



**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA
DE LATOSSOLO SOB APLICAÇÃO
CONTINUADA DE LODO DE ESGOTO**

BRUNO DE OLIVEIRA DIAS

2005

BRUNO DE OLIVEIRA DIAS

**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE
LATOSSOLO SOB APLICAÇÃO CONTINUADA DE
LODO DE ESGOTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

2005

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Dias, Bruno de Oliveira

Caracterização da matéria orgânica de Latossolo sob aplicação
continuada de lodo de esgoto / Bruno de Oliveira Dias. -- Lavras :
UFLA, 2005.

68 p. : il.

Orientador: Carlos Alberto Silva.
Dissertação (Mestrado) – UFLA.
Bibliografia.

1. Matéria orgânica. 2. Ácido húmico – Caracterização. 3.
Espectroscopia. 4. Latossolo. 5. Lodo de esgoto. I. Universidade Federal
de Lavras. II. Título.

CDD-631.869

BRUNO DE OLIVEIRA DIAS

**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE
LATOSSOLO SOB APLICAÇÃO CONTINUADA DE
LODO DE ESGOTO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 11 de fevereiro de 2005

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

DCS/UFLA

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

DQI/UFLA



Prof. Dr. Carlos Alberto Silva

DCS/UFLA

(Orientador)

LAVRAS

MINAS GERAIS - BRASIL

A Deus e à Virgem Maria,
por me fazerem sentir a sua presença
em todos os momentos da minha
caminhada; nos momentos felizes
em que me conduziam pela mão e
nos momentos de dificuldades em
que me carregavam em seus braços.

OFEREÇO.

Precisamos ter asas maiores que nossos ninhos para podermos abraçar o
horizonte...

Aos meus pais, Washington Luiz Dias e
Geraldina A. de Oliveira Dias, pelo
amor e apoio em todas as etapas da
minha vida, aos meus irmãos Tadeu,
Bráulio, Júnior, Marcos, Maitê e Ícaro e
à minha afilhada Vivi, que com seu
sorriso de criança irradia esperança e
paz.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que é fonte de vida e sabedoria, por me iluminar e guiar por todos os caminhos;

À Família Dias, pelo apoio, carinho e grande esforço que realizaram para alcançarmos mais essa vitória;

Ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras pela oportunidade de realização do curso; à Embrapa Meio Ambiente, representada pelo Dr. Wagner Bettiol e sua equipe, pelas sugestões e contribuição na elaboração, manutenção e condução do estudo de "Avaliação do Impacto Ambiental do Uso Agrícola de Lodo de Esgoto"; e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo financiamento do projeto de pesquisa (Processo 479565/2003-1) e pela concessão da bolsa de estudo;

Ao Prof. Carlos Alberto pela orientação, incentivo, amizade e confiança em mim depositados;

Aos membros da banca examinadora, Prof. Luiz Roberto G. Guilherme e Mário César Guerreiro, pelas colaborações, críticas e valiosas sugestões apresentadas;

Aos amigos da república Welson, Daniela, Paulo, Cleide, Lutércia, Tácio, Josinaldo e Nina pela amizade e por proporcionarem, cada um a sua maneira, um agradável convívio;

À amiga e irmã Emanuelle Soares pela amizade e fundamental apoio para a realização desse trabalho;

Aos amigos Alessandra, Regilene, Sandro, Leandro, Walfrido, Lucas, Nildo, Sandra, Otacílio, Gigi, Serginho, Paulo Pinho, Zé Roberto e Daniela Zulianne e a todos os colegas do curso pelos agradáveis momentos compartilhados;

Aos amigos Euzí, Rita, Juliano, Arlete, Renata, Genilda, Rosely, Marilda, Cristina e Tatiana, que apesar da distância física caminham comigo;

Aos estagiários do Laboratório de Matéria Orgânica Leônidas, Eliezer, Máisa, Mariana e Carolina, que muito colaboraram para a realização deste trabalho;

Aos professores da UFLA que contribuíram para a minha formação profissional, em especial aos Prof. Mozart Ferreira, Janice Carvalho, João José Marques e Nilton Curi;

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, Roberto, Maritza, Pezão, Emerson e Manoel;

Aos funcionários e professores da Escola de Agronomia da Universidade Federal da Bahia, de maneira muito especial aos Prof. José Carlos R. de Carvalho e Alicia Ruiz Olalde, pela amizade e pelas primeiras orientações na iniciação científica;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho;

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	i
RESUMO GERAL.....	ii
GENERAL ABSTRACT.....	iv
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Lodo de esgoto e sua utilização na agricultura.....	3
2.2 Matéria orgânica do solo e sustentabilidade agrícola.....	4
2.3 Estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica em solos tratados com lodo de esgoto	6
2.4 Caracterização das substâncias húmicas pelo uso de técnicas espectroscópicas	9
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14
CAPÍTULO 2 : Estoque de carbono e quantificação de substâncias húmicas de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto	19
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1 INTRODUÇÃO	21
2 MATERIAL E MÉTODOS	24
2.1 Caracterização da área experimental.....	24
2.2 Caracterização do lodo de esgoto utilizado no experimento	24
2.3 Delineamento experimental e tratamentos	25
2.4 Análises químicas das amostras de solo.....	27
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
3.1 Teor e estoque de carbono	29
3.2 Quantificação de carbono nas substâncias húmicas.....	35

4 CONCLUSÕES.....	43
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
CAPÍTULO 3: Uso da espectroscopia no infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto.....	48
RESUMO	48
ABSTRACT	49
1 INTRODUÇÃO	50
2 MATERIAL E MÉTODOS.....	53
2.1 Caracterização do solo e tratamentos	53
2.2 Extração e fracionamento de substâncias húmicas do solo	53
2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	54
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4 CONCLUSÕES.....	65
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE ABREVIATURAS

