (Novotny et al., 2009). Foi formado através da inserção de resíduos de animais, vegetais e cinzas dos indígenas. A alta fertilidade desses solos seria devido à alta inserção de matéria orgânica, que está presente de forma recalcitrante e



funcionalizada. A matéria orgânica no solo pode ser encontrada de duas formas: estruturas definidas (aminoácidos, lipídeos, etc.) e indefinidas (estruturas complexas de alta massa molar). Sendo que as estruturas indefinidas estão presentes em maior quantidade e são denominadas de substâncias húmicas (SH).

Para caracterização das SH têm sido utilizados razões molares, alguns índices obtidos por fluorescência e UV-Vis que estão correlacionados com a aromaticidade do material, grau de humificação e também a presença de grupos contendo oxigênio. A razão de absorvância obtida por UV-Vis em 465nm/665nm é correlacionada com aromaticidade (Chen et al., 1977), bem como razão molar H/C. Uma razão  $E_4/E_6$  menor indica maior aromaticidade do material, enquanto uma razão maior mostra moléculas menores e com maior conteúdo de oxigênio e grupos carboxílicos. O índice de humificação obtido por fluorescência (HIX) tem sido utilizado como um meio de avaliar a recalcitrância, sendo que um valor mais elevado indica maior grau de humificação do material (Ohno, 2002). Visto que essas caracterizações vem sendo empregadas, o objetivo desse trabalho foi realizar uma caracterização química do carvão hidrotérmico e dos solos TPI e avaliar estruturalmente as SH do carvão hidrotérmico e dos solos TPI empregando técnicas espectroscópicas.

### Material e Métodos

O carvão hidrotérmico foi preparado utilizando 19,2 g de bagaço de cana-de-açúcar, 384 mL de vinhaça com adição de 16 mL de  $H_3PO_4$  85%. A mistura foi colocada em um reator de teflon revestido em aço inox e levado em forno mufla a 232°C durante 13 horas (Melo et al., 2017). As amostras de TPI foram coletadas na área da comunidade Santa Maria dos Caiués, localizada na Floresta Nacional do Pau Rosa, no município de Maués – AM (Autorização de coleta SISBio n° 50042-2). Foi feita análise elementar dos materiais empregando analisador elementar (Fisons, EA 1108, USA). Determinou-se matéria orgânica e cinzas do carvão e TPI (ASTM D2974-14). Após decomposição ácida dos materiais foi analisado Ca, Mg, Fe e K por espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (AA240FS, Varian). Foram extraídas substâncias húmicas do carvão hidrotérmico e do solo TPI em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> de acordo com método recomendado pela IHSS, durante 4 horas em atmosfera de N<sub>2</sub>. As substâncias húmicas foram caracterizadas por UV-VIS (2600, Shimadzu, Japan) na qual foi avaliado as razões  $E_4/E_6$ , por fluorescência (modo emissão, excitação e 3D) (Cary Eclipse, Varian, Australia) e foi avaliado os grupos funcionais por infravermelho (Perkin Elmer, Spectrum Two UATR, USA). Foi calculado o índice de humificação HIX (Ohno, 2002).

### Resultados e discussão

O carvão hidrotérmico apresentou ser rico em carbono (56%) e nutrientes, como fósforo (47,1 g kg<sup>-1</sup>), potássio (29,1 g kg<sup>-1</sup>), cálcio (28,1 g kg<sup>-1</sup>), magnésio (26,7 g kg<sup>-1</sup>) e ferro (1,9 g kg<sup>-1</sup>). Os solos Terra Preta de Índio possui 3,7% de carbono e possui concentração de nutrientes superiores quando comparado com solo de área adjacente. A razão molar O/C prediz a estabilidade do carvão no solo,



a razão O/C para o carvão foi de 0,15 e para os solos TPI de 0,35, a razão obtida para o carvão abaixo de 0,2 indica uma maior estabilidade do carvão indicando tempo de meia vida superior a 1000 anos e a razão obtida para os solos TPI entre 0,2 e 0,6 um tempo de meia vida entre 100-1000 anos (Spokas, 2010). A razão H/C obtida para o carvão hidrotérmico (0,85) foi 4 vezes superior à razão molar dos solos TPI (0,19), sendo que ambas razões molares são inferiores a 1 indicando aromaticidade do material.

A razão de absorvância  $E_4/E_6$  das SH do carvão hidrotérmico obtida foi de 4,8, razão superior as SH das TPI (1,2). Frente às razões obtidas o carvão hidrotérmico apresenta menor aromaticidade e um conteúdo maior de grupos oxigenados como os de ácido carboxílicos em relação às SH da TPI (Chen et al., 1977).

As análises de infravermelho possibilitaram inferir que na estrutura do carvão hidrotérmico possui presença de ligações C=C indicando aromaticidade do material, dados que vão de encontro às razões molares. As ligações O-H, C-H, C=O e C=C foram identificadas nas SH do carvão hidrotérmico e das TPI. Ainda pôde ser observado no espectro que as bandas dos grupos funcionais contendo oxigênio foram mais intensas para o carvão, dados que corroboram com as razões  $E_4/E_6$ .

O espectro de emissão das SH dos solos TPI e carvão hidrotérmico foram similares, diferindo apenas na intensidade. O espectro de excitação também apresentou ser similar, indicando a presença dos mesmos fluoróforos. As SH da TPI apresentaram picos de menor intensidade em relação ao carvão, na qual pode ser um indicativo de maior aromatização do material ou ainda a presença de ferro que tende diminuir a intensidade. Uma intensidade maior está relacionada à quantidade de substituintes fluorescentes, como hidroxilas, metóxi e aminas (Senesi et al., 1991). Indicativo de que as SH do carvão hidrotérmico possui maiores substituições do que as SH dos solos TPI. As análises de fluorescência 3D possibilitaram identificar picos associados a compostos com anéis aromáticos ligados a grupos oxigenados. Alguns compostos derivados de cromona, como quinonas e fenóis amplamente conjugados com elevado grau de policondensação (Traversa et al, 2014). O índice de humificação (HIX) obtido para SH do carvão foi de 17,8 enquanto o das TPI de 6,0. O maior valor obtido para o carvão indica uma substância mais humificada, ou seja, que apresenta um tempo de vida mais elevado no meio ambiente (Ohno, 2002; Traversa et al., 2014).

## Conclusão

As caracterizações realizadas possibilitaram inferir que o carvão hidrotérmico é rico em carbono e nutrientes, além de que há indicativos de estruturas aromáticas que elevam o seu tempo de vida no meio ambiente.

As SH do carvão hidrotérmico parece ter maior número de substituintes oxigenados, apresentando maior intensidade na razão  $E_4/E_6$  e intensidade fluorescente.

A presença dos grupos funcionais, estruturas recalcitrantes, bem como a presença de nutrientes leva a ideia de que o material aplicado no solo pode proporcionar as características encontradas nos solos TPI.



## Agradecimentos

À FAPESP pela bolsa concedida (2017/05575-2) e a FAPERP pelo auxílio concedido (Processo n° 096/2017). Aos auxílios FAPESP (2013/21776-7 e 2015/22954-1) e CNPq (445487/2014-3). Os autores agradecem ao Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica-UNESP/IBILCE por disponibilizar o infravermelho.

## Referências

- CHEN, Y. et al. **Soil Sci Soc Am J**, v. 41, n. 2, p. 352-358, 1977.
- MELO, C. A. et al. **Waste Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1–13, 2017.
- MELO, C. A. et al. Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana e produto obtido. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160022215, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 01/02/2016.
- MELO, C. A. et al. Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana e produto obtido. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020160022215, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 01/02/2016
- NOVOTNY, E. H. et al. **J Braz Chem Soc**, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.
- OHNO, T. **Environ Sci Technol**, v. 36, n. 4, p. 742–746, 2002.
- SENESI, N. et al. **Soil Sci**, v. 152, p. 259-271, 1991.
- SPOKAS, K. A. **Carbon Manag**, v. 1, n. 2, p. 289–303, 2010.
- TRAVERSA, A. et al. **Chemosphere**, v. 111, p. 184-194, 2014.



## Efeito do biocarvão no pH de solos subtropicais em condição de saturação e drenagem

Luana Bottezini<sup>(1)</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>(2)</sup>, Daniel Hanke<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Aluna de doutorado do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, Rio Grande do Sul; luanabott@gmail.com; <sup>(2)</sup> Professora Titular do Instituto de Química, departamento de físico-química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; debby.dick@gmail.com; <sup>(3)</sup> Professor Adjunto da Universidade Federal do Pampa – campus Dom Pedrito; hankesolos@gmail.com.

### Resumo

O uso de biocarvão (BC) para correção do pH do solo é uma alternativa crescente em nível mundial. Resultados desse efeito em solos subtropicais são, todavia, escassos. Nesse contexto, o objetivo desse estudo é avaliar o efeito do BC no pH de Argissolo e de Latossolo em duas condições de umidade do solo. Foram desenvolvidos dois experimentos de incubação destes solos (saturação e aeração), com aplicação de diferentes doses de BC (0 - 20 ton ha<sup>-1</sup>) e de calcário, sendo o pH monitorado durante 100 dias. Em ambas condições de aeração e para os dois solos, o valor de pH observado para os tratamentos com BC foi sempre inferior ao obtido com calcário. Em condição de aeração, em todos os tratamentos o pH se elevou a partir do 77º dia e decresceu com a diminuição da dose de BC aplicada. No final do experimento o pH no Argissolo para a dose de 20 ton ha<sup>-1</sup> foi 5,9 enquanto no Latossolo foi de 5,4. O comportamento diferente deve-se provavelmente ao maior poder tamponante do Latossolo em função de seu maior teor de argila e de óxidos de ferro.

**Palavras-chave:** Acácia negra, correção do solo, acidez.

### Introdução

Mesmo sendo um dos problemas mais conhecidos dos solos agrícolas, a acidez do solo ainda é um dos principais fatores limitantes para a produtividade dessas áreas. Atualmente, cerca de 50% dos solos agricultáveis no mundo, encontram-se acidificados (Dai et al., 2017).

O BC, produto da pirólise de biomassas, apesar de possuir características altamente dependentes do processo de fabricação e da matéria prima, possui em geral componentes alcalinos com capacidade de correção do pH do solo (Glaser et al., 2002; Yuan e Xu, 2011). Estudos sobre efeito do BC no pH de solos subtropicais são, todavia, escassos. Este estudo foi realizado com o objetivo de investigar o comportamento do pH do solo após a aplicação de BC em dois solos subtropicais, em diferentes condições de aeração. Considerando-se que na região subtropical brasileira ocorrem épocas de chuvas intensas, levando à saturação do solo, foram escolhidas duas condições de aeração bem distintas.



## Materiais e métodos

Foram utilizadas amostras coletadas na camada de 0 – 20 cm de Argissolo Vermelho distrófico típico, na Estação Experimental Agronômica da UFRGS, Eldorado do Sul, RS e de Latossolo Vermelho Distrófico típico, Ijuí, RS. As amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e caracterizadas quanto as suas propriedades químicas (CTC, pH, soma de bases e acidez potencial).

O BC utilizado é proveniente da produção artesanal de carvão vegetal de Acácia Negra (*Acacia mearnsii*), Montenegro, RS, para uso doméstico. O produto utilizado é resultado dos finos do carvão que são descartados. Por se tratar de uma produção artesanal não há controle temperatura (média de 350 a 450°C) e da quantidade de oxigênio no momento da produção, sendo a atmosfera limitada deste elemento, segundo informações do produtor. Amostras de BC foram secas ao ar, moídas em gral de ágata e peneiradas em malha de 2 mm.

Os tratamentos foram assim constituídos: testemunha (T), solo; solo + 5 ton BC ha<sup>-1</sup> (T5); solo + 10 ton BC ha<sup>-1</sup> (T10); solo + 20 ton BC ha<sup>-1</sup> (T20), e solo + calcário (C), para correção do solo a pH 6,0 conforme recomendação do Manual de calagem e adubação do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CFQS RS/SC, 2016).

Para a montagem do experimento com o solo saturado, foram pesados 20g de solo e acondicionados em tubos *Falcon*, adicionada água destilada, onde a permanência da lâmina d'água ao fundo do tubo, promoveu uma simulação de um ambiente saturado. No experimento com solo em condição de drenagem foram utilizados 100g de solo, acondicionados em copos descartáveis (200 mL) e levados a 60% da capacidade de retenção de água (CRA). Os solos foram incubados em triplicata para cada tratamento. A CRA dos solos foi determinada pelo método da mesa de tensão (Oliveira, 1968). O valor de pH em água foi determinado na proporção 2:1 (Embrapa, 1997) a partir de zero dias após a incubação (DAI), a cada sete dias até os 28 DAI, posteriormente a cada 14 dias até os 70 DAI e a última determinação, aos 100 DAI. Os dados experimentais foram plotados em gráficos empregando-se o software Excel<sup>®</sup> e a estatística descritiva realizada através do software SAS<sup>®</sup>.

## Resultados e Discussão

Para os dois solos e nas duas condições de aeração estudadas o tratamento com calcário apresentou sempre o maior valor de pH (Figuras 1 e 2). Em geral, o pH para os dois solos saturados aumentou durante os 100 DAI, sendo o aumento mais acentuado nos primeiros sete dias, independente do tratamento (Figuras 1A e 2A). Sob condição de saturação o pH dos tratamentos com BC tende a acompanhar a tendência do tratamento com calcário, ou seja tende a aumentar ao longo do tempo. Já no experimento com 60% CRA esse



comportamento não se verifica (Figuras 1B e 2B). Atribui-se este resultado, às reações de oxi-redução e correção natural do pH pela água, analogamente ao que ocorre em áreas alagadas. Para o Latossolo em condições de saturação, o aumento do pH nos tratamentos com BC é menor do que o verificado no Argissolo, resultando numa maior diferença dos valores de pH entre o tratamento com calcário e os tratamentos com BC. Em contrapartida, no Argissolo o pH dos tratamentos com BC aos 100 DAI tende a se aproximar ao pH do tratamento com calcário.

Figura 1: pH em água de um Argissolo sob condições de saturação do solo com água (A) e solo drenado (B), durante 100 dias de incubação. T (testemunha), T5 (solo+5 ton ha<sup>-1</sup> de BC), T10 (solo+10 ton ha<sup>-1</sup> de BC), T20 (solo+20 ton ha<sup>-1</sup> de BC), C (solo corrigido com calcário). As barras representam o erro padrão da média (EPM) dos tratamentos em cada tempo de incubação.

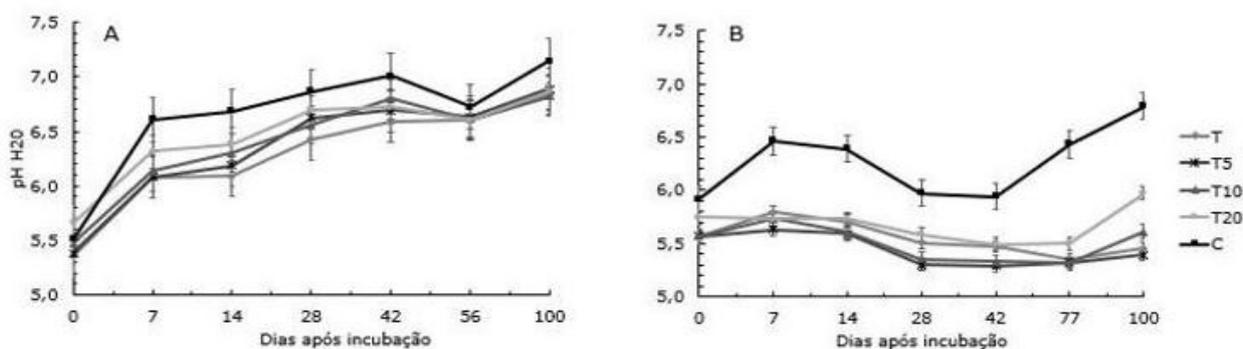
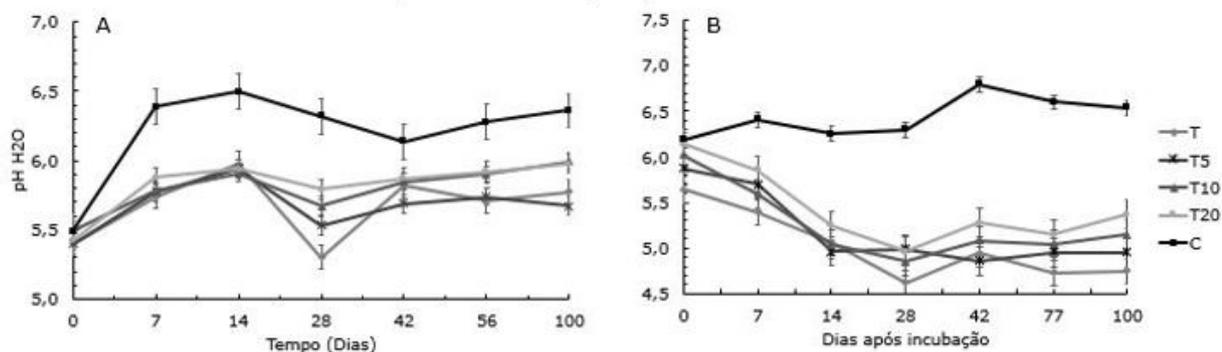


Figura 2: pH em água de um Latossolo sob condições de saturação do solo com água (A) e solo drenado (B), durante 100 dias de incubação. T (testemunha), T5 (solo+5 ton ha<sup>-1</sup> de BC), T10 (solo+10 ton ha<sup>-1</sup> de BC), T20 (solo+20 ton ha<sup>-1</sup> de BC), C (solo corrigido com calcário). As barras representam o erro padrão da média (EPM) dos tratamentos em cada tempo de incubação.



Em condições de drenagem, em ambos os solos ocorreu acidificação do meio até 28 DAI: no Argissolo o pH atingido para os tratamentos com BC variou entre 5,3 e 5,6 (Figura 1B) enquanto no Latossolo essa variação foi de 5,0 a 5,4 (Figura 2B). Aumento posterior do pH em função da adição de BC no Argissolo é observada a partir de 77 DAI, sendo que para 20 ton ha<sup>-1</sup> o pH aos



100 DAI foi de 5,9. Já para o Latossolo, o valor de pH ao término da incubação para a maior dose de BC foi de 5,4. Esses resultados sugerem que aos 100 dias ocorra a maior liberação dos componentes alcalinos, levando à correção do solo em um tempo maior que o do calcário. Isso se dá devido à estrutura química complexa do BC, que retém os componentes alcalinos em sua estrutura. Nossos resultados corroboram os resultados encontrados por Novotny et al. (2015), que demonstraram a capacidade de um BC de eucalipto em alterar o pH de solos do Cerrado em um período de até 1,5 anos em solos argilosos e em até 3 anos em solo mais arenoso.

Quanto às doses de BC aplicadas, as maiores doses empregadas (T10 e T20) apresentaram maior aumento de pH ao final da incubação, enquanto que a dose T5 tende a apresentar comportamento semelhante à da testemunha para o Argissolo em ambas condições de aeração. Já no Latossolo apenas no experimento de saturação ocorreu esse agrupamento, enquanto em condições de aeração o pH aumentou gradualmente com a dose de BC aos 100 DAI.

### Conclusões

A partir deste estudo, conclui-se que a adição de BC artesanal aumenta o pH dos solos subtropicais, sendo que a dinâmica desta alteração é diferenciada para cada solo devido provavelmente à diferente composição mineralógica e textura dos mesmos. O Latossolo, devido a seu maior teor de argila, apresenta um maior efeito tamponante frente à variação do pH, sendo menos afetado, portanto, pelo BC. No Argissolo, a adição de 20 ton ha<sup>-1</sup> elevou o pH a 5,9 ao final da incubação, valor este adequado para agricultura. Já no Latossolo, o pH obtido no mesmo período para essa dose foi inferior (5,3). Em ambos os solos, a adição de calcário na dose recomendada elevou o pH a valores em torno de 6,5 a 7,0, sempre superiores aos valores encontrados para os tratamentos com BC.

### Referências

- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS RS/SC. Manual de recomendação de calagem e adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 11 ed. Porto Alegre, SBCS/NRS, 2016.
- DAI, Z. et al. **Sci Total Environ**, v. 581-582, p. 601-611, 2017.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.
- GLASER, B. et al. **Biol Fertil Soils**, v. 35, p. 219-30, 2002.
- NOVOTNY, E. H. et al. **R Bras Ci Solo**, v. 39, p. 321-344, 2015.
- OLIVEIRA, L. B. **Pesq Agropec Bras**, v. 3, p. 197-200. 1968.
- YUAN, J. H. et al. **Pedosphere**. v. 21, p. 302–308, 2011.



## Biochar no aumento da eficiência de fungos micorrízicos no crescimento e nutrição do mamoeiro

Renato Veloso da Silva<sup>1</sup>, Luciana Aparecida Rodrigues<sup>2</sup>, Mauricio Gonçalves da Silva<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Mestre em Produção Vegetal; Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) – Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ; renatorural@hotmail.com; <sup>(2)</sup> Professora Associada, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, lua@uenf.br; <sup>(3)</sup> Engenheiro Agrônomo, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ, mauriciosilva2008@hotmail.com

### Resumo

O biochar vem sendo testado no solo pela sua atuação sobre as características químicas, físicas e sobre as interações dos microrganismos do solo. Conduziu-se, em casa de vegetação, um experimento objetivando avaliar a colonização, o crescimento e a nutrição de mudas de mamoeiro em resposta a inoculação com fungo micorrízico arbuscular (FMA) em solo autoclavado e não autoclavado e a aplicação do biochar (B) associado ou não ao FMA em solo não autoclavado. O experimento contou com seis tratamentos: 1) solo autoclavado e inoculado com FMA; 2) solo autoclavado sem FMA (controle 1); 3) solo não autoclavado e com FMA; 4) solo não autoclavado e com aplicação de biochar; 5) solo não autoclavado com FMA+biochar e 6) solo não autoclavado sem FMA e sem biochar (controle 2). O cultivo foi realizado até os 120 dias. Observou-se que os maiores crescimentos em altura, diâmetro e matéria seca e os conteúdos de N, P, Ca e K ocorreram nos tratamentos com FMA em solo autoclavado, Biochar e com B+FMA. A porcentagem de colonização de FMA foi maior quando a inoculação foi realizada em solo autoclavado e, quando em solo não autoclavado, somente em presença de biochar. Concluiu-se que o biochar aumenta o crescimento e nutrição do mamoeiro e a colonização micorrízica em solo não autoclavado. A aplicação do FMA promove maior crescimento e nutrição somente em solo autoclavado.

**Palavras Chave:** *Rhizophagus clarum*, esterilização do solo, biocarvão

### Introdução

Por apresentar pouca ramificação de raízes e atingir pouca profundidade no solo, o sistema radicular do mamoeiro pode ser favorecido com a inoculação de fungos micorrízicos arbusculares (FMAs). Na maioria das vezes as respostas à inoculação de FMAs são factíveis e percebidas somente em ambientes controlados como cultivos em estufas e solos estéreis (autoclavados), pois alguns isolados são extremamente sensíveis a competidores nativos. Isso acaba inviabilizando e limitando a aplicação dos FMAs para uso no campo.

Biochar é produzido pelo processo de pirólise de biomassa na ausência de oxigênio ou com baixos teores desse gás, proporcionando, um material com teor de C de mais de 50% (Mangrich et al., 2011), estrutura, geralmente com elevada porosidade e superfície específica contribuindo para uma melhor adsorção de compostos orgânicos solúveis e nutrientes (Petter et al., 2012). O



biochar vem sendo estudado em relação ao seu efeito condicionante de solo, tendo em vista a sua atuação sobre as características físicas, químicas e biológicas (Petter et al., 2012). A utilização de biochar associado à inoculação com FMA pode ser uma ferramenta importante visando não somente atender as questões de crescimento e nutrição do mamoeiro, mas também auxiliar no estabelecimento do inoculante do FMA na planta quando em presença de outros competidores.

Este trabalho objetivou avaliar o efeito do biocarvão associado ou não ao fungo micorrízico arbuscular e o efeito da autoclavagem do solo na colonização, no crescimento e na nutrição de mudas de mamoeiro.

### **Materiais e métodos**

O experimento foi realizado em casa de vegetação em delineamento em blocos casualizados (cinco repetições) com seis tratamentos: 1) solo autoclavado e inoculado com FMA; 2) solo autoclavado sem FMA (controle 1); 3) solo não autoclavado e inoculado com FMA; 4) solo não autoclavado e com aplicação de biochar (B); 5) solo não autoclavado com FMA+B e 6) solo não autoclavado sem inoculação de FMA e sem biochar (controle 2). O Biochar, produzido a partir da pirólise de cama de aviário a 400°C, foi aplicado no solo na quantidade de 2,76 g dm<sup>3</sup> (1% v/v).

Foram utilizados 50 mL/vaso de inóculo do FMA *Rhizophagus clarum* composto por hifas, raízes colonizadas, solo e esporos (cerca de 1200 esporos/50 mL de inoculante). Todos os tratamentos que não receberam o inoculante receberam 50 mL/vaso de uma solução com o filtrado do inoculante visando a introdução dos microrganismos do inoculante (exceto propágulos do FMA). Este filtrado foi preparado com 50 mL do inoculante diluído em um dm<sup>3</sup> de água deionizada, seguida do peneiramento (44 µm de malha). O substrato de cultivo foi solo com textura argilosa em vasos de 4 dm<sup>3</sup>. A autoclavagem do solo foi realizada a 120 °C por 1 hora por duas vezes. O solo recebeu 0,29 g dm<sup>-3</sup> de calcário visando atingir 60 % de saturação de bases e 15 mg dm<sup>-3</sup> de P (fosfato natural). As mudas de mamoeiro (*Carica papaya* L.) foram cultivada até 120 dias, quando foi avaliada a colonização micorrízica, o crescimento da parte aérea, os nutrientes (determinados segundo MALAVOLTA *et al.*(1997)) e calculado o seu conteúdo (multiplicando-se o teor pela matéria seca da parte aérea). Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas por Tukey (até 5 % de probabilidade), pelo programa SAEG.



## Resultados e discussões

Na colonização micorrízica foi verificado menor percentual de colonização nos tratamentos controle 1 autoclavado (15%), controle 2 não autoclavado (28%), biochar (30%) e FMA em solo não autoclavado (50%). Os maiores valores foram observados nos manejos FMA em solo autoclavado (87,5 %) e biochar+FMA (FMA+B) (90%) (Tabela 1).

Nas características de crescimento e nutricionais das plantas de mamão foram verificados valores significativamente superiores nos tratamentos FMA em solo autoclavado, biochar e FMA+B (Tabela 1). Por outro lado, não foram verificadas diferenças significativas entre biochar e FMA+B, indicando que ambos mostram-se eficientes no aumento das respostas das plantas.

Tabela 1. Colonização micorrízica, crescimento e nutrição de mudas de mamoeiro *Carica papaya* L. em função do cultivo em solo autoclavado e não autoclavado, associados ou não a presença de Fungo micorrízico arbuscular (FMA) e ou biochar (B) aos 120 dias após a semeadura.

	---Autoclavado---		-----Não autoclavado-----				CV (%)
	Controle1	FMA	Controle2	FMA	Biochar	FMA+B	
C FMA (%)	15,0 C	87,5 A	27,6 BC	50,0 B	30,0 BC	90,0 A	15
N Folhas	5,2 AB	8,0 A	6,6 AB	4,5 B	7,6 A	7,2 AB	24
Alt (cm)	7,8 B	28,7 A	11,6 B	10,9 B	26,8 A	26,3 A	22
D C (mm)	4,13 B	10,32 A	5,54 B	5,52 B	10,5 A	10,9 A	17
MSPA (g)	0,05 D	1,32 A	0,30 CD	0,63 BC	0,99 AB	1,33 A	32
C N (mg)	3,89 C	38,50 A	5,56 C	21,19 B	26,97 B	22,46 B	23
C P (mg)	0,04 E	1,32 A	0,21 DE	0,58 CD	0,89 BC	1,20 AB	24
C K (mg)	0,38 B	12,8 A	2,18 B	3,84 B	18,34 A	14,93 A	43
C Ca (mg)	0,97 C	15,77 A	3,17 BC	8,20 B	16,38 A	16,76 A	27

Médias (5 repetições) seguidas pela mesma letra na linha, não difere entre si pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade. N Folhas = número de folhas, Alt = altura das plantas, MSPA = matéria seca da parte aérea, C FMA = colonização com FMA, D C = diâmetro do coleto, C N, C P, C K e C Ca = conteúdos de Nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio.

O tratamento FMA em solo autoclavado, quando comparado com o FMA em solo não autoclavado, proporcionou valores significativamente superiores no crescimento e nutrição das plantas, indicando que a resposta a adição do FMA não foi efetiva quando em presença de inóculos nativos. Souza et al. (2000), entretanto, observaram o benefício da inoculação com FMAs pelo aumento no peso de matéria seca da parte aérea das mudas de mamão, mesmo na presença de outros competidores. No presente trabalho, a adição do FMA em solo não autoclavado apresentou respostas superiores nas plantas de mamoeiro quando associado ao biochar (B+FMA).

Aos 120 dias após a semeadura, as plantas com maior altura (tratamentos FMA em solo autoclavado, biochar e FMA+Biochar), apresentavam sintomas de deficiência nutricional, caracterizados pelo amarelecimento as folhas mais



velhas. Apesar disso, nesses tratamentos foram observados os maiores conteúdos de nutrientes.

As respostas positivas observadas com a utilização do biochar e do biochar+FMAs (realizadas em solo não autoclavado) indicam que podem ser uma alternativa de manejo importante no estabelecimento da planta em condições de campos.

### Conclusões

O biochar e biochar+FMA aumenta o crescimento, o acúmulo de nutrientes e a colonização micorrízica em mudas de mamoeiro, em solo não autoclavado.

A inoculação do FMA *Rhizophagus clarum* promove maior crescimento e nutrição somente em solo autoclavado. Quando em solo não-autoclavado somente em presença de biochar.

### Agradecimentos

Professor Cláudio Roberto Fonseca Sousa Soares, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por ceder o Biochar.

### Referências

- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. 2ª Ed. Piracicaba: Potafos. 1997, 319 p.
- MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY, E. H. Biocarvão – As Terras Pretas de Índios e o Sequestro de Carbono. **Ciência hoje**, v. 47, p. 48-52, 2011.
- PETTER, F. A.; MADARI, B. E. Biochar: Agronomic and environmental potential in Brazilian savannah soils. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n.7, p. 761-768, 2012.
- SOUZA, L. F. S., TRINDADE, A. V.; OLIVEIRA, A. M. G. Calagem, exigências nutricionais e adubação. In: TRINDADE, A. V. (org.). Mamão. Produção: aspectos técnicos. Embrapa Mandioca e Fruticultura, Frutas do Brasil, 3. Brasília: Embrapa, p. 26-34, 2000.



## Retenção de água em biocarvões de casca de banana e bagaço de laranja carbonizados a 400 e 600 °C

**Amanda Alves Feitosa<sup>1</sup>, Wenceslau Geraldes Teixeira<sup>2</sup>, Fabiana Abreu de Rezende<sup>3</sup>, Jürgen Kern<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup>Mestranda; Universidade Estadual do Rio de Janeiro – UERJ, Rio de Janeiro, RJ, amandfeitosa@gmail.com;

<sup>(2)</sup>Pesquisador, Embrapa Solos – CNPS, Rio de Janeiro, RJ, wenceslau.teixeira@embrapa.br; <sup>(3)</sup>Pesquisadora, Embrapa Agrosilvopastoril, Sinop, MT, fabiana.rezende@embrapa.br; <sup>(4)</sup>Pesquisador, ATB, Potsdam, Alemanha, jkern@atb-postdam.de

### Resumo

O Biocarvão (*biochar*), produto resultante da pirólise de biomassa ou resíduos orgânicos, vem sendo bastante estudados por sua eficiência na retenção de água e cátions. Este trabalho avaliou a capacidade de retenção de água em biocarvões produzidos a partir da casca de banana e bagaço de laranja pirolizados a 400 e 600 °C, a 10 e 33 kPa de tensão, os valores neste potencial são considerados a umidade na capacidade de campo em amostras de solo, foi utilizando o método da mesa de tensão de caolin. Os resultados mostraram que a biomassa e temperatura de carbonização apresentaram um efeito distinto, sendo nos biocarvões de casca de banana a água retida foi maior na carbonização a 600 °C e o oposto nos biocarvões de bagaço de laranja. A apresentação de dados da capacidade de retenção de água de biocarvões deverá ser relacionada ao potencial utilizado na sua avaliação.

**Palavras Chave:** Biochar, carbonização, capacidade de campo

### Introdução

O biocarvão ou *biochar* é um produto proveniente do processo de pirólise, o qual utiliza biomassa ou resíduos orgânicos como matéria prima (Lehmann & Joseph, 2009). Estudos realizados por Souza et al. (2006) e Nunes e Teixeira (2010) mostram o potencial da utilização do biocarvão de madeira como componente de substrato para mudas, com resultados similares e até superiores aos condicionantes comerciais. A utilização de biocarvão para aumento da retenção de água em aplicações no campo tem resultados contraditórios, como demonstrado por Carvalho et al. (2014) que verificou aumento da água disponível com a aplicação de biochar de madeira, entretanto, não se traduziu em aumento da produtividade do arroz, provavelmente por pouca precipitação na região. Essas biomassas foram selecionadas por conta do grande volume de resíduos gerados no processo industrial no Brasil, cerca de dez milhões de toneladas anualmente, e sua subutilização (Cypriano, et al., 2017). Este estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de retenção de água de biocarvões, nos potenciais 10 e 33 kPa, produzidos a partir de resíduos de casca de banana (CB) e bagaço de laranja (BL) pirolizados a temperaturas de 400 e 600 °C.



## Materiais e métodos

Na produção dos biocarvões foram utilizados bagaço de laranja e casca de banana carbonizados num reator SPPT-V60 instalado na Embrapa Agrossilvopastoril, em SINOP -MT, com tempo de residência de uma hora e marcha de aquecimento gradual, gerando quatro tipos de biocarvões: **Casca de Banana (CB)** e **Bagaço de Laranja (BL)** de 400 e 600 °C. Para fins de comparação foi adicionado amostras de um biocarvão de madeira (*Gliricidia* spp) carbonizado em forno aberto tipo kon-tiki, a cerca de 300 °C. As amostras dos biocarvões foram preparadas e analisadas no laboratório de Avaliação e Modelagem da Água no Solo (LAMAS) na Embrapa Solos -RJ, utilizando peneiras granulométricas de 2 e 1 mm para padronização, utilizando a fração < 2mm e > 1 mm para os ensaios de retenção de água. As amostras foram acondicionadas em cilindros volumétricos de aproximadamente 50 cm<sup>3</sup> em triplicata e fundo revestido com tecido de nylon e saturadas com água destilada e desaerada, de baixo para cima por capilaridade, levando > 24 horas para a saturação completa. A retenção foi determinada sucessivamente nos potenciais de utilizando mesa de tensão de caolin ligada a uma bomba de vácuo para os potenciais de 10 e 33 kPa. A avaliação foi feita, após as amostras atingirem o "equilíbrio hidráulico", verificando pela interrupção da drenagem de água das amostras, quando então essas foram pesadas e secas em estufa a 105 °C para determinação da umidade gravimétrica. Para comparação dos dados foi feita simultaneamente a avaliação da retenção em amostras de biochar de madeira (*Gliricidia* spp) carbonizada em forno escavado no solo do tipo Kon-Tiki, com uma temperatura de carbonização estimada em 300 °C. Os resultados são parciais e estão apresentados graficamente com uso de gráficos box-plot para os dois potenciais avaliados 10 e 33 kPa. Estes dados serão complementados com outros pontos e feitos ajustes para as curvas de retenção de água.

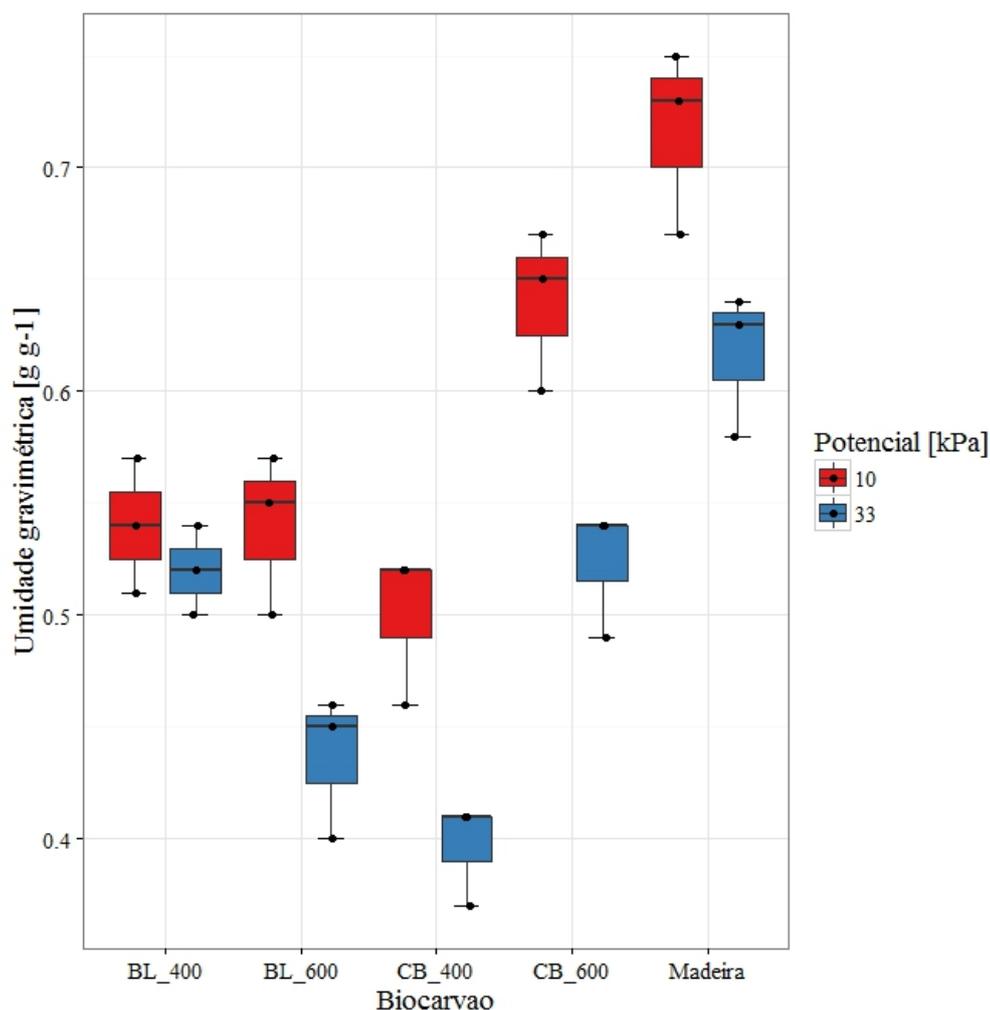
## Resultados e discussões

Os resultados (Figura 1) mostraram uma maior quantidade de água retida, no potencial de 10 kPa no biocarvão de CB a 600 °C, ligeiramente menor que o valor retido pelo carvão de madeira. O biocarvão de BL 400 °C apresenta valores de umidade similares em ambos potenciais que há poucos com diâmetro equivalente entre 5 e 15 µm que teoricamente são os poros drenáveis entre os potenciais de 10 e 33 kPa. Os resultados mostraram que a biomassa e temperatura de carbonização apresentaram um efeito distinto, sendo nos biocarvões de casca de banana a água retida foi maior na carbonização a 600 °C e o oposto nos biocarvões de bagaço de laranja. A umidade de equilíbrio nas avaliações feitas nestes potenciais é frequentemente denominada de capacidade de campo (CC) em amostras de solos e tem uma relação direta com um equilíbrio entre as forças de retenção da capilaridade e de adsorção contra a força gravitacional, sendo utilizado o valor mais comum de 10 kPa para os solos



tropicais e para solos de regiões temperadas se utiliza o valor de 33 kPa para solos de textura argilosa ou mais fina. Para amostras de biocarvão o significado dos valores de umidade nos potenciais da CC, assim como a adoção de um destes para sua estimativa dependerá de estudos complementares.

**Figura 1.** Retenção de água em amostras de biocarvões de CB 400 e 600 °C e BL 400 e 600 °C e madeira 300 °C após submetidos a tensões de 10 e 33 kPa.



A tendência de maior retenção de água nos biocarvões de CB carbonizadas a 600 °C está provavelmente relacionado a um aumento da superfície específica, que aumenta a quantidade de água adsorvida na superfície e em microporos. Entretanto isto não foi observado nos biocarvões de BL, biocarvões de elevada superfície específica e com porosidade mais fina, nos quais a água retida é pouco disponível as plantas e apresentam um grande potencial de serem utilizados como elemento filtrante.



## Conclusões

Os biocarvões apresentaram, de forma geral, diferentes capacidades de retenção de água nos potenciais testados, em função da biomassa e temperatura de carbonização, sendo os de CB e os de maior temperatura com capacidade maior de retenção de água.

Os biocarvões de CB e BL apresentaram uma capacidade de retenção de água, em ambos potenciais, menores que os de madeira.

Para o uso desses biocarvões como condicionador de solo, visando o aumento da retenção de água, é necessário estimar se a espécie de interesse tem a capacidade de absorver a água retida nos poros do biocarvão.

## Referências

- CARVALHO, M. T. M; MAIA, A. H. N; MADARI, B. E.; BASTIAANS, L.; VAN OORT, P. A. J.; HEINEMANN, A. B.; da SILVA, M. A. S.; PETTER, F. A.; MEINKE, H. Biochar increases plant available water in a sandy soil under an aerobic rice cropping system. **Solid Earth**, v. 5, p. 939-952, 2014.
- CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; MARIÑO, M. A; TASIC, L. A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 176-191, 2017.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for environmental management: science and technology. Londres: Earthscan Ltd., 2009. 404p.
- NUNES, M. M.; TEIXEIRA, W. G. Crescimento de mudas de castanheiras do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K.) em função de doses de carvão vegetal como componente de substrato. In: III REUNIÃO CIENTÍFICA DA REDE CTPETRO AMAZÔNIA, 2010, Manaus. **Anais...** Manaus: INPA, 2010, p.1-5. CD ROM.
- SOUZA, G K da; TEIXEIRA, W. G.; REIS, A. R.; CHAVES, F .C; XAVIER, J. J. B. Growth of cajuru (*Arrabidaea chica* Verlot.) on different growing media. **Revista Brasileira de Plantas Medicinai**s, v.8, p.62-65, 2006.



## Biocarvão na formação de um pomar de cajueiro<sup>1</sup>

**Rubens Sonsol Gondim**<sup>2</sup>, **Luiz Augusto Lopes Serrano**<sup>3</sup>, **Aline de Holanda Nunes Maia**<sup>4</sup>, **Janderson Pedro da Silva**<sup>5</sup>

<sup>(1)</sup> Trabalho executado com recursos do CNPq e Embrapa; <sup>(2)</sup> Pesquisador; Embrapa Agroindústria Tropical; Fortaleza, Ceará; rubens.gondim@embrapa.br; <sup>(3)</sup> Pesquisador; Embrapa Agroindústria Tropical; Fortaleza, Ceará; luiz.serrano@embrapa.br; <sup>(4)</sup> Pesquisadora; Embrapa Meio Ambiente; Jaguariúna, São Paulo; aline.maia@embrapa.br; <sup>(5)</sup> Estudante; Embrapa Agroindústria Tropical; Fortaleza, Ceará; jandersonpedro1@gmail.com

### Resumo

Plantas de cajueiro são tolerantes ao estresse hídrico, entretanto as perdas de mudas são consideráveis por ocasião da implantação de pomares. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de biocarvão como condicionador de solo para aumento da retenção hídrica. O presente trabalho foi conduzido no campo experimental do Curu, município de Paraipaba – CE com o clone BRS 226. Foi utilizado um delineamento casualizado em blocos, com cinco tratamentos. Os tratamentos T1, T2, T3, T4 corresponderam à aplicação, de biocarvão de lenha de cajueiro nas seguintes quantidades por cova, 0,5 kg; 1,0 kg; 2,0 kg e 4,0 kg, respectivamente; e Tratamento testemunha, sem biocarvão. As mudas de cajueiro foram submetidas a um regime de irrigação de salvação (5L.planta<sup>-1</sup>), para evitar estresse hídrico, indicada por tensiômetros instalados, nas profundidades de 0,15m; 0,45m e 0,75 m. As variáveis fitotécnicas avaliadas foram: número de folhas por planta (NFPP), altura de planta (AP), diâmetro de caule (DC) e envergadura da copa (EC). A análise de variância das variáveis fitotécnicas não indicou evidência de efeito dos tratamentos, entretanto observou-se mínimo consumo de água quando se aplicou 1 kg de biocarvão de lenha de cajueiro por planta.

**Palavras Chave:** *Anacardium occidentale* L., mudanças climáticas, adaptação, consumo de água.

### Introdução

O cultivo do cajueiro, a extração e o processamento de castanha-de-caju são atividades tradicionais no Nordeste brasileiro com grande potencial de geração de renda e emprego, tanto na propriedade rural quanto nas agroindústrias.

Plantas de cajueiro, por serem nativas do Nordeste Brasileiro, são consideradas tolerantes ao estresse hídrico, entretanto as perdas de mudas são consideráveis por ocasião da implantação de pomares. Apesar de considerada tolerante à seca, a água é considerada como um dos principais fatores limitantes para a cultura (Carr, 2014).

Relata-se que medidas para a conservação de solo e água em cajueiro, como a utilização de casca de coco enterrada, aumentam a produtividade da cultura (Rejani & Yadukumar, 2010) pelo aumento da retenção de umidade no solo.



A adição de biocarvão (materiais carbonizados de uma combustão incompleta de material orgânico) em solos agrícolas tem sido proposta como forma de melhorar a fertilidade do solo, mitigar os efeitos das mudanças climáticas através do aumento de sequestro de carbono no solo, redução das emissões de gases de efeito estufa e aumento da capacidade de retenção de água (Karhu et al., 2011). Kammann et al. (2011) apresentaram relatos de aumento da capacidade de retenção de água no solo, pelo uso do biocarvão, elevando assim a tolerância à seca. Novotny et al. (2015) relatam aumento da retenção hídrica para a maioria dos biocarvões testados.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito de doses de aplicação de biocarvão de lenha de cajueiro como agente de retenção hídrica na implantação de pomares da espécie frutífera.

### **Materiais e métodos**

O presente trabalho foi realizado no campo experimental do Curu, pertencente à Embrapa Agroindústria Tropical, localizado no município de Paraipaba – CE, no período de janeiro de 2016 a janeiro de 2017.

Foi utilizado o delineamento casualizado em blocos, com cinco tratamentos e quatro repetições com 6 plantas. Os tratamentos T1, T2, T3 e T4 corresponderam à aplicação, no momento do plantio, de biocarvão de lenha de cajueiro nas seguintes quantidades por cova, 0,5 kg; 1,0 kg; 2,0 kg e 4,0 kg, respectivamente; e o tratamento testemunha, sem aplicação de biocarvão.

Após o plantio, as mudas de cajueiro foram submetidas a um regime de irrigação de salvação ( $5 \text{ L} \cdot \text{planta}^{-1}$ ), para evitar estresse hídrico, indicada por tensiômetros instalados, nas profundidades de 0,15 m; 0,45 m e 0,75 m. A irrigação, para garantir que as mudas não sofressem estresse hídrico, ocorria sempre que o tensiômetro na profundidade de 0,15 m marcava tensão de 60 kPa.

As variáveis fitotécnicas avaliadas foram: número de folhas por planta (NFPP), altura de planta (AP), diâmetro de caule (DC) e envergadura da copa (EC). Foram avaliadas cinco plantas por parcela, mensalmente nos seis primeiros meses, e a cada dois meses, no restante do período. Para avaliar o efeito dos tratamentos nas variáveis-respostas avaliadas, foram realizadas análises de variância utilizando o programa SAS System®. Outra variável monitorada foi o consumo hídrico pelas irrigações de salvação.

### **Resultados e discussões**

Não houve evidência de efeito dos tratamentos para nenhuma das variáveis fitotécnicas (Teste F,  $p > 0,05$ ). Na Tabela 1, são apresentadas as médias das características biométricas das mudas, aos 12 meses após o plantio, para os diversos tratamentos, com respectivos coeficientes de variação (%), que variaram entre 10,41 a 27,76.



**Tabela 1.** Médias das características biométricas das mudas, 12 meses após o plantio, nos diversos tratamentos.

Características biométricas	T1	T2	T3	T4	Testemunha	CV(%)
Número de Folhas <sup>ns</sup>	216	187	237	230	259	27,75
Altura das mudas (cm) <sup>ns</sup>	70,9	71,7	73,2	71,2	70,9	11,52
Diâmetro do Caule (mm) <sup>ns</sup>	38,0	39,4	40,1	41,6	41,1	10,41
Envergadura da copa (cm) <sup>ns</sup>	86,6	81,3	85,9	94,1	91,1	15,43

<sup>ns</sup> não significativo para análise de variância pelo SAS System®.

Os dois tratamentos que mais demandaram água foram testemunha (sem biocarvão) e o tratamento com dose máxima de biocarvão, possivelmente pelo fato de a umidade ficar retida nos poros do biocarvão e indisponível para as plantas na zona radicular. Além da precipitação ocorrida de 998 mm, o mínimo consumo de água (70L), no período, foi observado quando se aplicou 0,5 e 1 kg de biocarvão de lenha de cajueiro por planta (Tabela 2). Observa-se que o efeito positivo do biocarvão na retenção de umidade, definida pela quantidade de água demandada, dependeu da quantidade de biocarvão utilizado.

**Tabela 2.** Quantidade de operações de irrigação de salvação e volume de água anual aplicado por tratamento

Variável	T1	T2	T3	T4	TESTEMUNHA
Volume de água (L)	70	70	90	150	120
Número de operações	14	14	18	30	24

Vinh et al. (2015) aplicou biocarvão de casca de arroz em cajueiro com seis anos de idade e relatou ter aumentando umidade apenas na profundidade de aplicação (0,20 m). Considerou ser possível que o efeito desejável requeira nova aplicação à medida que as mudas aprofundam seu sistema radicular. Neste trabalho, observa-se que o efeito positivo do biocarvão na retenção de umidade, definida pela quantidade de água demandada, dependeu da quantidade de biocarvão aplicado por cova.

## Conclusões

A aplicação de biocarvão não influencia no desenvolvimento das mudas de cajueiro, nos primeiros 12 meses em campo, implica, porém, em menores demandas de água para irrigação de salvação; As doses de 0,5 kg e 1,0 kg cova<sup>-1</sup> de biocarvão de lenha de cajueiro são indicadas para maximização da retenção hídrica, implicando em menor demanda de água por irrigação de salvação.

## Agradecimentos

CNPq e Embrapa.



## Referências

- CARR, M. K. V. The water relations and irrigation requirements of cashew (*Anacardium Occidentale* L.): a review. **Experimental Agriculture**, v. 50, n.1, p. 24-39, 2014.
- REJANI, R.; YADUKUMAR, N. Soil and water conservation techniques in cashew grown along steep hill slopes. **Scientia Horticulturae**. v. 126, n. 3, p.371-378, 2010.
- KAMMANN, C.I.; LINSEL, S.; GÖBLING, J.W.; KOYRO, H.W. Influence of biochar on drought tolerance of *Chenopodium quinoa* Willd and on soil-plant relations. **Plant Soil**, v. 345, n. 1, p. 195-210, 2011.
- KARHU, K.; TUOMAS MATTILA; IRINA BERGSTRÖMA; KRISTIINA REGINA. Biochar addition to agricultural soil increased CH<sub>4</sub> uptake and water holding capacity – Results from a short-term pilot field study. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 140, n. 1-2, p. 309-313, 2011.
- NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. de F.; CARVALHO, M. T. de M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use – a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321-344, 2015.
- VINH, H.; TAM, H. M.; BELL, R. W.; MANN, S.; NHAN, D. T.; THUONG, N. T.; CUONG, H. H.; BAO, P. V.; KEEN, B.; SLAVICH, P. Integrated nutrient management of annual and perennial crops on sandy coastal plains of south-central coastal Vietnam In MANN S., WEBB M.C. AND BELL R.W. (eds). Sustainable and profitable crop and livestock systems in south-central coastal Vietnam. Proceedings of the final workshop held in Quy Nhon, Vietnam 2013. Canberra: Australian Centre for International Agricultural Research, 240 pp., 2015.



## Análise de compostos orgânicos não-voláteis presentes no carvão hidrotérmico produzidos a partir de diferentes biomassas

Marcio Justi Laranja<sup>1</sup>, Renata C. Julio da Silva<sup>2</sup>, Altair B. Moreira<sup>3</sup>,  
Márcia C. Bisinoti<sup>4</sup>, Odair P. Ferreira<sup>5</sup>, Camila A. Melo<sup>6</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante de Pós-Graduação; Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”; São José do Rio Preto-SP; marciojusti21@gmail.com; <sup>(2)</sup> Estudante de Pós-Graduação; Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”; São José do Rio Preto-SP; rcj.julio@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”; São José do Rio Preto-SP; altair@ibilce.unesp.br; <sup>(4)</sup> Professora; Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”; São José do Rio Preto-SP; bisinoti@ibilce.unesp.br; <sup>(5)</sup> Professor; Universidade Federal do Ceará; Fortaleza-CE; offerreira@gmail.com; <sup>(6)</sup> Professora; Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho”; São José do Rio Preto-SP; camila.sjrp@gmail.com.

### Resumo

A presença de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico produzido a partir da carbonização hidrotérmica (CHT) é motivo de preocupação considerando a sua possível aplicação como condicionante de solo. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os compostos orgânicos não-voláteis em amostras de carvão hidrotérmico obtidas a partir da CHT das biomassas bagaço de cana e vinhaça, usando cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS). Foram conduzidas reações de CHT variando o uso das biomassas e a presença ou não de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no processo, a fim de conhecer os principais compostos orgânicos que são provenientes do bagaço de cana, ou da vinhaça e como a mistura das biomassas é influenciada pela adição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Uma variedade de compostos orgânicos não-voláteis foram identificados nas amostras de carvão hidrotérmico. Sendo que, os compostos encontrados em maior abundância foram os ácidos carboxílicos e derivados, ácidos graxos, derivados de fenol e compostos nitrogenados. Outros compostos como álcoois, hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos, compostos cíclicos e derivados de furano foram menos abundantes nas amostras de carvão hidrotérmico analisada.

**Palavras Chave:** compostos orgânicos não voláteis, GC-MS, carvão hidrotérmico, bagaço de cana e vinhaça

### Introdução

O processo de carbonização hidrotérmica (CHT) é uma tecnologia promissora para a conversão térmica de biomassa de várias fontes em um material sólido, rico em carbono e com um grande poder energético e potencial agrícola, denominado carvão hidrotérmico (CH) (BERGE et al., 2011; TITIRICI et al., 2012). Sendo um processo que ocorre em meio aquoso e sob temperaturas médias, o uso desta técnica nos subprodutos da indústria sucroenergética (vinhaça e bagaço de cana) torna-se uma alternativa para o destino final dos mesmos, gerando um CH constituído de nutrientes inorgânicos e matéria orgânica, passível de ser aplicado no solo como condicionante. No entanto, são escassos os estudos sobre os possíveis efeitos do CH na biota do solo e nas plantas, e alguns estudos atribuem o benefício e/ou malefício do uso



do CH a presença de compostos orgânicos de diferentes classes químicas (RILLIG et al., 2010). Sendo assim, conhecer a composição orgânica do CH é fundamental para propor sua melhor aplicabilidade e entender os efeitos que possa causar no solo e para as plantas. O objetivo deste trabalho foi identificar as principais classes de compostos orgânicos não voláteis presente no CH produzido a partir das biomassas bagaço de cana e vinhaça, na presença ou não de  $H_3PO_4$ , utilizando GC-MS.

## Materiais e métodos

**Produção do carvão hidrotérmico:** Foram realizadas seis reações de CHT utilizando diferentes biomassas: vinhaça (400 mL); vinhaça/ $H_3PO_4$  (384 mL/16 mL); bagaço de cana/ $H_2O$  (20g/400 mL); bagaço de cana/ $H_2O/H_3PO_4$  ((19,2g/384 mL/16 mL); bagaço de cana/vinhaça (20g/400 mL) e bagaço de cana/vinhaça/  $H_3PO_4$  (19,2g/384 mL /16 mL). As biomassas foram inseridas em um reator de teflon o qual é acondicionado posteriormente dentro de um reator de aço inoxidável e então colocado em forno mufla com temperatura já ajustada para 230° C e mantido por um tempo de 13h. Ao final da reação o reator foi resfriado na capela até atingir temperatura ambiente. O CH foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até obter-se pH constante e levado para secagem. Após a secagem este foi homogeneizado em gral com pistilo e armazenado em frascos âmbar em geladeira.

**Extração dos compostos orgânicos não-voláteis:** A extração foi feita utilizando o método EPA3540C, extração por soxhlet (EPA, 1996). Primeiramente adicionou-se em um timble de celulose 1,00 g de CH e 1,00 g de sulfato de sódio anidro. No balão de destilação, adicionou-se 200 mL de acetona e a temperatura foi mantida em aproximadamente 70 °C. O sistema Soxhlet foi mantido em recirculação contínua por 8 horas. O extrato obtido foi concentrado em rotaevaporador até obter um volume de aproximadamente 10 mL. O extrato concentrado foi transferido para uma coluna de 25 cm empacotada com 10 cm de sulfato de sódio, em seguida, foi eluído com 50 mL de acetona. O extrato limpo foi recolhido e concentrado novamente em rotaevaporador até obter-se um volume de 3 mL.

**Análise por GC-MS:** As amostras foram submetidas à análise por GC-MS (Agilent, 7890A) com detector de massas (Agilent, 5975C), utilizando uma coluna HP-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m), sob as seguintes condições: modo de injeção splitless, gás de arraste Hélio (0,5 mL/min), temperatura do injetor de 280°C, programação da temperatura do forno 40°C por 4 min, 5°C/min até 180°C e 5°C/min até 280°C por 10 min. A análise e interpretação dos espectros de massas foi realizada por meio de uma identificação semi-quantitativa utilizando a biblioteca NIST 2009 mediante a fragmentação espectrométrica de massa conhecidas, relações de estrutura-retenção e uma série de padrões autênticos, para os picos com área maior que 0,1%.



## Resultados e discussão

A identificação dos compostos orgânicos presentes no carvão hidrotérmico por GC-MS revelou a presença de compostos de estruturas complexas, possivelmente derivadas da degradação química dos constituintes lignocelulósicos do bagaço de cana e os diversos compostos presentes na vinhaça. Foram identificados nas 6 amostras de carvão hidrotérmico a presença de uma gama de compostos oxigenados, tais como álcoois, derivados de furano, cetonas e aldeídos, derivados de fenol, ácidos carboxílicos e ácidos graxos. Outros compostos como hidrocarbonetos de cadeia longa, derivados de benzeno, compostos nitrogenados e compostos cíclicos, também foram identificados. Ao observar as diferenças composicionais no CH produzido com e sem a adição de  $H_3PO_4$ , nota-se que ocorre um aumento na quantidade de ácidos carboxílicos e derivados e ácidos graxos e derivados, indicando uma possível funcionalização do material devido à adição de  $H_3PO_4$ . Entretanto com a adição de  $H_3PO_4$  também se observa uma redução na quantidade de compostos nitrogenados, sendo este fato atribuído a reações entre o  $H_3PO_4$  adicionado e o nitrogênio presente, formando possivelmente óxidos de nitrogênio. Não foi observada a presença de compostos nitrogenados nas amostras produzidas somente a partir de bagaço de cana, indicando que os compostos nitrogenados são marcadores presentes apenas da vinhaça. A CHT do bagaço de cana apenas produz um carvão hidrotérmico constituído principalmente por compostos aromáticos, fenólicos e cíclicos.

## Conclusão

Foram identificados nas amostras de carvão hidrotérmico produzidos com bagaço de cana e vinhaça uma grande diversidade de compostos orgânicos, a depender da biomassa carbonizada e da presença ou não de  $H_3PO_4$ . O carvão hidrotérmico da CHT do bagaço de cana apresenta compostos aromáticos, fenólicos e cíclicos, enquanto o CH obtido utilizando a vinhaça apresenta compostos nitrogenados, e o CH obtido a partir da mistura de bagaço de cana e vinhaça apresenta tanto compostos aromáticos quanto nitrogenados. O uso de  $H_3PO_4$  na CHT promoveu a funcionalização do CH, aumentando a presença de ácidos carboxílicos e cetonas.

## Agradecimentos

À FAPESP (Processos 2013/21776-7 e 2014/22400-3) e ao CNPq (445487/2014-3) pelo apoio financeiro. À FAPERP e ao LECA pelo auxílio (Processo 093/2017).



## Referências

- BERGE, N. D.; RO, K. S.; MAO, J.; FLORA, J. R. V; CHAPPELL, M. a; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- EPA - Environmental Protection Agency. Method 3550C, Soxhlet extraction. US, Washington, DC, 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf>. Acesso em: 28 de Abril de 2017.
- RILLIG, M. C.; WAGNER, M.; SALEM, M.; ANTUNES, P. M.; GEORGE, C.; HANS - GÜNTER, R.; TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010.
- TITIRICI, M.-M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796, 2012.



## Efeito das condições de reação na formação de compostos orgânicos semi-voláteis em carvão hidrotérmico obtido com subprodutos da indústria sucroenergética

**Márcio Justi Laranja<sup>1</sup>, Márcia C. Bisinoti<sup>2</sup>, Altair B. Moreira<sup>3</sup>, Odair P. Ferreira<sup>4</sup>, Camila A. Melo<sup>5</sup>**

<sup>(1)</sup> Estudante de Pós-Graduação; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp); São José do Rio Preto, São Paulo; marciojusti21@gmail.com; <sup>(2)</sup> Professora; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp); São José do Rio Preto, São Paulo; mbisinoti@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Professor; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp); São José do Rio Preto, São Paulo; altair@ibilce.unesp.br; <sup>(4)</sup> Professor; Universidade Federal do Ceará (UFCE); Fortaleza, Ceará; opferreira@gmail.com; <sup>(5)</sup> Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp); São José do Rio Preto, São Paulo; camila.sjr@gmail.com

### Resumo

A carbonização hidrotérmica (CHT) tem sido empregada como forma de agregar valor às biomassas obtidas como subprodutos na indústria sucroenergética, produzindo o carvão hidrotérmico (CH) o qual pode ser utilizado como condicionante de solos. Entretanto a CHT do bagaço de cana e da vinhaça, misturados ou não durante o processo, bem como a adição de ácido fosfórico, produz CH com composição diferente. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do uso das biomassas e da adição do ácido fosfórico na CHT a fim de verificar a composição de compostos orgânicos semi-voláteis no carvão hidrotérmico. A CHT do bagaço de cana produziu um CH contendo compostos aromáticos e fenólicos, enquanto a CHT da vinhaça produziu principalmente compostos nitrogenados. Na CHT da mistura, é possível identificar ambos os compostos, o que do ponto de vista de aplicação para os solos é bom. A adição de ácido fosfórico promoveu a oxidação do CH com a formação de ácidos carboxílicos e cetônicos.

**Palavras Chave:** Carvão Hidrotérmico, Compostos Orgânicos Semi-voláteis, Bagaço de Cana, Vinhaça, Ácido Fosfórico.

### Introdução

Quantidades significativas de bagaço de cana e vinhaça são geradas, diariamente, pela indústria sucroenergética no Brasil. A fim de agregar valor a tais subprodutos, o processo de carbonização hidrotérmica (CHT), o qual se baseia na conversão termoquímica de biomassas, conduzida na presença de água, em sistemas fechados, sob temperaturas médias (180-250°C) e pressões autogeradas pelo próprio vapor de água (2-6 MPa), pode ser uma alternativa, produzindo o carvão hidrotérmico (CH). O carvão hidrotérmico é um material sólido, de cor escura, constituído por nano e micropartículas de carbono em quantidade elevada e suas propriedades variam de acordo com a biomassa carbonizada, temperatura e tempo de reação e adição de aditivos durante o processo (Melo et al., 2017; Silva et al., 2017). O CH possui propriedades que o torna interessante para aplicação agrícola, podendo proporcionar uma melhor



retenção de água pelo solo, além de adsorver cátions, promovendo a fixação de nutrientes nas camadas mais superficiais (Bargmann et al., 2014). Por outro lado, é necessário investigar os compostos orgânicos que são gerados nesse material, especialmente os semi-voláteis, pois os mesmos podem estar relacionados a efeitos prejudiciais aos solos e plantas (Becker et al., 2013; Busch et al., 2012). Desse modo, esse trabalho teve o propósito de verificar a influência do tipo de biomassa carbonizada (bagaço de cana e vinhaça) e da adição de ácido fosfórico sobre a formação dos compostos orgânicos semi-voláteis no carvão hidrotérmico.

## **Materiais e métodos**

### *a) Carbonização Hidrotérmica*

Realizou-se a CHT utilizando-se bagaço de cana e vinhaça coletadas de uma usina sucroenergética da região de São José do Rio Preto-SP. O bagaço de cana (B) foi seco, triturado, peneirado (0,5mm) e armazenado. A vinhaça (V) foi armazenada em galões de plástico de 20L e submetida à refrigeração. As 4 carbonizações foram conduzidas em um reator de aço inox, nas seguintes condições: 1) 20g de B + 400mL de água deionizada; 2) 400mL de V; 3) 20g de B + 400mL de V; 4) 19,2g de B + 384mL de V + 16mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado. O reator contendo a biomassa foi levado ao forno mufla, onde permaneceu à temperatura de 230°C, durante o período de 13 h. Após o término da reação, o carvão hidrotérmico foi separado da fração líquida por filtração à vácuo, disposto em dessecador e armazenado sob refrigeração.

### *b) Extração e Determinação dos Compostos Orgânicos Semi-Voláteis*

Os compostos semi-voláteis foram extraídos do carvão hidrotérmico utilizando extração ultrassônica, conforme método EPA3550C (USEPA, 2007). Foram colocados em um béquer 1g de carvão hidrotérmico e 1g de sulfato de sódio anidro, em seguida realizou-se a homogeneização e adição de 50mL do solvente acetona, sendo então o sistema submetido à irradiação ultrassom durante 40 minutos. O extrato foi filtrado em um sistema de filtração utilizando membrana de vidro de 0,7µm, concentrado em rotaevaporador giratório e armazenado em vials de 2mL. Para a análise dos compostos semi-voláteis extraídos, empregou-se um cromatógrafo à gás (GC) acoplado a um espectrômetro de massas (MS), utilizando-se coluna capilar HP-5ms, hélio como gás de arraste (1mL/min), injeção no modo splitless e uma rampa de aquecimento (60°C por 4 min, 2°C/min até 100°C, 100°C por 5 min, 5°C/min até 200°C, 200°C por 5 min, 10°C/min até 280°C, 280°C por 5 min). As temperaturas do injetor, da linha de transferência, da fonte de íons e do quadrupolo foram mantidas em 280°C, 280°C, 230°C e 150°C, respectivamente. Os cromatogramas foram obtidos no modo scan, na faixa de relação massa/carga de 30 a 500 m/z. A identificação dos compostos orgânicos foi realizada com auxílio da biblioteca NIST 2009, pela



comparação dos padrões de fragmentação obtidos na análise com os existentes no banco de dados da biblioteca.

## Resultados e discussão

A carbonização das biomassas levou à formação de diversas classes de compostos orgânicos semi-voláteis. Para todas as amostras, principalmente no CH obtido com o bagaço de cana, obteve-se uma grande quantidade de derivados fenólicos e benzênicos, o que é um indicativo da aromatização do CH produzido. Na carbonização da vinhaça foi gerada uma quantidade significativa de compostos nitrogenados, visto que tal biomassa é rica em nitrogênio, sugerindo assim que o mesmo está sendo incorporado ao CH. A CHT da mistura bagaço de cana e vinhaça produziu um CH rico em compostos fenólicos e compostos nitrogenados, verificando assim a contribuição de ambas as biomassas. A presença de ácido fosfórico na reação favoreceu o processo de aromatização (aumento nos teores de derivados fenólicos e benzênicos), assim como promoveu a funcionalização do CH (aumento nos teores de derivados de ácidos carboxílicos e cetonas), como consequência da oxidação provocada pelo ácido fosfórico.

## Conclusão

O tipo de biomassa utilizada influencia os tipos de compostos orgânicos semi-voláteis formados no CH. A CHT do bagaço de cana promove a formação de compostos fenólicos, enquanto a CHT da vinhaça promove a formação de compostos nitrogenados. A adição de ácido fosfórico promove maior aromatização e funcionalização do CH produzido.

## Agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida, à FAPERP pelo auxílio (098/2017) e à FAPESP (2013/21776-7 e 2014/22400-3) e ao CNPQ (445487/2014-3) pelo financiamento.

## Referências

- BARGMANN, I. et al. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 48–58, 2014.
- BECKER, R. et al. Hydrothermally carbonized plant materials: Patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 621–628, 2013.
- BUSCH, D. et al. Simple Biototoxicity Tests for Evaluation of Carbonaceous Soil Additives: Establishment and Reproducibility of Four Test Procedures. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 4, p. 1023-1032, 2012.



- MELO, C. A. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017.
- SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213-221, 2017.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Method 3550C - Ultrasonic Extraction. In: **Hazardous Waste Test Methods (SW-846)**. [s.l.] United States Environmental Protection Agency, 2007. p. 1–17.



## Solid-state NMR study of phosphorus-containing porous carbons obtained from lignocellulosic biomass

Thierry R. Lopes<sup>1</sup>, Daniel F. Cipriano<sup>2</sup>, Gustavo R. Gonçalves<sup>3</sup>, Hercílio A. Honorato<sup>4</sup>, Miguel A. Schettino Jr.<sup>5</sup>, Alfredo G. Cunha<sup>6</sup>, Francisco G. Emmerich<sup>7</sup>, Jair C. C. Freitas<sup>8</sup>

<sup>(1)</sup> Researcher; Federal Institute of Espírito Santo; Montanha, ES, Brazil; thierryrl@gmail.com; <sup>(2)</sup> Student; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; ddanielmsd@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Student; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; gustavo.rgoncalves@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Researcher; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; herciliodeangeli@yahoo.com.br; <sup>(5)</sup> Lecturer; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; miguel.ufes@gmail.com; <sup>(6)</sup> Professor; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; agccunha.lpt@gmail.com; <sup>(7)</sup> Professor; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; fgemmerich@terra.com.br; <sup>(8)</sup> Professor; Federal University of Espírito Santo; Vitória, ES, Brazil; jairccfreitas@yahoo.com.br.

### Abstract

The knowledge about the porous structure of carbon materials (e.g., biochars, activated carbons and others) is important in applications of these materials in fields such as water retention, adsorption of contaminants, catalysis, electrochemical devices etc. In this work, porous carbons with well-developed microporosity and containing dispersed nanostructured phosphorus compounds were produced by the chemical activation with  $H_3PO_4$  of an abundant Brazilian lignocellulosic residue (endocarp of babassu coconut). The chemical nature of the phosphorus-containing species in the produced materials was studied by  $^1H$ ,  $^{13}C$  and  $^{31}P$  solid-state NMR spectroscopy. With this approach, it was possible to detect the formation of different phosphorus compounds (mostly containing phosphate groups) embedded into the porous carbon network.

**Keywords:** Activated carbons; Phosphorus; Lignocellulosic residues; Solid-state NMR; Acid catalysts.

### Introduction

Lignocellulosic residues are produced as waste materials worldwide in huge amounts nowadays, giving rise to large interest in the development of efficient methods that could allow the use of these precursors for the manufacture of technologically and economically relevant products such as biofuels, nanofibers, biochar, porous carbons etc. (Ioannidou & Zabanioutou, 2007). The shells of the coconut from the babassu palm tree are an important lignocellulosic residue generated in Brazil as a byproduct of the process of babassu oil production (Teixeira, 2008). The endocarp, which is the innermost part of the coconut surrounding the kernels, accounts for ca. 60 wt. % of the whole coconut (Teixeira, 2008); it is a hard material, particularly rich in lignin and also with some silicon content, and its most frequent use is in the production of charcoal (Teixeira, 2008; Freitas et al., 2000). In the present work, the endocarp of babassu coconut was used as the lignocellulosic precursor for the preparation of chemically activated carbons, with  $H_3PO_4$  employed as the activating agent. The chemical and structural features of the products were investigated by textural



analysis combined with solid-state NMR spectroscopy in a multinuclear approach, using  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  nuclei as probes of local atomic structure.

### Experimental methods

Two groups of carbon materials were prepared from the endocarp of babassu coconut (named EB): The samples from the first group (named EBCP samples) were carbonized before the impregnation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , whereas the samples from the second group (named EBP samples) were prepared directly by impregnating the raw EB with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  before the carbonization (activation heat treatments). All impregnated samples were heat-treated under argon flow up to temperatures from 400 to 700 °C. These samples were labeled adding a number corresponding to the heat treatment temperature (in °C) to the prefix indicating the series (EBCP or EBP). Textural analysis of the products was conducted by means of  $\text{N}_2$  adsorption/desorption isotherms at 77 K, using a Quantachrome Autosorb-1 instrument. Solid-state  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR experiments were conducted at room temperature in a Varian/Agilent VNMR 400 MHz spectrometer (operating at a magnetic field of 9.4 T), using a triple-resonance probehead; the powdered samples were packed into 4 mm diameter zirconia rotors for experiments with single pulse excitation (SPE) or cross polarization (CP), coupled to magic angle spinning (MAS) at the frequency of 14 kHz.

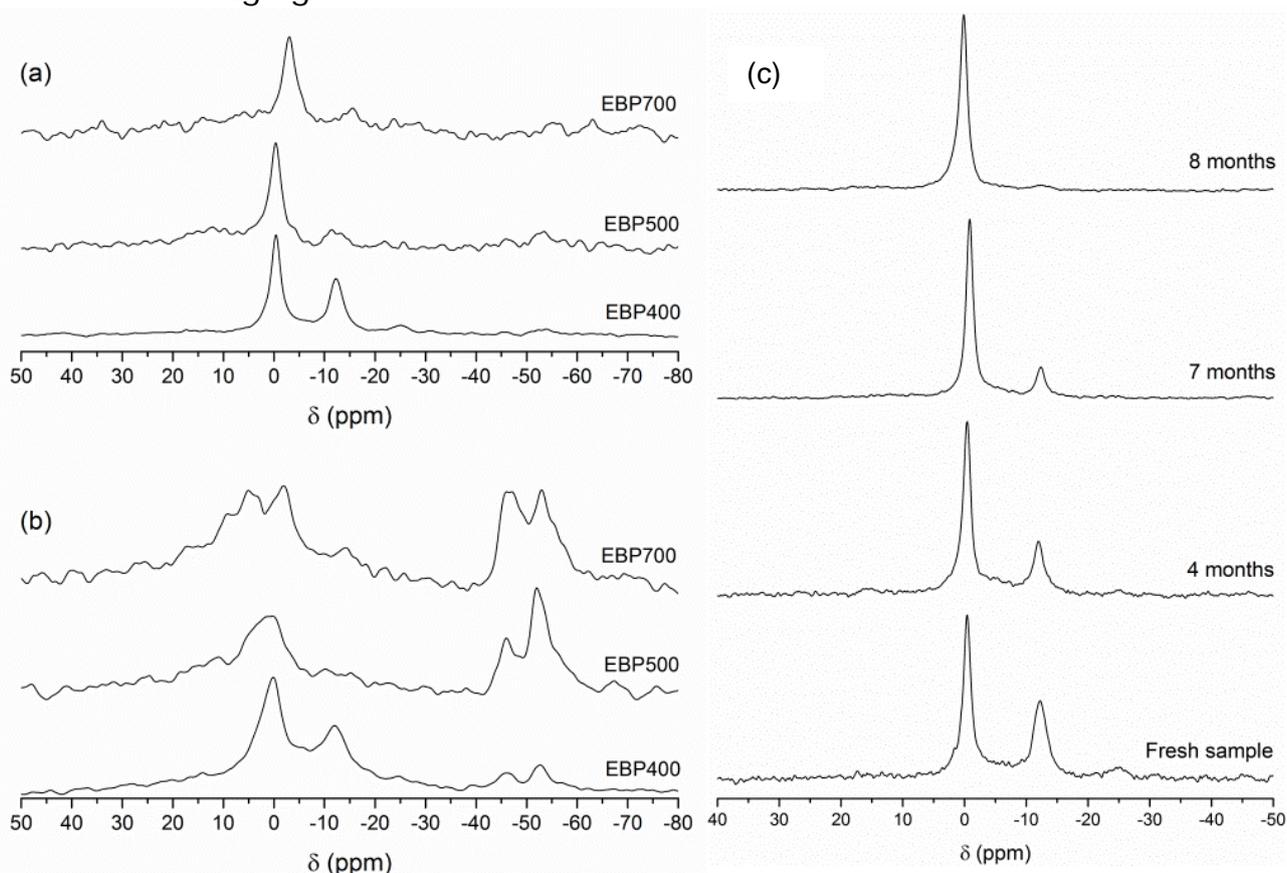
### Results and Discussion

The chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  starting from the raw EB precursor gave rise to activated carbons with well-developed microporosity (EBP samples). The  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra of these samples evidenced a predominantly aromatic structure. The BET specific surface area values obtained for the EBP samples showed a reduction from 1900 to 1300  $\text{m}^2/\text{g}$  when the activation temperature was increased from 400 to 700 °C. In contrast to these samples, all the products obtained in the EBCP series (obtained from the  $\text{H}_3\text{PO}_4$  impregnation of the EB char) showed insignificant development of porosity, with specific surface areas below 10  $\text{m}^2/\text{g}$ . This finding can be understood considering that the chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  involves predominantly the acid attack on carbohydrates and lignin present in the lignocellulosic precursor used for the preparation of the EBP samples (Jagtoyen & Derbyshire, 1998).

Figure 1 shows the  $^{31}\text{P}$  SPE/MAS NMR spectra of the EBP samples prepared at different heat treatment temperatures. The most intense signals in the spectra recorded with the short recycle delay of 5 s (Fig. 1a) are detected in the range from ca. 5 to -10 ppm, corresponding to phosphate ( $\text{PO}_4$ ) groups in orthophosphates, known as  $\text{Q}^0$  units (Mackenzie & Smith, 2002). The peaks in the range from ca. -46 to -52 ppm (observed with high intensity in the spectra recorded with long recycle delay, shown in Fig. 1b) are associated with  $\text{PO}_4$

groups in silicon pyrophosphate ( $\text{SiP}_2\text{O}_7$ ) (Hartmann et al., 1996), formed as a product of the reaction between  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and the silicon-containing groups (mainly in the form of amorphous silica) naturally occurring in EB (Freitas et al., 2000). The other peaks present in these spectra are attributed to  $\text{PO}_4$  chains in polyphosphoric acids or in phosphate esters and to phosphonates or other organophosphorus species (Mackenzie & Smith, 2002; Kühn, 2008). An interesting aspect observed in this investigation was the apparent change in the  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the porous EBP samples with time when these samples were exposed to moisture at room temperature, as shown in Fig. 1c. These changes are associated with the progressive hydration of the condensate phosphates as a consequence of the interaction of the samples with ambient moisture.

**Fig. 1** –  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of the EBP samples prepared at different temperatures, recorded with recycle delays of (a) 5 s or (b) 400 s. Part (c) shows the spectra recorded with recycle delay of 5 s for the EBP400 sample after different aging times.





## Conclusions

The use of solid-state NMR spectroscopy in a multinuclear approach (with  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  as probe nuclei) allowed the assessment of a detailed description about the chemical nature of the phosphorus-containing species generated during the chemical activation of the endocarp of babassu coconut. The chemical activation with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was found to be remarkably effective when starting from the raw lignocellulosic precursor, leading to the achievement of activated carbons with large surface area and mostly containing micropores. After chemical activation, the structure of the material was identified by  $^{13}\text{C}$  NMR as predominantly composed of aromatic, graphene-like layers. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectra evidenced that different types of phosphorus-containing species remained in all heat-treated samples, including orthophosphoric and polyphosphoric acids, phosphate esters and phosphonates.

## Acknowledgements

The support from FAPES, CNPq and CAPES is gratefully acknowledged.

## References

- FREITAS, J.C.C.; EMMERICH, F.G.; BONAGAMBA, T.J. High-resolution solid-state NMR study of the occurrence and thermal transformations of silicon-containing species in biomass materials. **Chem Mater**, v. 12. p. 711-718, 2000.
- HARTMANN, P.; JANA, C.; VOGEL, J. JÄGER, C.  $^{31}\text{P}$  MAS and 2D exchange NMR of crystalline silicon phosphates. **Chem Phys Lett**, v. 258, p. 107-112, 1996.
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOUTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. **Renewable Sustainable Energy Rev.**, v. 11, p. 1966-2005, 2007.
- JAGTOYEN, M.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation. **Carbon**, v. 36, p. 1085-1097, 1998.
- KÜHL, O. Phosphorus-31 NMR spectroscopy – A concise introduction for the synthetic organic and organometallic chemist. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 131p.
- MACKENZIE, K.J.D.; SMITH, M.E. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. Oxford: Pergamon, 2002. 727p.
- TEIXEIRA, M. A. Babassu – A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass Bioenerg**, v. 32, p. 857-864, 2008.



## Adsorção de sulfato de amônio em biocarvão e em composto de dejetos de suínos

**Ana Cristina Lüdtke<sup>1</sup>, Deborah, P. Dick<sup>2</sup>, Cimélio Bayer<sup>3</sup>**

<sup>(1)</sup> Doutoranda em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS. krisludtke@yahoo.com.br. <sup>(2)</sup> Professora do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. debbydick@gmail.com. <sup>(3)</sup> Professor Doutor do Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul /UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 7712, 91540-000 – Porto Alegre, RS- Brasil, cimelio.bayer@ufrgs.br.

### Resumo

Objetivou-se com este estudo investigar o potencial de adsorção do nitrogênio (N) na forma de sulfato de amônio em biocarvão (BC), no solo e em composto de dejetos líquido de suínos formado em presença de BC. Aos adsorventes foi adicionada solução aquosa de KCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> contendo sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em diferentes concentrações (0, 10, 30, 60 e 80 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). As quantidades adsorvidas foram determinadas mediante análise do amônio no sobrenadante, e os dados foram ajustados às isotermas de Langmuir e de Freundlich. Considerando os valores de R<sup>2</sup>adj e F<sub>error</sub> o modelo de adsorção de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados de equilíbrio. Entre os adsorventes testados, o biocarvão apresentou a maior capacidade de adsorção e maior afinidade.

**Palavras Chave:** sorção, isotermas de adsorção, íon amônio

### Introdução

Na região Sul do Brasil, a produção de carvão vegetal é realizada de forma artesanal e rudimentar onde a biomassa é submetida a uma pirólise lenta em temperaturas inferiores a 400°C e em presença limitante de oxigênio. Os finos de carvão (denominado de BC neste estudo) oriundos desse processo, não são comercializados sendo descartados no ambiente. O uso do BC na agricultura promove efeitos benéficos nas propriedades físico-químicas dos solos, contribuindo também para a redução de gases de efeito estufa (N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>) e sequestro de C no solo. Recentes estudos apontam que o BC possui propriedades que lhe confere uma capacidade de retenção do íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) influenciando diretamente na dinâmica do N no solo. As isotermas de adsorção são essenciais para descrever as interações entre o adsorvente e o íon a ser adsorvido da solução (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) após o equilíbrio, permitindo interpretar e prever os dados de adsorção por meio de equações empíricas relativamente simples. Os parâmetros das equações dos modelos em equilíbrio podem informar sobre o mecanismo de adsorção, e afinidade do adsorvente. O objetivo do estudo foi investigar o potencial de adsorção de N na forma de sulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no biocarvão, em solo e em composto de dejetos líquidos de suínos com BC.



## Materiais e métodos

O BC utilizado como adsorvente é oriundo da Acácia Negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*), produzido artesanalmente em temperatura moderada (<400°C) e em baixa concentração de oxigênio. O solo empregado nos ensaios foi um Argissolo Vermelho distrófico típico e o composto humificado contendo BC foi produzido em casa de vegetação do Departamento de Solos-UFRGS - RS, por meio de compostagem de dejetos líquidos de suínos (DLS) misturados à serragem e maravalha, produzido em pequena escala por 100 dias.

Aproximadamente 5 g de solo, 0,2 g de BC e 0,1 g de composto de DLS com BC (BC<sub>comp</sub>) foram pesados em tubos de centrifuga de 50 mL em diferentes arranjos: apenas Argissolo e apenas BC; uma mistura de BC+Argissolo e outra mistura contendo BC<sub>comp</sub> + Argissolo. Os ensaios foram conduzidos em triplicata. Aos adsorventes foram adicionados 30 mL de solução aquosa de KCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> utilizado como eletrólito de suporte, contendo sulfato de amônio em diferentes concentrações: 0, 10, 30, 60 e 80 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Os sistemas foram submetidos à agitação (150 rpm) por 24 horas sob temperatura constante de 25 °C. Posterior à agitação, as misturas foram centrifugadas a 2500 rpm por 10 minutos e o sobrenadante filtrado em filtro de papel de 0,45µm. A concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi determinada em Cromatógrafo iônico Metrohm 883 Basic IC. Com os valores calculados para a fração sólida (Q<sub>adsorvido</sub>) e em solução de equilíbrio (C<sub>eq</sub>) foram plotadas isotermas e os dados ajustados a modelos de equilíbrio de adsorção descritos pelas isotermas de Langmuir e de Freundlich. Os modelos de equilíbrio foram ajustados utilizando um método linear com o auxílio do Programa Origin Pro 8.0. Um coeficiente de determinação ajustado (R<sup>2</sup> adj) e uma função de erro (F<sub>error</sub>) foram utilizados para avaliar a adequação dos modelos experimentais. O F<sub>error</sub> é definido como a diferença entre a quantidade de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido, predito pelos modelos com os valores mensurados experimentalmente. O R<sup>2</sup> adj e F<sub>error</sub> foram determinados conforme as Equações 1 e 2.

$$R^2 \text{ adj} = 1 - \left( \frac{\sum_i^n (q_i, \text{exp} - q \text{ model})^2}{\sum_i^n (q_i, \text{ex} - \bar{q}, \text{exp})^2} \right) * \left( \frac{n-1}{n-p} \right) \quad (1)$$

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\left( \frac{1}{n-p} \right) * \sum_i^n (q_i, \text{exp} - q \text{ model})^2} \quad (2)$$



## Resultados e discussões

As isotermas traçadas encontram-se na Figura 1 e os dados obtidos dos ajustes na tabela 1.

A quantidade máxima adsorvida ( $Q_{máx}$ ) de  $N-NH_4^+$  obtida pela isoterma de Langmuir, foi maior em BC, seguida de  $BC_{comp}+Argissolo$ , de  $BC+Argissolo$  e de Argissolo. Com exceção do adsorvente  $BC_{comp}+Argissolo$ , o coeficiente de determinação ( $R^2_{adj}$ ) obtido para o modelo de Langmuir foi inferior ao obtido para o modelo de Freundlich nos três adsorventes estudados (Tabela 1). Pela análise dos parâmetros relacionados com a energia de ligação ( $K_L$  de Langmuir), observa-se que o BC apresentou a maior afinidade pelo amônio em comparação aos demais adsorventes. O valor da constante  $R_L$  da isoterma de Langmuir para os adsorventes estudados variaram de 0,17 a 0,69 (dados não mostrados), indicando que a adsorção de  $N-NH_4^+$  é um processo completamente favorável ( $0 < R_L < 1$ ) para as faixas de concentrações estudadas.

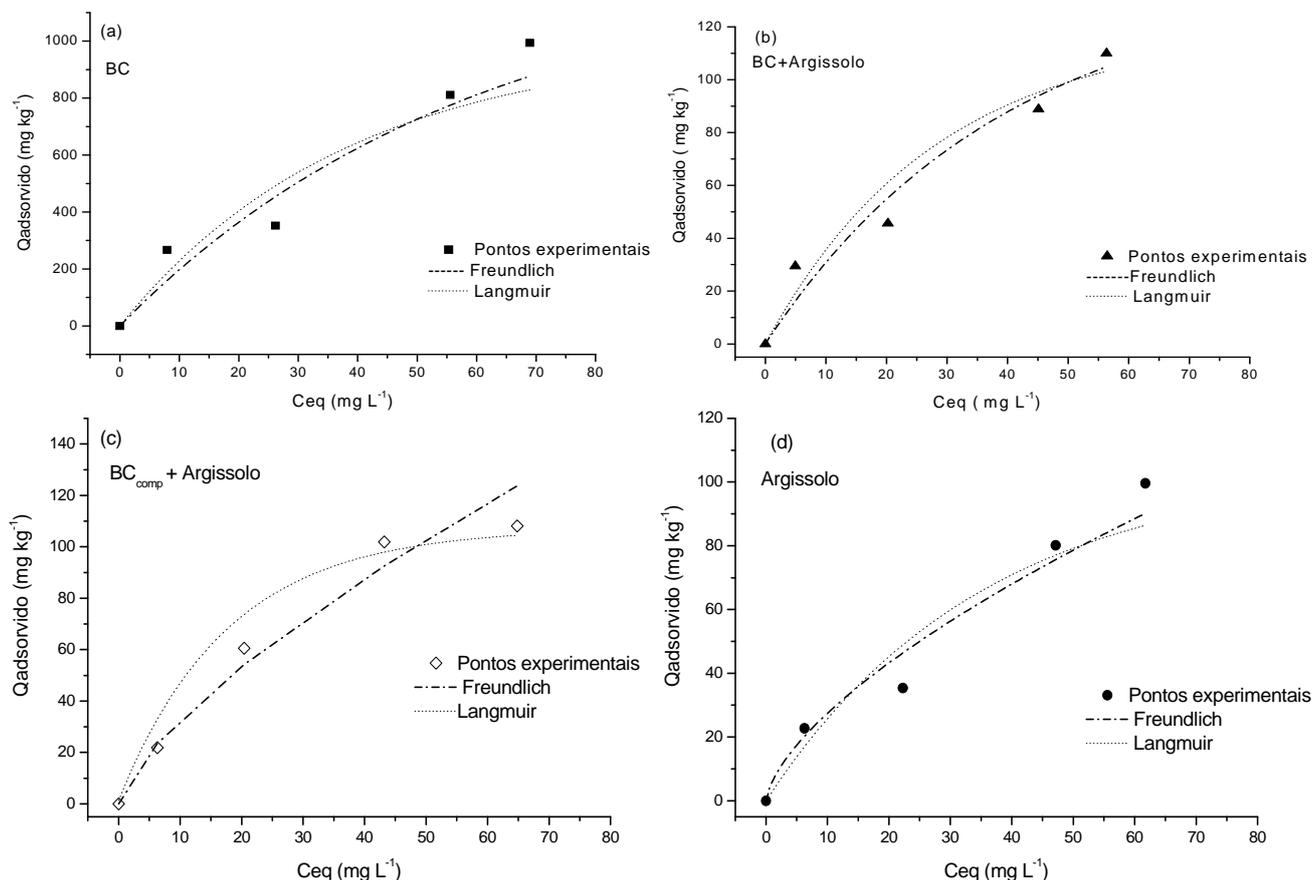
Para o modelo de Freundlich o  $R^2_{adj}$  foi maior que 0,8694 para os adsorventes estudados. O parâmetro  $K_f$  relacionado à capacidade de adsorção foi mais elevado para o BC, confirmando o resultado obtido com o modelo de Langmuir, e indicando a maior capacidade do mesmo em reter esse íon. Os valores de  $n$  para os adsorventes estudados apresentaram valores acima de 1 indicando a presença de sítios de alta afinidade e sugerindo que estes são os primeiros a serem ocupados pelo íon  $NH_4^+$ . Os maiores valores de  $n$  foram obtidos para o  $BC+Argissolo$  ( $n=1,76$ ) e BC ( $n=1,63$ ) e podem indicar uma maior heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção em oposição ao Argissolo ( $n=1,53$ ) e  $BC_{comp}+Argissolo$  ( $n=1,40$ ). Os valores de  $n$  ( $1 < n < 10$ ) obtidos pela isoterma de Freundlich confirmam que a adsorção de  $N-NH_4^+$  é um processo favorável, indicando que o adsorbato prefere a fase sólida à líquida. Para o modelo de Freundlich, valores de  $F_{error}$  variaram entre 0,123 a 0,240. Porém, para o modelo de Langmuir esses valores foram superiores ( $< 0,373$ ). Com base nos valores de  $R^2_{adj}$  (mais próximos de 1) e dos menores valores de  $F_{error}$  conclui-se que o modelo de Freundlich proporcionou um melhor ajuste aos dados experimentais para o processo de adsorção do íon amônio pelos adsorventes estudados.

## Conclusões

Os modelos de Langmuir e de Freundlich descreveram adequadamente os dados de equilíbrio de adsorção de  $(NH_4)_2SO_4$  obtidos experimentalmente. No entanto, o modelo de Freundlich proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais. O BC apresentou a maior capacidade de adsorção entre os adsorventes, superando em 10 vezes o valor observado para o argissolo. Estes resultados indicam que o BC quando adicionado ao solo pode atuar como um armazenador de N.



**Figura 1.** Isotermas de adsorção de  $N-NH_4^+$  ( $C_{eq}$ = concentração de  $N-NH_4^+$  em equilíbrio e  $Q_{adsorvido}$  =  $N-NH_4^+$  adsorvido).



**Tabela 1.** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich na adsorção de  $N-NH_4^+$  em biocarvão (BC), Argissolo e composto de dejetos líquidos de suínos na presença de BC ( $BC_{comp}+Argissolo$ ).

	Argissolo	BC	$BC_{comp}+Argissolo$	BC+Argissolo
<b>Langmuir</b>				
$Q_{m\acute{a}x}$ ( $mg\ kg^{-1}$ )	117,65	1111,11	135,14	133,33
$K_L$	0,044	0,427	0,056	0,060
$R^2_{adj}$	0,7434	0,7855	0,9123	0,7939
$F_{error}$	0,3963	0,3967	0,3842	0,3736
<b>Freundlich</b>				
$K_F$	6,11	65,37	6,29	10,69
$n$	1,532	1,630	1,400	1,765
$R^2_{adj}$	0,9309	0,8942	0,9128	0,8694
$F_{error}$	0,1997	0,2400	0,1231	0,2028



## Biochar e adubação potássica em plantas de mucuna preta

Caroline Cândida Martins<sup>1</sup>, Luciana Aparecida Rodrigues<sup>2</sup>, Tainá Costa Araújo<sup>3</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante de doutorado; Universidade Estadual no Norte Fluminense – Darcy Ribeiro (UENF); Campos dos Goytacazes, RJ; caroline.candida@hotmail.com; <sup>(2)</sup> Professora associada; UENF; Campos dos Goytacazes, RJ; lua@uenf.com.br; <sup>(3)</sup> Estudante de graduação; UENF; Campos dos Goytacazes, RJ; tainacosta27@yahoo.com.br.

### Resumo

O biochar vem sendo utilizado como condicionador de solo melhorando a sua fertilidade, através da disponibilização de nutrientes como o K no solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar as mudanças no conteúdo de K e na matéria seca da parte aérea (MSPA) das plantas de mucuna, causadas pela aplicação do biochar, associado a diferentes níveis de KCl. Para isso foi instalado experimento em casa de vegetação, em DBC, num esquema fatorial 2 x 3: com e sem a aplicação de biochar x três níveis de adubação potássica (0; 53,65 e 107,3 mg dm<sup>-3</sup> de K), com 6 repetições. Amostras de solo receberam os tratamentos e foram incubadas por 20 dias. Foram confeccionados vasos em anéis sobrepostos onde a superfície recebeu solo com tratamentos e a subsuperfície solo sem tratamento. Em cada vaso foram cultivadas duas plantas de mucuna por 40 dias. As plantas apresentaram MSPA variando entre 11,27 e 14,64 g vaso<sup>-1</sup> que corresponderam respectivamente, aos tratamentos controle e ao maior nível de K+biochar. Conclui-se que o aumento das doses de KCl proporciona aumentos na MSPA e no conteúdo de K nas plantas de mucuna e a aplicação do biochar promove acréscimos nesses valores. A aplicação do biochar em 1 % v/v substitui a dose de 53,65 mg dm<sup>-3</sup> de K para a produção de MSPA e conteúdo de K na mucuna.

**Palavras Chave:** Biocarvão, potássio, adubo verde, KCl

### Introdução

A utilização de adubo verde, como a mucuna preta, já faz parte do manejo de culturas agrícolas (Ernani et al., 2001) principalmente em solos com restrições edáficas, como é o caso dos Espodosolos. No estado do Rio de Janeiro, esses solos vêm sendo cultivados com o coqueiro anão e apresentam alta lixiviação de nutrientes notadamente o K, requerendo técnicas de manejo visando o melhor aproveitamento dos fertilizantes.

Atualmente o biochar tem sido estudado com vistas em sua aplicação no solo. Sua adição melhora a fertilidade do solo pelo aumento da CTC (Madari et al., 2006) e disponibilização de nutrientes na solução, favorecendo o ambiente radicular e promovendo a absorção de nutrientes pelas plantas (van Zwieten et al., 2010). Isso ocorre tanto pela presença de nutrientes prontamente disponíveis no biochar quanto pelos seus efeitos sobre as características químicas, físicas e biológicas no solo que podem alterar a dinâmica dos fertilizantes aplicados como o KCl, além de proporcionar a maior retenção de



água (Carvalho et al., 2014). O acúmulo de nutrientes em plantas destinadas a adubação verde é importante na manutenção dos elementos no sistema solo-planta em Espodosolo podendo, ser potencializada com a aplicação do biochar.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as mudanças no conteúdo de K e na matéria seca da parte aérea (MSPA) das plantas de mucuna preta, cultivadas em Espodosolo e submetido a diferentes níveis de adubação potássica associadas à aplicação de biochar.

### Materiais e métodos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação, num delineamento experimental em blocos casualizados, em esquema fatorial 2 x 3: com e sem a aplicação de biochar x três níveis de adubação potássica, com 6 repetições. A dose do adubo foi baseada na recomendação de adubação para coqueiros (FONTES et al., 2003), sendo aplicadas 0, 50 e 100 % da dose recomendada em uma única vez no solo (0; 53,65 e 107,3 mg dm<sup>-3</sup> K) na forma de KCl.

O biochar foi produzido a partir da pirólise de cama de aviário a uma temperatura de 400 °C, sendo aplicado no solo na quantidade de 2,76 g dm<sup>-3</sup> de solo correspondendo a 1 % em volume biochar/ volume do solo. A caracterização química do biochar encontra-se na tabela 1.

Tabela 1. Caracterização química do biochar

pH	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ca	Mg	S	C	Fe	Cu	Zn	Mn
-	g kg <sup>-1</sup>						mg kg <sup>-1</sup>				
8,9	42,91	27,62	62,32	6,7	9,04	5,2	331,2	1620	636	588	588

O solo utilizado foi um Espodosolo com 96 % de areia encontrado sob um coqueiral em fase de produção. O solo foi coletado na profundidade de 20 a 40 cm, e seus atributos químicos encontram-se na tabela 2. Amostras individuais de 3,2 dm<sup>-3</sup> de solo receberam os tratamentos (biochar e KCl), foram acondicionadas em sacos plásticos homogeneizadas. Todas as amostras também receberam 116,45 mg dm<sup>-3</sup> de N (ureia) e 300 mg/dm<sup>-3</sup> de P. As amostras de solo foram umedecidas até atingir 60 % do Volume Total de Poros, e incubadas durante 20 dias.

Tabela 2. Atributos químicos do solo antes da instalação do experimento.

Profundidade	pH	C	P	K	Al	H+Al	Ca	Mg	Na	CTC efe.	SB	V
cm	-	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	-----			cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>			-----	%	
20-40	5,4	1,11	9,0	59,0	0,05	1,0	2,2	0,4	0,4	3,2	2,1	38,0

Foram confeccionados vasos com canos de PVC de diâmetro de 150 mm com dois anéis de 15 cm sobrepostos, correspondendo às profundidades 0-15, 15-30 cm. No anel superior foi acondicionado o solo com os tratamentos (previamente incubado) e na subsuperfície, o solo sem nenhum tratamento. Foi



realizado o semeio da mucuna preta que foi cultivada e irrigada por 40 dias, quando foi realizado o corte. As plantas foram secas e pesadas para determinação da matéria seca e submetidas a digestão nítrica seguida da determinação dos teores K (de acordo com Malavolta 2006). Foi calculado o conteúdo de K multiplicando-se o teor pela matéria seca produzida. Os dados foram submetidos à análise de variância e teste de média.

### Resultados e discussões

Foi verificada a interação significativa entre as doses de KCl e a aplicação de biochar tanto para o conteúdo de K quanto para a produção de matéria seca da parte aérea das plantas (MSPA).

Quando sem a aplicação do biochar, o aumento das doses de K aplicadas no solo proporcionou aumento no conteúdo e na produção de MSPA das plantas (Tabela 3), e com a aplicação do biochar, somente na maior dose de K testada.

Na média geral e em cada dose de K a aplicação do biochar proporcionou maior conteúdo de K e MSPA nas plantas (Tabela 3). As plantas cultivadas com biochar apresentaram valores médios de MSPA entre 12,75 e 14,64 g vaso<sup>-1</sup> aos 40 dias de cultivo. Estes valores são superiores aos encontrados por Ernani et al. (2001), que trabalhando com diferentes doses de calcário em Latossolo Bruno e Cambissolo Húmico, observaram valores entre 6 a 12 g vaso<sup>-1</sup>, em plantas de mucuna com mais de 60 dias de cultivo, indicando a eficiência do biochar no aumento da produção de biomassa do adubo verde mesmo nesse solo bastante arenoso.

Tabela 3. Matéria seca da parte aérea (MSPA) e conteúdo de K em duas plantas de mucuna com 40 dias, cultivadas em Espodossolo com sem biochar e associados as três doses de adubação: 0, 53,65 e 107,3 mg dm<sup>-3</sup> de K (KCl).

	Doses de K							
	0 mg dm <sup>-3</sup>		53,65 mg dm <sup>-3</sup>		107,3 mg dm <sup>-3</sup>		Média Biochar	
Conteúdo de K parte aérea (mg vaso <sup>-1</sup> )								
Sem Biochar	84,50	Cb	107,84	Bb	123,16	Ab	105,16	B
Com Biochar	118,44	Ba	110,87	Ca	139,93	Aa	123,08	A
Média Dose	101,47	C	109,35	B	131,54	A		
MSPA (g vaso <sup>-1</sup> )								
Sem Biochar	11,27	Cb	12,54	Bb	13,85	Ab	12,55	B
Com Biochar	12,75	Ba	13,33	Ba	14,64	Aa	13,57	A

\*Letras maiúsculas: diferença significativa pelo Teste de Tukey 5 % entre as doses e letras minúsculas: diferença entre os tratamentos com e sem a utilização de biochar.

Os valores médios de MSPA e conteúdo de K no nível zero de K e com adição de biochar foram próximos aos valores observados no tratamento 53,65



mg dm<sup>-3</sup> de K (dose intermediária testada) e sem a adição do biochar. O mesmo ocorreu com os valores de MSPA com a dose 53,65 mg dm<sup>-3</sup> de K com biochar e a dose 107,3 mg dm<sup>-3</sup> de K sem aplicação do biochar que apresentaram valores semelhantes. Estes resultados ocorreram devido à alta concentração de K no biochar (62,32 g Kg<sup>-1</sup>), demonstrando que boa parte deste K está na forma disponível fornecendo, assim, este nutriente para as plantas, além de outros elementos essenciais que poderiam limitar o crescimento das mesmas. Assim a aplicação do biochar pode substituir a aplicação de KCl para a mucuna, proporcionando conteúdo de K e produção de MSPA semelhante ao obtido com a adubação mineral.

### Conclusões

O aumento das doses de KCl proporciona aumentos na MSPA e no conteúdo de K nas plantas de mucuna e a aplicação do biochar promove acréscimos nesses valores.

O biochar proporciona bom crescimento e conteúdo de K nas plantas de mucuna preta, mesmo sem a adição do KCl.

O Biochar substitui a dose de 53,65 mg dm<sup>-3</sup> de K para o crescimento e nutrição de plantas de mucuna.

### Referências

- CARVALHO, M. T. M; MAIA, A H. N; MADARI, B. E; BASTIAANS, L.; VAN OORT, P. A. J.; HEINEMANN, A. B.; SILVA, M. A. S; PETTER, F. A; MARIMON JR., B. H.; MEINKE, H.: Biochar increases plant-available water in a sandy loam soil under an aerobic rice crop system, **Solid Earth**, v. 5, p.939-952, 2014.
- ERNANI, P. R. BAYER, C FONTOURA, S. M. V. Influência da calagem no rendimento de matéria seca de plantas de cobertura e adubação verde, em casa de vegetação. **R Bras Ci Solo**, v. 25, p.897-904, 2001.
- FONTES, H. R.; RIBEIRO, F. E.; FERNANDES, M. F.; Coco, Produção, Aspectos Técnicos; Embrapa Tabuleiros Costeiros, Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 106p., 2003.
- MADARI, B. E; CUNHA, T. J. F. NOVOTNY, E. H; MILORI, D. M. B. P; MARTINETO, L; BENITES, V. M; COELHO, M. R; SANTOS, G. A. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W., ed. As Terras Pretas de Índio na Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas. Manaus: Embrapa, p. 172-188, 2009.
- VAN ZWIETEN, L; KIMBER, S; MORRIS, S; CHAN, Y.K; DOWNIE, A; JOSEPH, S; COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant Soil**, v. 327, p.235-246, 2010.



## Determinação da área superficial específica de carvões por ressonância magnética nuclear em baixo campo (relaxometria)

**Etelvino Henrique Novotny<sup>1</sup>, Catarina Mendes Rebello<sup>2</sup>, Juliana S. Sette de Oliveira<sup>3</sup>, Dalila Araújo Lopes<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup> Pesquisador; Embrapa Solos; Rio de Janeiro, RJ; etelvino.novotny@embrapa.br; <sup>(2)</sup> Estudante; UniRio; Rio de Janeiro, RJ; catarina\_khoury@hotmail.com; <sup>(3)</sup> Estudante; PUC-Rio; Rio de Janeiro, RJ; juliana.sette@yahoo.com.br;

<sup>(4)</sup> Estudante; UFRRJ; Rio de Janeiro, RJ; dalilaraujo09@hotmail.com

### Resumo

A área superficial específica (ASE) de material carbonizado, tal como carvões e biocarvões, é um importante parâmetro relacionado com diversos processos ambientais, tais como adsorção, retenção de água e atividade microbiana. Sua determinação é morosa, onerosa e um desafio metodológico. Diante disso propõem-se a determinação da área superficial específica de carvões utilizando a ressonância magnética nuclear em baixo campo (relaxometria) e regressão multivariada por mínimos quadrados mínimos parciais. Obteve-se um excelente modelo preditivo, sendo possível determinar de forma exata e precisa a ASE em questão de minutos (máximo 5 min).

**Palavras Chave:** Biocarvão, C pirogênico, Relaxometria, porosidade, área superficial específica, PLS.

### Introdução

A ASE e o volume dos poros de materiais carbonizados são propriedades críticas em muitos processos ambientais, incluindo a adsorção de compostos orgânicos; catálise; capacidade de retenção de água; atividade microbiana etc (Brewer et al., 2014; Sigmund et al., 2017) e seu conhecimento é fundamental para compreender e prever alguns dos efeitos da adição de biocarvão (carvão para uso agrícola) aos solos. Tanto que se recomenda a determinação da ASE pelo método Brunauer, Emmett, Teller (BET) pelo *European Biochar Certificate* (EBC, 2015) e pelas diretrizes analíticas da *International Biochar Initiative* (IBI, 2015). Porém, a caracterização precisa da estrutura porosa e da distribuição dos tamanhos dos poros em biocarvão é um grande desafio por que: essas propriedades variam em pelo menos cinco ordens de magnitude, de sub-nanométricos a poros de dezenas de micrometros; e não existe uma técnica única capaz de medir o volume dos poros precisamente em todo esse intervalo, e, como resultado, a caracterização efetiva da porosidade de biocarvão tem sido infrutífera e apresenta sérias dificuldades experimentais (Brewer et al., 2014).

Além disso, os métodos disponíveis são morosos e de alto custo e a degasificação, necessária para alguns desses métodos (e.g. BET), requer o aquecimento da amostra, que pode resultar na volatilização de compostos orgânicos, e assim alterar a porosidade do material (Sigmund et al., 2017). Devido à importância desses parâmetros, as dificuldades experimentais e o longo tempo e elevado custo envolvidos nessas determinações, urge o



desenvolvimento de metodologias alternativas para sua determinação. Nesse sentido, a relaxometria por RMN de prótons ( $^1\text{H}$ ) é uma ferramenta com grande potencial, visto que tem sido usado há décadas na prospecção de petróleo (Dunn et al., 2002); na predição de propriedades físico-químicas de fluidos complexos (Prestes et al., 2007; Ramos et al., 2009); e na avaliação de fluidos saturantes em meios porosos (Jaeger et al., 2009), modelo em que o biocarvão se enquadra perfeitamente.

### **Materiais e métodos**

Utilizou-se vinte e uma amostras de carvão, sendo cinco delas de ossos suínos, cujas ASEs foram determinadas pelo método BET - Brunauer, Emmett, Teller (adsorção multimolecular de  $\text{CO}_2$ ). Essas amostras foram saturadas com água ( $\sim 15$  h) e centrifugadas até o equilíbrio (2 h de centrifugação) em tubos específicos com filtro (Spin Filter). Utilizou-se doze velocidades angulares resultando em tensões médias de 7; 10; 14; 20; 28; 40; 55; 91; 142; 195; 219; 271 kPa. O tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ) dos  $^1\text{H}$  da água foi determinado a  $45^\circ\text{C}$  em um espectrômetro SpecFit (Fine Instrument Technology) de 0,3 T (15 MHz para o  $^1\text{H}$ ) usando uma sonda de 50 mm. As medidas de  $T_2$  foram realizadas utilizando a sequência de pulsos CPMG com seis tempos entre ecos ( $\tau_e = 194; 386; 770; 1538; 3074$  e  $6146 \mu\text{s}$ ), 5100 ecos e tempo de espera de reciclagem de 10 s. O tempo total de cada experimento variou de 40 s (4 transientes,  $\tau_e = 194 \mu\text{s}$ ; em baixas tensões) a 28 min (40 transientes,  $\tau_e = 6146 \mu\text{s}$ ; nas maiores tensões). Com as doze tensões e seis tempos entre ecos realizou-se 72 experimentos para cada amostra.

Para os modelos preditivos da ASE foi utilizado o método de regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) com validação cruzada completa. Visando modelos parcimoniosos (com apenas uma variável latente), efetuou-se o pré-processamento dos decaimentos (ecos pares) utilizando a técnica de correção ortogonal do sinal (OSC) utilizando também apenas uma componente. Calculou-se as figuras de mérito de calibração multivariada para a seleção das melhores condições experimentais (velocidade angular e tempo entre ecos), quando os modelos eram estatisticamente equivalentes selecionou-se as condições experimentais mais convenientes, ou seja, menor velocidade radial, visando a longevidade da centrífuga e maior conteúdo de água retida nas amostras, resultando em sinal mais intenso e por conseguinte necessitando menor número de transientes.

### **Resultados e discussões**

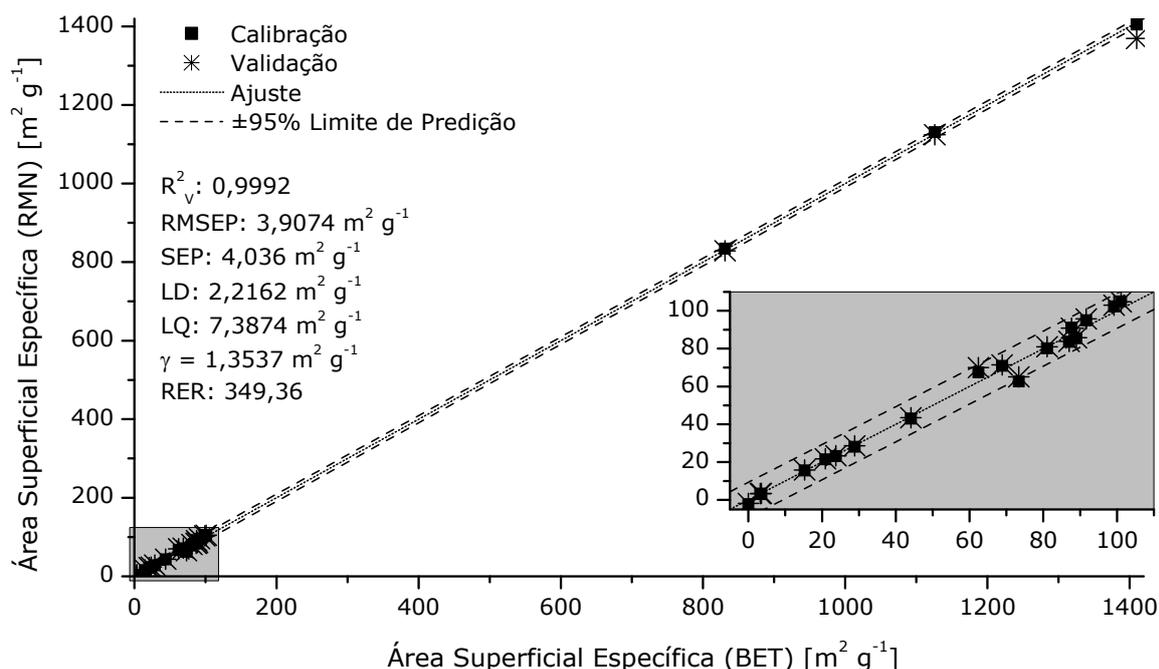
A maioria dos carvões apresentou ASE entre 0 e  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Figura 1), sendo que três amostras tiveram valores entre  $800$  e  $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . De todas as combinações possíveis, a que resultou em melhores modelos e maior conveniência experimental (menor velocidade radial) foi a tensão de 28 kPa



(2000 RPM; força centrífuga relativa de 635 g) com  $\tau_e = 194 \mu\text{s}$ . Nessas condições o tempo total dos experimentos variou de 40 s a 5 min, com média geral ( $n = 21$ ) de 2 min e 15 s. Mesmo com o tempo de preparo das amostras, com a centrifugação de 2 h, o tempo total de análise é drasticamente reduzido.

Obteve-se um excelente modelo preditivo, exato (baixo RMSEP); preciso (baixo SEP); com excelente sensibilidade analítica ( $\gamma$ ), possibilitando distinguir amostras com ASE muito próximas; e com limites de detecção e quantificação muito inferiores aos valores corriqueiros para biocarvões. E o RER (amplitude de variação dos dados de referência) é 20 vezes superior ao desejável ( $\text{RER} \geq 15$ ) para quantificação (Liu et al., 2010).

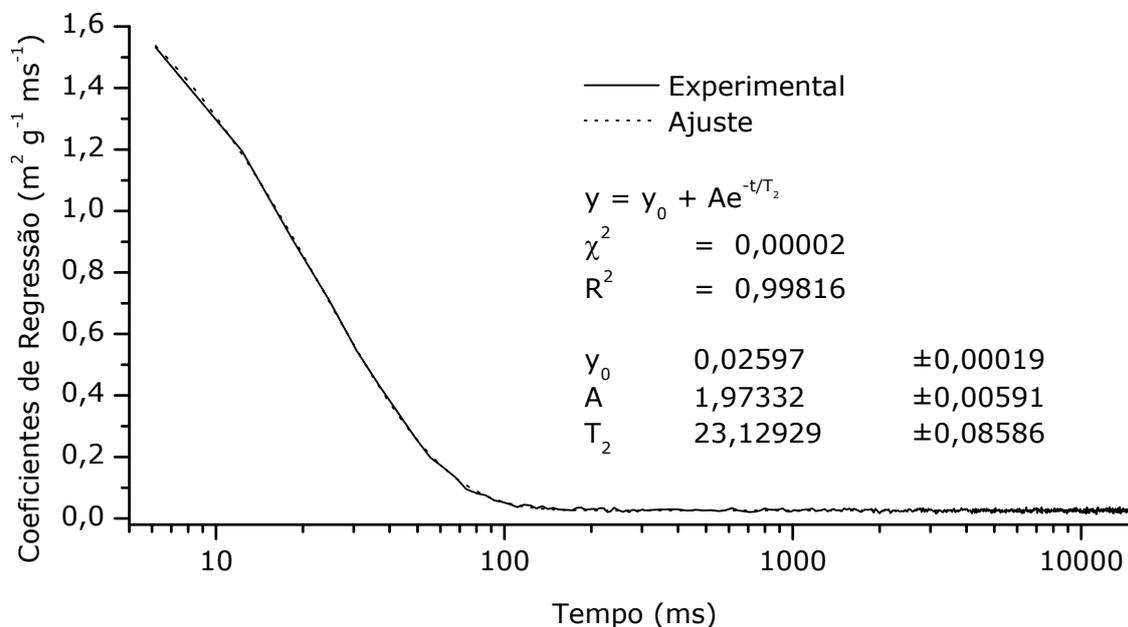
**Figura 1.** Modelo de regressão PLS com os dados de referência e preditos.  $R^2_v$ : coeficiente de determinação do conjunto de validação; RMSEP: Raiz Quadrada do Erro Quadrático Médio de Previsão; SEP: Erro padrão de previsão; LD: Limite de Detecção; LQ: Limite de Quantificação; RER: amplitude de variação dos dados de referência. Em cinza, detalhe ampliado próximo a origem.



Os coeficientes de regressão obtidos foram satisfatoriamente ajustados por um decaimento exponencial simples, com  $T_2$  de 23 ms (Figura 2), isso indica que são as moléculas de água com esse tempo de relaxação transversal que se correlacionam com a ASE. Por essa relaxação eficiente pode-se inferir que são moléculas de água em forte interação com a superfície do carvão ou em microporos. Visto que é a quantidade dessa água que se correlaciona com a ASE, é possível que se trate da monocamada de água em contato com a superfície do carvão, hipótese a ser verificada.



**Figura 2.** Coeficientes de regressão do modelo preditivo PLS e seu ajuste mono-exponencial.



### Conclusões

É possível estimar, exata e precisamente, a área superficial específica de carvões utilizando dados de relaxometria obtidos em medidas de no máximo 5 min.

### Agradecimentos

À Fine Instrument Technology pelo apoio e colaboração técnica; à Prof<sup>a</sup>. Maria Lucia Bianchi e Dr. Jose Alexander Rodríguez por fornecer as amostras de carvão e análises de área superficial específica (BET); JSST é grata à Embrapa pela concessão da bolsa IC; e EHN, CMR e DAL ao CNPq pelas bolsas Produtividade em Pesquisa, PIBIC e Mestrado, respectivamente.

### Referências

- SIGMUND, G., et al. **Sci Total Environ.** v. 580, p. 770-775, 2017.
- BREWER, C. E., et al. **Biomass Bioenergy.** v. 66, p. 176-185, 2014.
- EBC - European biochar certificate - guidelines for a sustainable production of biochar. 2015.
- IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. 2015.
- DUNN, K.-J. et al. Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Applications, Amsterdam: Pergamon, 2002.
- JAEGER, F. et al. **Eur J Soil Sci.** v. 60, p. 1052-1064, 2009.
- PRESTES, R. A. et al. **Analytica Chimica Acta.** v. 596, p. 325-329, 2007.
- RAMOS, P. F. O. et al. **Chemometr Intell Lab.** v. 99, p. 121-126, 2009.
- LIU, L. et al. **Carbohydr Polym.** v.81, p.820-829, 2010.



## Efeito da adição de carvão hidrotérmico em Latossolo na liberação de ortofosfato, nitrato e sulfato comparado com a Terra Preta de Índio

**Ariane Maziero Santana<sup>1</sup>; Marcia C. Bisinoti<sup>2</sup>; Camila A. Melo<sup>3</sup>; Odair P. Ferreira<sup>4</sup>; Altair B. Moreira<sup>5</sup>.**

<sup>(1)</sup>Doutoranda em Química. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP; São José do Rio Preto-SP. arianemaziero@gmail.com; <sup>(2)</sup>Professora; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP; São José do Rio Preto-SP. mbisinoti@hotmail.com; <sup>(3)</sup>Pesquisadora; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP; São José do Rio Preto-SP. camila.sjrp@gmail.com; <sup>(4)</sup>Professor; Universidade Federal do Ceará- UFC; Fortaleza-Ceará; opferreira@gmail.com; <sup>(5)</sup>Professor; Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"- UNESP; São José do Rio Preto-SP. altair@ibilce.unesp.br

### Resumo

O carvão hidrotérmico (CH) é um produto sólido rico em carbono e nutrientes e pode ser obtido a partir da carbonização hidrotérmica (CHT) dos subprodutos da indústria sucroenergética. Neste trabalho, foi avaliado o efeito do CH quando adicionado na proporção de 5% em latossolo e areia comparando com a Terra Preta de Índio (TPI), na liberação de ortofosfato, nitrato e sulfato em experimentos de coluna. Para ortofosfato, na coluna de areia foi observada a maior liberação entre o 2° e 4° dia de coleta de lixiviado (4,21 e 3,63  $\mu\text{g g}^{-1}$  solo). Para nitrato, nas colunas de areia (controle), maior concentração foi observada no 1° dia de coleta (9,58  $\mu\text{g g}^{-1}$  solo). Para sulfato, na coluna de areia, foi liberada entre o 1° e 2° dia 263,43 e 156,31  $\mu\text{g g}^{-1}$  solo. Em latossolo, a maior liberação de sulfato ocorreu entre o 2° até o 6° (5,71 a 7,80  $\mu\text{g g}^{-1}$  solo).

**Palavras Chave:** carvão hidrotérmico, carbonização hidrotérmica, solo, lixiviação, Terra Preta de Índio.

### Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de etanol proveniente das indústrias sucroenergéticas, tendo como principal matéria prima a cana-de-açúcar. A ampliação das atividades dessas indústrias tem ocasionado o aumento da geração de subprodutos, sendo os principais deles a vinhaça, um líquido muito rico em matéria orgânica, baixo pH, e grandes quantidades de macro e micronutrientes. Já o bagaço de cana-de-açúcar, um sólido constituído de material fibroso (celulose, hemicelulose e lignina), tem sido muito utilizado para a co-geração de energia, e em menor escala na produção de etanol de segunda geração. O uso de fertilizante é uma prática aplicada há muitos anos para aumentar e sustentar a produção agrícola. Considerando a grande quantidade de subprodutos gerados pelas indústrias, a busca por novas alternativas que possam agregar valor comercial é crescente e tem mostrado aspectos positivos diante do próprio ciclo produtivo da cultura. Neste contexto, a produção de carvão hidrotérmico (CH) obtido a partir da carbonização hidrotérmica (CHT) do bagaço de cana-de-açúcar com vinhaça parece ser bastante promissor para uso agrícola, uma vez que o material é rico em matéria



orgânica e apresenta elevada concentração de nutrientes (Melo et al., 2017). Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do CH obtido da CHT quando adicionado na proporção de 5% em latossolo e areia na liberação de ortofosfato, nitrato e sulfato comparados com a TPI em experimentos de liberação de coluna de solo.

### Materiais e métodos

As amostras de solos foram coletadas na camada de 0-20 cm de acordo com Silva (2009) sendo o Latossolo coletado na região de Maringá-PR (23°23'16.63S e 51° 59' 29,37O), e a Terra Preta de Índio (TPI) em uma área de vegetação nativa, localizada no município de Maués-AM, com autorização de coleta SISBio n° 50042-2, (04°04'51.9"S e 058°24'50.7"O). O pH do solo foi determinado pelo método 9045D (USEPA, 2004); densidade do solo pelo método EMBRAPA (1997). Teor de água, cinzas e matéria orgânica de acordo com o método D2974-14 (ASTM, 2014). Análises de CHNS do solo e do CH foram realizadas por um analisador elementar da Fisons, modelo EA 1108 CHNS. Para determinação de sulfato-4500-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E, ortofosfato-4500-P E, segundo APHA (2005), nitrato descrito por (Rump & Krist,1992). O CH foi obtido da mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar conforme descrito por Melo et al. (2017). Para os experimentos de liberação foram utilizadas colunas em material de acrílico com 33 cm de altura e 3,4 cm de diâmetro, preenchidas e compactadas com solo até 20 cm de altura, a fim de atingir a densidade de campo, foram montadas coluna controle e colunas com adição 5% de CH (m/m) com areia e latossolo, e dosado volume de 115 mL de água destilada para cada dia/coluna de solo. Abaixo de cada coluna foram coletados os lixiviados nos dias 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30.

### Resultados e discussão

Na tabela 1 estão apresentados os resultados de análises para solos e CH utilizados nos experimentos de liberação.

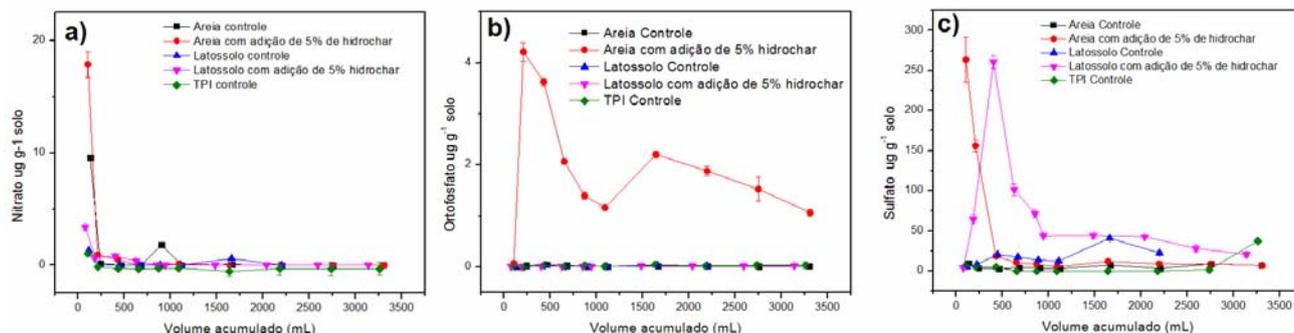
**Tabela 1:** Densidade do solo, pH, matéria orgânica, cinzas e composição elementar determinados em areia, Latossolo, Terra Preta de Índio (TPI) e Carvão Hidrotérmico (CH).

Solo	Areia	Latossolo	TPI	CH
Densidade(g cm <sup>-1</sup> )	1,47	1,35	1,63	-
pH	5,84±0,06	4,32±0,02	5,72±0,02	3,39±0,02
Matéria Orgânica(%)	0,40	8,51	6,37	74,02
Cinzas(%)	99,60	91,49	93,63	25,98
Razão C/N	0,17	3,62	3,64	19,15
Razão O/C	0,00	4,03	0,87	0,10



As Figuras 1a, 1b e 1c mostram o comportamento da liberação de ortofosfato, nitrato e sulfato em colunas de areia e latossolo quando comparado com a TPI em função do volume acumulado em 30 dias.

**Figura 1:** Concentrações a) nitrato, b) ortofosfato, c) sulfato nos lixiviados das colunas de solo.



Para lixiviação de nitrato (Figura 1a), a coluna de areia apresentou maior liberação ( $17,86 \pm 1,15 \mu\text{g g}^{-1}$  solo) até o volume acumulado de 250 mL, quando comparado com a coluna de areia (controle) ( $9,58 \pm 0,13 \mu\text{g g}^{-1}$ ). A lixiviação de nitrato é influenciada pelas cargas elétricas do solo, por isso se o solo apresentar muita carga positiva a lixiviação é dificultada e possivelmente ocorrerá a adsorção do mesmo no solo e indisponibilizá-lo para as plantas (Alcântara & Carmargo, 2005). Já para a coluna contendo areia, possivelmente a maior liberação se deve ao baixo teor de matéria orgânica como mostrado na tabela 1. O comportamento na liberação de ortofosfato (Figura 1b) foi semelhante ao observado para o nitrato, pois a coluna de areia apresentou maior liberação entre o 2° e 4° dia de coleta de lixiviado ( $4,21$  e  $3,63 \mu\text{g g}^{-1}$  solo) e permaneceu superior durante os 30 dias, ficando evidente que o ortofosfato no lixiviado é proveniente da adição do CH. E nas colunas de latossolo e TPI apresentaram concentrações menores ou iguais ao limite de detecção ( $\text{LD} = 0,007 \text{ mg L}^{-1}$ ), onde possivelmente o ortofosfato fica retido no solo, devido ao alto teor de argila e de óxidos ou hidróxidos de Ferro e Alumínio, os quais são responsáveis pela alta reatividade e afinidade das superfícies dos minerais de argila pelo fósforo (Lopes, 1998). A liberação de sulfato (Figura 1c) também apresentou comportamento semelhante à liberação de nitrato para a maior parte das colunas. Entretanto, a coluna de areia resultou em maior concentração no primeiro dia ( $263,43 \mu\text{g g}^{-1}$  solo); para latossolo, a maior liberação ocorreu entre 2° e 6° dia ( $260,58$  e  $101,51 \mu\text{g g}^{-1}$  solo), diminuindo a liberação com o decorrer do volume acumulado.



## Conclusões

A adição do CH no solo contribui para reduzir a liberação de ortofosfato e nitrato quando comparado à areia, no qual ocorre maior liberação. Para o sulfato, a maior liberação ocorre nos primeiros dias.

## Agradecimentos

À Capes, pela bolsa de estudo. Auxílio FAPESP (2014/22400-3 e 2015/22954-1), FAPERP (097/2017 e 099/2017).

## Referências

- ASTM. Method D2974-14. Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils, 2014.
- APHA-G.A.E.; R.E.W. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed., Washington: APHA, WEF, AWWA, 2005.
- ALCÂNTARA, M.A.K.; CAMARGO, O.A. Adsorção de nitrato em solos com cargas variáveis. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v 40, n. 4, p. 369-376, 2005.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo, 2º ed. rev. atual. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997. 212p.
- LOPES, A.S. Manual internacional de fertilidade do solo. 2 ed, Piracicaba: POTAFOS, 1998, 177p.
- MELO, C.A.; JUNIOR, F.H.S.; BISINOTI, M.C; MOREIRA, A.B.; FERREIRA, O.P. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: An evaluation of nutrient contents and structural properties. **Waste Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1-13, 2017.
- RUMP, H.H.; KRIST, H. Laboratory manual of the examination of water, wastewater and soil. 2ª Edição, Ed. VCH, 1992.
- SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2.ed. Brasília: Embrapa, 2009. 627p.
- USEPA. Method 9045D-1 SOIL AND WASTE pH. Revision 4, 2004.



## Aplicação de biocarvão e fungos micorrízicos na fitorremediação de rejeito multicontaminado e atividade da microbiota do solo

**Lindiamara Sertoli<sup>(1)</sup>; Bruna Karla Cerdeira Antunes dos Santos<sup>(1)</sup>; Matheus Aparecido Pereira Cipriano<sup>(2)</sup>; Cleide Aparecida de Abreu<sup>(3)</sup>, Adriana Parada Dias da Silveira<sup>(3)</sup>**

<sup>(1)</sup>Mestranda, Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, São Paulo, lindiamara.sertoli@gmail.com; <sup>(2)</sup>Pós Doutorando, Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, São Paulo, mhcipriano@gmail.com ; <sup>(3)</sup>Pesquisadora, Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, São Paulo, apdsilveira@gmail.com.

### Resumo

Os metais pesados podem ocorrer no solo de forma natural ou devido às atividades antrópicas, principalmente àquelas associadas à mineração. Em função da alta toxicidade e permanência na cadeia trófica, é importante conhecer o comportamento destes elementos em solos contaminados e sua interação com a microbiota. Adição conjunta de biocarvão e fungo micorrízico arbuscular (FMA) em um solo a ser fitorremediado pode significar uma melhora significativa na sua qualidade e na capacidade remediadora da planta. O objetivo foi avaliar o efeito da aplicação de biocarvão (BC) e de FMA no crescimento e absorção de Cd, Pb e Zn em feijão de porco e pinhão manso, cultivados em rejeito de mineração multicontaminado, e na atividade e biomassa microbianas do solo. Para isso, as plantas foram cultivadas no rejeito, na presença ou ausência de BC de palha de cana-de-açúcar e do FMA *G. etunicatum*. A adição do BC aumentou a respiração do solo, o C da biomassa microbiana e as atividades da fosfatase e desidrogenase, bem como a produção de biomassa vegetal (parte aérea e raiz) e a colonização micorrízica, em ambas as plantas. Também diminuiu o potencial de extração das plantas, principalmente do feijão de porco, que acumularam menos metais em seus tecidos. A retenção dos metais no solo e a conseqüente diminuição da sua disponibilidade beneficiaram as plantas e a microbiota do solo.

**Palavras chave:** feijão de porco, pinhão manso, atividade microbiana, micorriza arbuscular, metais pesados.

### Introdução

Metais pesados (MPs) são elementos tóxicos em baixas concentrações e têm sua toxicidade aumentada proporcionalmente ao seu acúmulo. A contaminação do solo por metais pesados pode gerar danos significativos para o ecossistema como a diminuição da produtividade ou inutilização da área, empobrecimento do sistema, provocando alterações nas comunidades vegetais e de microrganismos (CHEN et al., 2013).

Geralmente, as técnicas usadas para recuperação de áreas contaminadas com MPs são limitadas pela baixa eficiência ou pelo seu alto custo (SANTOS, 2014). Entre algumas das alternativas *in situ* e viáveis está a fitorremediação,



que já é aplicada com sucesso em várias situações e têm sido alvo de pesquisas há anos. Já o uso de biocarvão é uma técnica mais recente mas que também se mostrou com grande potencial. A presença de elevadas áreas de superfície e sua capacidade de troca iônica permitem a retenção de água e a adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, reduzindo a mobilidade dos poluentes em solos contaminados e aumentando a atividade microbiana (Beesley et al., 2011; Tong et al., 2014), melhorando os atributos químicos, físicos e biológicos do solo.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de biocarvão e fungo micorrízico na fitorremediação de rejeito de mineração multicontaminado por metais pesados, empregando o cultivo de feijão-de-porco e pinhão manso.

### Material e métodos

O rejeito de área de mineração foi coletado no município de Vazante (MG), na camada de 0-20 cm. Além do Zn, também apresentava Cd e Pb. O teor de metais da amostra foi analisado (EPA 3051) e a determinação, realizada em ICP-OES, mostrou que havia Zn – 149, Cd – 1,2 e Pb – 556 mg kg<sup>-1</sup>.

O biocarvão foi produzido a partir da pirólise lenta de palha de cana-de-açúcar a 700°C. Após resfriamento, o material foi homogeneizado, moído e peneirado (< 0,5 mm) para caracterização.

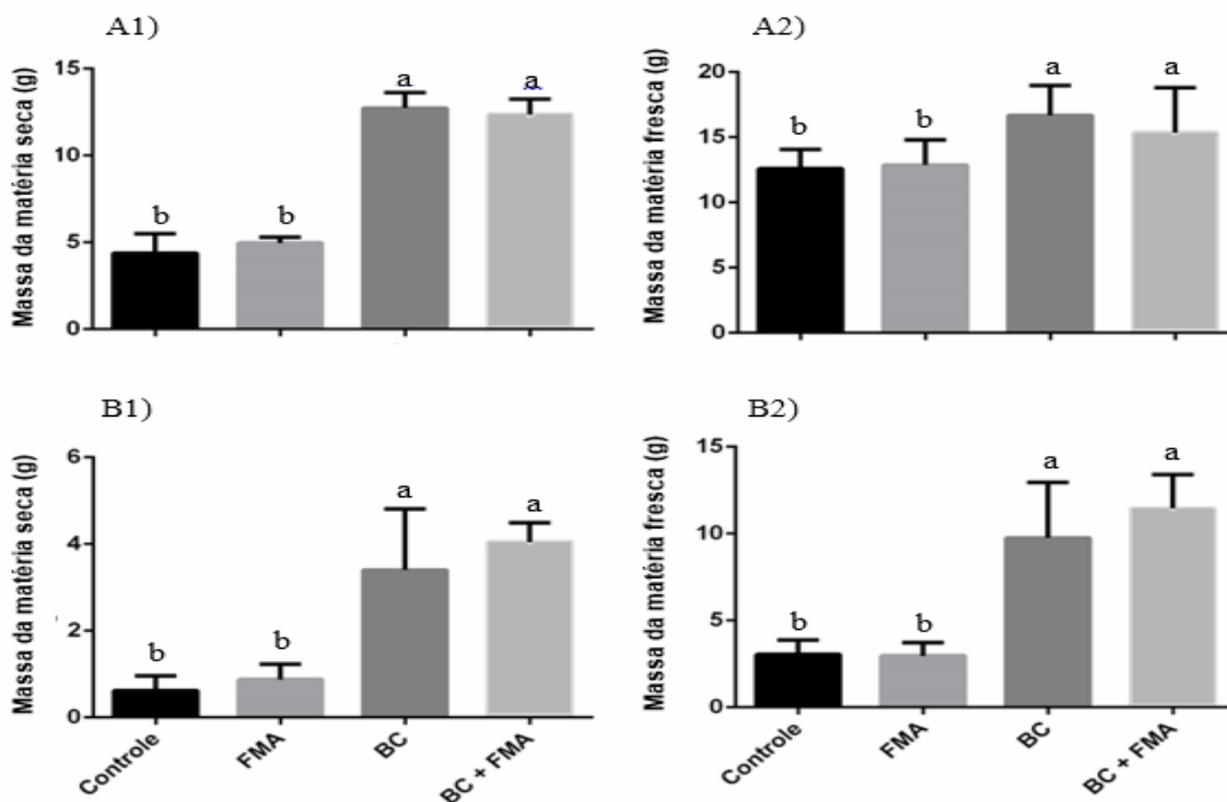
Os experimentos foram realizados em casa de vegetação, com delineamento experimental inteiramente ao acaso, em esquema fatorial 2 x 2, com seis repetições, empregando feijão-de-porco e pinhão manso, com os seguintes tratamentos: (1) sem (somente FMA nativos) e com a inoculação de *Glomus etunicatum* (FMA nativos + GE) e (2) com e sem adição de 5% de biocarvão adicionado ao rejeito multicontaminado. Para o feijão-de-porco foram mantidas três plantas por vaso, que foram colhidas após 50 dias de cultivo. Já o pinhão manso foi cultivado durante 90 dias, sendo mantida apenas uma planta por vaso. As plantas foram irrigadas com água destilada para manter a umidade próxima a 60% da capacidade de retenção de água do solo. Foram determinados: crescimento das plantas (matéria seca da parte aérea e da raiz), teor de MP e a colonização micorrízica. No solo determinou-se: carbono da biomassa microbiana (CBM), respiração basal e atividade de enzimas. Os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5%.

### Resultados e discussão

Com a adição de biocarvão houve maior produção de biomassa tanto da raiz quanto da parte aérea das plantas (Figura 1), em ambas as plantas e maior colonização micorrízica (FMA nativos e FMA nativos + GE) principalmente no pinhão manso.



**Figura 1** – Massa da matéria seca da parte aérea, em  $g^{-1}$  (1) e matéria fresca da raiz, em  $g^{-1}$  (2) de feijão-de-porco (A) e pinhão manso (B), cultivados em rejeito da área de mineração. Controle: sem adição de BC e FMA; FMA: inoculação de GE; BC: somente adição de BC; BC + FMA: adição de BC e GE. Letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



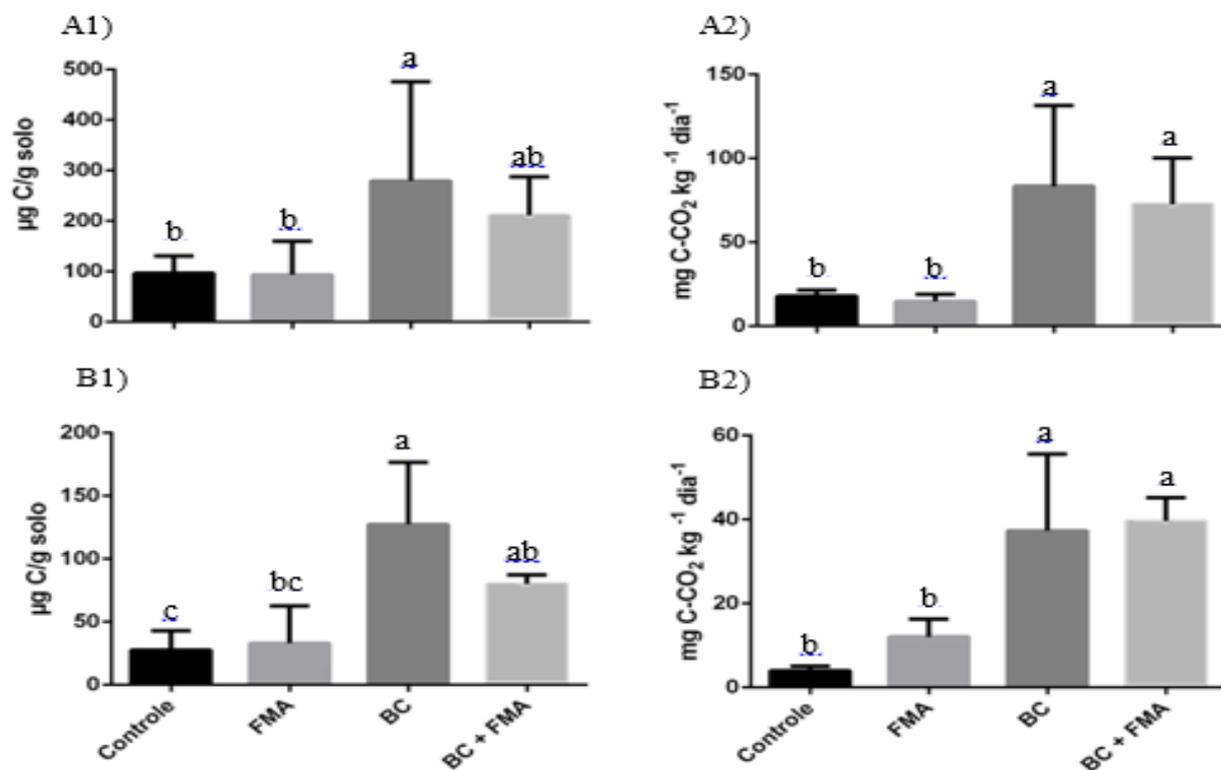
A adição de biocarvão causou menor acúmulo de Zn, Cd e Pb nas plantas de feijão de porco e de Cd e Pb, no pinhão manso. Ou seja, ao desempenhar o papel de mitigador da toxicidade no rejeito multicontaminado, o biocarvão diminuiu o potencial extrator de ambas as plantas, pois, ao reter os metais no solo, impediu que fossem absorvidos. A inoculação de GE não influenciou o teor e acúmulo desses MP na planta.

Na figura 2 encontram-se os valores de CBM e respiração basal do solo rizosférico de ambas as plantas. Observou-se que tanto a biomassa microbiana quanto a respiração basal aumentaram significativamente quando o biocarvão foi adicionado ao solo.

Na rizosfera do feijão de porco, a atividade da fosfatase alcalina aumentou significativamente com a adição do biocarvão ao solo. Os efeitos do BC nas atividades enzimáticas em solos são altamente variáveis e estão associados a reações que ocorrem entre o biocarvão e o substrato estudado.



**Figura 2** – Carbono da biomassa microbiana (1) e respiração basal (2) no solo rizosférico do feijão-de-porco (A) e pinhão manso (B) cultivados em rejeito de mineração. Controle: sem adição de BC e GE; FMA: inoculação de GE; BC: adição de BC; BC + FMA: adição de BC e GE. Letras iguais não diferem entre si pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).



## Conclusões

Adição do biocarvão foi o principal fator responsável pelo melhor desenvolvimento das plantas e maior atividade da microbiota edáfica, não tendo ocorrido efeito da interação biocarvão-fungo micorrízico inoculado. Portanto, a retenção dos metais no solo e a consequente diminuição da sua disponibilidade beneficiaram as plantas e a microbiota do rejeito multicontaminado.

## Referências

- BEESLEY, L. et al. **Environmental Pollution**, v.159, p. 3269-3282, 2011.  
 CHEN, J. et al. **Applied Soil Ecology**, v. 71, p. 33-44, 2013.  
 SANTOS, L. D. Remoção de íons de  $\text{Zn}^{2+}$  por adsorção em carvão ativado em batelada e processo contínuo. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014. 87fls. (Dissertação)  
 TONG, H. et al. **Soil Biol Biochem**, v.70, p. 142–150, 2014.



## Biochar de bambus nativos: *Merostachys skvortzovii* e *Chusquea aff. meyeriana*

Guilherme Francisco Silvestre<sup>1</sup>, Claudia Maria B Freitas Maia<sup>2</sup>, Marcela Guiotoku<sup>3</sup>.

<sup>(1)</sup> Estudante de Agronomia, UFPR, Curitiba - PR, gui.silvestre@live.com; <sup>(2)</sup> Eng<sup>a</sup> Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo - PR, claudia.maia@embrapa.br; <sup>(3)</sup> Bacharel em Química, Analista, Embrapa Florestas, Colombo - PR, marcela.guiotoku@embrapa.br

### Resumo

O Brasil destaca-se pela grande diversidade de espécies de bambus nativos, porém esta gramínea de alto potencial ainda é pouco explorada no país. Este trabalho objetivou comparar os indivíduos jovens e adultos das espécies *Merostachys skvortzovii* e *Chusquea aff. meyeriana*, nas suas formas *in natura* e de *biochar*, coletadas no município de Caçador-SC. Dentre as diferenças observadas, destacam-se a tendência de colmos jovens apresentarem maiores valores para superfície específica, o que pode ser atribuído à maior porosidade em decorrência da sua morfologia menos densa em relação ao material adulto.

**Palavras Chave:** bambus, biocarvão, caracterização, carvão.

### Introdução

Considerado um excelente substituto para madeira, o bambu é utilizado para produção de polpa, papel, tábua e também carvão vegetal (FAO, 2005), além de apresentar benefícios ambientais na recuperação de áreas degradadas, ciclagem de nutrientes, sequestro de carbono (C) e mitigação e adaptação às mudanças climáticas (Inbar, 2014). O Brasil tem a maior diversidade de bambus no ocidente e os gêneros de maior ocorrência são *Merostachys* com 53 espécies (23%), seguido por *Chusquea* com 40 espécies (17%) (Filgueira & Gonçalves, 2004).

Por ser uma fração recalcitrante no solo, o C pirogênico contido no biocarvão torna-se uma estratégia eficiente para o aumento e manutenção da matéria orgânica do solo. Biocarvão, ou biochar, é um material rico em C aromáticos, de alta estabilidade. Sua produção, em geral, ocorre sob temperaturas entre 300 a 500 °C, em atmosfera pobre em O<sub>2</sub> (Mangrich et al., 2011). Este trabalho comparou as características físico-químicas dos bambus nativos *M. skvortzovii* e *C. aff. meyeriana*, *in natura* e de seus respectivos biocarvões.

### Materiais e métodos

Amostras de bambus jovens e adultos de *M. skvortzovii* (taquara lixa) e *C. aff. meyeriana* (Caratuva) foram coletadas na Reserva Florestal EMBRAPA/EPAGRI, em Caçador/SC. O material *in natura* foi moído a 2 mm e seco a 110 °C por 24 h. As amostras foram analisadas, em triplicata, quanto aos teores de cinzas, lignina e extrativos (ABNT NBR 13999, 7989/03 e 14853/02). A pirólise foi feita em mufla adaptada com taxa de aquecimento de



10 °C/min, por 2 h e temperatura final de 500 °C. Os biocarvões foram analisados quanto aos teores de cinzas, material volátil e carbono fixo (ABNT NBR 8112/86). A termogravimetria de todas as amostras foi feita em analisador DTG-60H (Shimadzu), sob fluxo de N<sub>2</sub> (50 ml/min), da temperatura ambiente até 900 °C. O pH foi medido segundo o método DIN ISO 10390. A análise elementar foi realizada no analisador PE2400 CHNS/O (Perkin Elmer). A área de superfície específica (ASE) foi determinada por aparelho NOVA 1200e (Quantachrome).

### Resultados e discussões

*M. skvortzovii* apresentou maior teor de lignina do que *C. a. meyeriana*, tanto nas amostras jovens como adultas, o que refletiu nos maiores teores de C fixo nos biocarvões (Tabela 1). Os teores de lignina em *M. skvortzovii* (25,3% e 24,6%) foram próximos ao valor de *Dendrocalamus giganteus* (26,25%), encontrado por Mena (2014). O material *in natura* de *C. a. meyeriana* apresentou maior teor de cinzas (jovem 4,2% e adulto 3,6%) do que *M. skvortzovii* (2,1% e 3,3%, respectivamente). Houve aumento de 82% de material extrativo da forma jovem para adulta em *M. skvortzovii* e de 18% para *C. aff. meyeriana*. Zhan et al. (2015) constatou as mesmas tendências para *D. hamiltonii*. Na análise de cinzas dos biocarvões, *M. skvortzovii* adulto teve o maior valor (13,0%), enquanto que *C. a. meyeriana* apresentou 11,4% (Tabela 1). *C. aff. meyeriana* apresentou os maiores valores de material volátil (17,9% e 18,4%), enquanto que *M. skvortzovii* variou entre 15,9% e 13,2%, respectivamente para jovem e adulto.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de amostras *in natura* e biochars de *M. skvortzovii* e *C. a. meyeriana*, jovens (j) e adultos (a).

Espécie/idade	<i>In natura</i>			<i>Biochar</i>		
	Extrat <sup>1</sup>	Lignina	Cinzas	Voláteis	C fixo	Cinzas
<i>M. skvortzovii</i> /j	1,3 (±0,4)	25,3 (±1,4)	2,1 (±0,0)	5,9 (±0,3)	75,4 (±0,2)	8,7 (±0,3)
<i>M. skvortzovii</i> /a	2,3 (±0,5)	24,6 (±1,4)	3,3 (±0,0)	3,2 (±0,3)	73,8 (±0,2)	13,0 (±0,2)
<i>C.a. meyeriana</i> /j	2,0 (±0,3)	22,2 (±1,5)	4,2 (±0,1)	7,9 (±0,4)	70,6 (±0,1)	11,5 (±0,5)
<i>C.a. meyeriana</i> /a	2,3 (±0,4)	19,9 (±0,4)	3,6 (±0,0)	8,4 (±0,5)	70,2 (±0,5)	11,4 (±0,2)

Extrat<sup>1</sup>: Extrativos; Os valores entre parêntesis representam o desvio padrão das triplicatas

As ASE nos biocarvões de colmos de *M. skvortzovii* jovem e adulto foram de 766,55 e 195,26 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Já *C. a. meyeriana* apresentou ASE de 316,87 m<sup>2</sup>/g para a amostra jovem e 173,83 m<sup>2</sup>/g para o adulto. Observa-se uma diferença notável para esse parâmetro entre os indivíduos jovens e adultos para as duas espécies. *M. skvortzovii* possui colmo oco e *C. a. meyeriana* possui colmo sólido, como pode ser observado na Figura 1. Existem diferenças na porosidade e densidade dos sistemas vasculares entre os indivíduos com tendência ao enrijecimento e acúmulo de silício nas formas adultas.

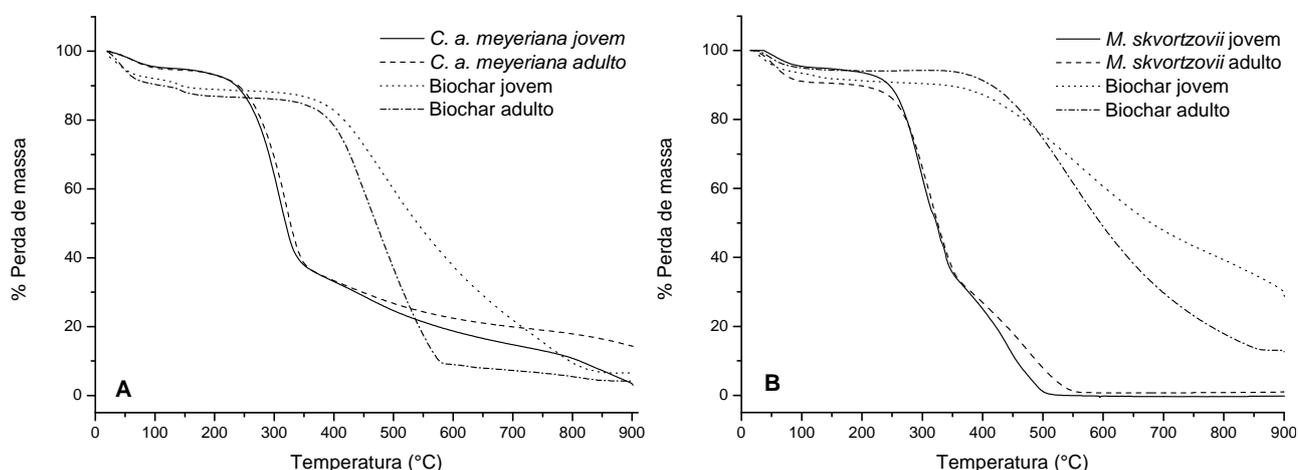


Figura 1 – Espécies de bambu estudadas (Fotos C. Maia).



Nas curvas de TG (Figura 2) para as amostras de *C. a. meyeriana in natura*, observou-se a perda de umidade até 120 °C, seguida da perda da hemicelulose e celulose de 200 até 350 °C.

Figura 2 – Curvas de análise termogravimétrica de *C. a. meyeriana* (A) *M. skvortzovii* (B) jovem e adulto e seus respectivos biochars.



A degradação da lignina ocorre entre 350 até 900 °C. As curvas para jovem e adulto *in natura* dessa espécie são semelhantes, com pequena diferença na degradação da lignina, o que concorda com os dados discutidos anteriormente. Porém, as curvas para o biochar dessa espécie, de colmo jovem ou adulta, diferem acentuadamente, possivelmente devido à composição química e morfologia desses indivíduos, uma vez que o bambu adulto apresenta estrutura mais densa, com perda de massa mais definida e o jovem possui estruturas mais porosas. Em *M. skvortzovii*, as amostras *in natura* apresentaram



degradação da hemicelulose e celulose entre 200 a 350 °C e a lignina degradou-se entre 350 e 500 °C, quando a curva se mostrou mais definida quando comparada a *C. a. meyeriana*. Os biochars dessa espécie apresentaram curvas com degradação incompleta até a temperatura de 900 °C, onde foi possível observar elevado teor de resíduo da degradação (cinzas, 30% para a forma adulta e 19% para a jovem).

### Conclusões

As espécies de bambu apresentam características e bom potencial para uso agrícola. Os bambus caracterizados destacam-se pela alta superfície específica na fase jovem, em especial *M. skvortzovii*, espécie que também apresentou maior resistência à degradação térmica. Os estudos de caracterização dessas e de outras espécies nativas de bambu estão em andamento e poderão contribuir para o aperfeiçoamento do uso de biochar de bambu no solo, bem como para o desenvolvimento de novas aplicações.

### Agradecimentos

À empresa SLB, pela bolsa de Guilherme F. Silvestre e a EMBRAPA Florestas.

### Referências

- FILGUEIRAS, T. S.; GONÇALVES, A. P. S. **J Amer Bamboo Soc**, v. 18. p. 7-18. 2004.
- INBAR. **International Network for Bamboo and Rattan. Bamboo**. Beijing. p. 20. 2014.
- MAIA, C. M. B. F. et al. Efeito da temperatura de carbonização sobre características físico-químicas dos carvões de duas espécies de bambu. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, X., 2013. Santo Antonio de Goiás. **Anais...** Brasília: Embrapa, 2013.
- MANGRICH, A. S. et al. **Ciência Hoje**, v. 47, n. 281, p. 48–52, 2011.
- MENA, L. E. H. Estudo Experimental da Pirólise lenta de Bambu (*Dendrocalamus giganteus Munro*) e Caracterização do Carvão Vegetal. Campinas: UNICAMP. 2014. 56p.
- ZHAN, H. et al. **Eur. J. Wood Prod**. v. 74. P. 273-276. 2016.



## Uso de biochar na co-compostagem de resíduos urbanos e rurais

**Tatiana Alvarez Vian<sup>1</sup>, Fabiana Abreu de Rezende<sup>2</sup>, Ícaro Pereira de Souza<sup>3</sup>, Alexandre Ferreira do Nascimento<sup>4</sup>, Anderson Ferreira<sup>5</sup>, Lucélia Nobre Carvalho<sup>6</sup>**

<sup>(1)</sup>Mestranda, Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop, MT, tatianavian@gmail.com, <sup>(2)</sup>Pesquisadora, Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT, fabiana.rezende@embrapa.br; <sup>(3)</sup>Graduando, Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop, MT, icaro.p.souza@hotmail.com; <sup>(4)</sup>Pesquisador, Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT, alexandre.nascimento@embrapa.br; <sup>(5)</sup>Pesquisador, Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT, anderson.ferreira@embrapa.br; <sup>(6)</sup>Professora, Universidade Federal do Mato Grosso, Sinop, MT, carvalholn@yahoo.com.br

### Resumo

A busca por formas eficientes de reutilizar resíduos na agricultura é fundamental. O objetivo deste estudo foi verificar as emissões de gases de efeito estufa e a quantidade de microrganismos durante o processamento de três tipos diferentes de compostos em um sistema de co-compostagem adicionando biochar. As emissões de gases de efeito estufa e o número de unidades formadoras de colônia (UFC) para bactérias e fungos variaram entre as pilhas ao longo do processo de compostagem de diferentes materiais. O composto combinado a dois tipos diferentes de biochar (C3) apresentou a menor emissão de gases de efeito estufa.

**Palavras Chave:** Compostagem, Gases de Efeito Estufa, Microrganismos.

### Introdução

O avanço na busca por sistemas que otimizem o uso de nutrientes na agricultura reciclando resíduos é fundamental. A compostagem é uma técnica amplamente difundida e acessível de processamento desses resíduos, que consiste na decomposição aeróbia da biomassa, resultando em adubo orgânico. Também é possível obter condicionador de solo via pirólise, processo de carbonização do material vegetal, que tem como produto final o biochar. Ambas as formas podem ser eficientes para reciclar resíduos na agricultura, e ainda podem ser realizadas em conjunto, um processo conhecido como co-compostagem (MONDINI et al, 2016). À medida que o processo ocorre, a dinâmica dos microrganismos vai se modificando nas diversas etapas da compostagem, isso vai influenciar diretamente na temperatura, na emissão de gases de efeito estufa (GEE) e na presença de fungos e bactérias na pilha de composto. O objetivo deste estudo foi verificar as emissões de gases de efeito estufa e a quantidade de microrganismos presentes durante o processamento de três tipos diferentes de compostos orgânicos adicionados ou não com biochar.

### Materiais e métodos

A pesquisa foi desenvolvida na Embrapa Agrossilvipastoril, unidade localizada em Sinop/MT. No processo de compostagem, os seguintes materiais



(M) e biochar (B) foram utilizados na montagem das pilhas de composto (C) nas proporções indicadas: silagem de milho imprópria para consumo animal 64% (M1) e esterco bovino 11% (M2); cascas de verduras e legumes crus 11% (M3); cama de aviário 6% (M4) e casca de arroz 8% (M5). Os diferentes tipos de biochar foram produzidos em reator de pirólise de batelada, com tempo de residência de 40 minutos, a partir da casca de arroz em temperaturas de 400°C 8% (B1) e 600°C 4% (B2) e da cama de aviário a 400°C 4% (B3). Na mistura destes materiais as pilhas ficaram da seguinte maneira: C1 = M1 + M2 + M3 + M4 + M5, C2 = M1 + M2 + M3 + M4 + B1 e C3 = M1 + M2 + M3 + M4 + B2 + B3. As matérias primas utilizadas foram obtidas do campo experimental da Embrapa (silagem e esterco); da agroindústria da região (cama de aviário e casca de arroz) e de restaurantes (cascas de verduras e legumes crus). A quantidade total de resíduos utilizados para formar cada pilha foi 660 litros e as dimensões foram 1 metro de altura e 1,50 de largura na base. As pilhas foram monitoradas entre os meses de novembro de 2016 e fevereiro de 2017. Para a análise microbiológica, foram realizados três isolamentos com intervalo mensal, chamados I1, I2 e I3. Os meios de cultura utilizados foram TSA para bactérias e BDA para fungos. Após incubação a 28°C durante 72 horas, as unidades formadoras de colônias (UFC) foram quantificadas. As concentrações dos gases óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) foram determinadas utilizando câmaras fechadas com fluxo contínuo de ar de 20 cm de altura e 10 cm de diâmetro, com quatro repetições em cada pilha e tempo progressivo de coleta de 0, 10, 20 e 30 minutos em seringas de 20 ml, transferidas para *vial* de mesmo volume e leitura em equipamento de cromatografia gasosa.

## Resultados e discussões

As variações de temperatura das pilhas de compostagem no período estão apresentadas na figura 1. As pilhas apresentaram temperaturas abaixo de 45°C, valor mínimo determinado para a fase termofílica de compostos.

Os resultados das quantificações dos microrganismos estão apresentados nas tabelas 1 e 2. Quando comparados os isolamentos em cada pilha, para bactérias, C1 apresentou maior quantidade em I1 do que no restante. Já C2 apresentou maior quantidade em I3. Para fungos, C1 apresentou maior quantidade em I1 e C2 nenhum microrganismo em I2. Já C3 apresentou variação entre os três isolamentos, com maior quantidade no inicial, seguido do final. Quando comparadas as pilhas em cada isolamento, para bactérias, em I1 maiores quantidades de UFC foram observadas em C1 do que em C2 e C3. Para fungos, I2 apresentou variação entre as três pilhas com maior quantidade de UFC em C1 e menor quantidade em C2, não apresentando diferença nos demais isolamentos.



Figura 1. Variação de temperatura das pilhas de compostos. C1: composto sem biochar, C2: composto com biochar casca de arroz 400°C, C3: composto com biochar casca de arroz 600°C + biochar cama de aviário 400°C.

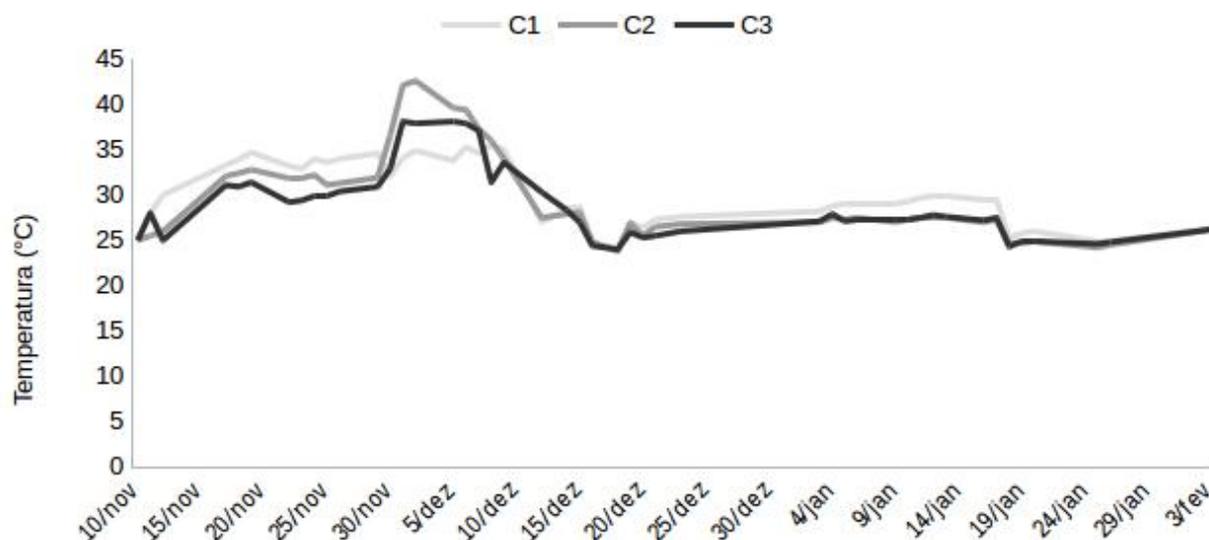


Tabela 1. Isolamento de Bactérias (TSA) para os três compostos. C1: composto sem biochar, C2: composto com biochar casca de arroz 400°C, C3: composto com biochar casca de arroz 600°C + biochar cama de aviário 400°C. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

	C1	C2	C3
	UFC g <sup>-1</sup> de composto		
I1	225,55 x 10 <sup>6</sup> aA	9,78 x 10 <sup>6</sup> bB	1,95 x 10 <sup>6</sup> aB
I2	3,11 x 10 <sup>6</sup> bA	2,57 x 10 <sup>6</sup> bA	4,23 x 10 <sup>6</sup> aA
I3	101,04 x 10 <sup>6</sup> bA	176,84 x 10 <sup>6</sup> aA	92,49 x 10 <sup>6</sup> aA

Tabela 2. Isolamento de Fungos (BDA) para os três compostos. C1: composto sem biochar, C2: composto com biochar casca de arroz 400°C, C3: composto com biochar casca de arroz 600°C + biochar cama de aviário 400°C. Médias seguidas de mesmas letras minúsculas nas colunas e maiúsculas nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey (5%).

	C1	C2	C3
	UFC g <sup>-1</sup> de composto		
I1	25,35 x 10 <sup>6</sup> aA	18,83 x 10 <sup>6</sup> aA	26,98 x 10 <sup>6</sup> aA
I2	6,86 x 10 <sup>6</sup> bA	0,00 bC	3,98 x 10 <sup>6</sup> cB
I3	4,32 x 10 <sup>6</sup> bA	8,51 x 10 <sup>6</sup> aA	7,90 x 10 <sup>6</sup> bA

Os resultados das emissões de GEE estão apresentados na tabela 3. A maior taxa média de emissão de N<sub>2</sub>O foi observada em C2 e a menor emissão em C3. As emissões de CH<sub>4</sub> foram maiores em C1 e menores em C3. As emissões de CO<sub>2</sub> foram as mesmas entre as pilhas, fato também observado por Hao (2007). Se as emissões de N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> forem convertidas em carbono



equivalente e adicionadas as emissões de CO<sub>2</sub>, observa-se uma maior quantidade em C2 e menor para C3.

Tabela 3. Emissão total de GEE para os três compostos. C1: composto sem biochar, C2: composto com biochar casca de arroz 400°C, C3: composto com biochar casca de arroz 600°C + biochar cama de aviário 400°C. Médias seguidas de mesmas letras na coluna não se diferenciam pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

	N <sub>2</sub> O (mg N-N <sub>2</sub> O)	CH <sub>4</sub> (mg C-CH <sub>4</sub> )	CO <sub>2</sub> (g C-CO <sub>2</sub> )
C1	608 ab	6.521 a	1.589 a
C2	804 a	4.773 ab	1.262 a
C3	411 b	1.663 b	1.240 a

### Conclusões

As temperaturas máximas das pilhas não atingiram 45°C, entretanto os isolamentos mensais indicaram a existência de microrganismos processando os compostos. As emissões de gases de efeito estufa e o número de UFC para bactérias e fungos variaram entre as pilhas ao longo do processo de compostagem de diferentes materiais, refletindo as matérias-primas utilizadas.

O composto sem adição de biochar (C1) mostrou quantidade superior de microrganismos no isolamento inicial, bem como uma maior emissão de CH<sub>4</sub> (alta perda de carbono da casca de arroz pura). O composto combinado a dois tipos diferentes de biochar (C3) apresentou variação na quantidade de fungos nos três isolamentos, tal incremento pode estar associado a componentes derivados de proteína encontrados no biochar de cama de aviário.

A menor emissão de gases de efeito estufa foi identificada em C3, valorizando o efeito da diversidade de materiais e de processos de reciclagem de resíduos urbanos e rurais, visto que efeitos positivos do biochar podem ser atribuídos a sua natureza porosa, que facilita a aeração no microambiente do composto.

### Referências

- HAO, X. Nitrate accumulation and greenhouse gas emissions during compost storage. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 78, n. 2, p. 189-195, 2007.
- MONDINI, C., SINICCO, T.; VANDECASTEELE, B.; D'HOSE, T. Potential of biochar in composting: effects on process performance and greenhouse gas emissions. In: III International Symposium on Organic Matter Management and Compost Use in Horticulture, Spain. **Anais...** Bélgica: ISHS Acta Horticulturae, v. 1, n. 1146, p. 251-256, 2016.