AF	Ácido fúlvico;
AH	Ácido húmico;
C	Carbono;
C-Substâncias húmicas	Carbono associado às frações húmicas;
C-FAF	Carbono associado à fração ácido fúlvico;
C-FAH	Carbono associado à fração ácido húmico;
C-HU	Carbono associado à humina;
EA	Extrato alcalino;
FAF	Fração ácido fúlvico;
FAH	Fração ácido húmico;
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier;
HU	Humina;
IR	Infravermelho;
IH	Índice de hidrofobicidade;
IC	Índice de condensação;
MOS "in situ"	Matéria orgânica do solo intacta;
MDL	Mecanismo de desenvolvimento limpo;
LB	Lodo de Barueri;
TFSA	Terra fina seca ao ar;
%C-FAF/C	Porcentagem de carbono associado à fração ácido fúlvico;
%C-FAH/C	Porcentagem de carbono associado à fração ácido húmico;
%C-HU/C	Porcentagem de carbono associado à humina.

RESUMO GERAL

DIAS, Bruno de Oliveira. Caracterização da matéria orgânica de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto. 2005. 68p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

O uso agrícola do lodo de esgoto é uma forma mundialmente aceita para a destinação final desse resíduo, já que o lodo apresenta em sua constituição teores elevados de matéria orgânica, macro e micronutrientes e contribui para a melhoria das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da aplicação continuada de lodo de esgoto, oriundo da Estação de Tratamento de Barueri (SP), sobre os teores e estoque de carbono (C) e as possíveis alterações na distribuição das frações húmicas da matéria orgânica e de suas características estruturais, por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), analisando-se amostras de ácidos húmicos e de Latossolo Vermelho distroférico intactas (MOS "in situ"), além de verificar o índice de hidrofobicidade para as amostras de ácidos húmicos. O experimento vem sendo conduzido desde 1999 e foi instalado em área do Campo Experimental da Embrapa Meio Ambiente, no município de Jaguariúna (SP), na latitude de 22°41' Sul, longitude 47° W Gr. em Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa, sendo os dados obtidos após o sexto cultivo de milho (*Zea mays* L.). Foram utilizadas nas diferentes parcelas experimentais, as seguintes doses de lodo (base seca): 0, 30, 60, 120 e 240 Mg ha⁻¹. Os tratamentos estudados foram: (LB0) testemunha, sem adição de lodo; (NPK) fertilização mineral indicada para a cultura do milho; (LB1) aplicação de lodo de esgoto visando suprir a necessidade de N pela cultura; (LB2) aplicação de duas vezes a dose recomendada em LB1; (LB4) aplicação de quatro vezes da dose aplicada em LB1; e (LB8) aplicação de oito vezes a dose de nitrogênio requerida pelo milho. Como referência foi amostrada uma área sob mata nas adjacências do experimento. Na camada de solo de 0-20 cm há um acréscimo no teor e estoque de carbono orgânico com o aumento da dose aplicada de lodo de esgoto, o que sinaliza para a possibilidade de seqüestro de C em áreas adubadas com esse resíduo. A maior parte (50-66%) do C das substâncias húmicas está presente no solo na forma de humina, seguida da fração ácido fúlvico e do ácido húmico, nesta ordem. O uso de lodo de esgoto causa um maior acúmulo no solo de C associado às substâncias húmicas, não afetando a qualidade da matéria orgânica, já que as proporções de frações húmicas sofreram pequenas alterações. A caracterização com FTIR possibilitou identificar a presença de grupos

* Comitê Orientador: Carlos Alberto Silva - UFLA (Professor Orientador), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

característicos da matéria orgânica presente nos ácidos húmicos, no lodo de esgoto e na matéria orgânica do solo "in situ", sendo os maiores índices de hidrofobicidade obtidos para os ácidos húmicos de áreas que receberam doses de lodo superiores a 60 Mg ha^{-1} .

GENERAL ABSTRACT

DIAS, Bruno de Oliveira. Characterization of organic matter of on Oxisol under continued application of sewage sludge. 2005, 68p. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG *

The agricultural use of the sewage sludge is a world-wide accepted form for final destination of this residue, since it is constituted of elevated contents of organic matter, macro and micronutrientes and contributes for the improvement of soil chemical, physical and biological properties. This study had as goal evaluate the effect of the application continued of sewage sludge, processed at Sewage Treatment Station of Barueri (SP), on carbon (C) contents and stock and the possible alterations in the distribution of the humic fractions of the soil organic matter and on the structural characteristics of humic acids samples and of an Oxisol (SOM "in situ") by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) The humic acid hidrofobicity indexes were also calculated. The experiment was installed in 1999 at Embrapa Environment Experimental Station, in Jaguariúna Municipality (SP), in the latitude of 22°41' South, longitude 47th W Gr. in an clayey Oxisol. The data were obtained after six corn cultivations. The sewage sludge application, in different experimental plots, consists of the following doses (dry basis): 0, 30, 60, 120 and 240 Mg ha⁻¹. The studied treatments were: (LBO) control, without sewage sludge addition; (NPK) mineral fertilization indicated for corn; (LB1) sewage sludge application aiming supply the corn N requirement; (LB2) application of twice the dose recommended in LB1; (LB4) application of four times of the dose applied in LB1 and (LB8) application of eight times the nitrogen dose required by the corn. As a reference, it was sampled an area under forest close to the experiment. In the soil layer of 0-20 cm, there is an increase in the content and OC's Stock as sewage sludge dose applied increases and this indicates for a possibility of C sequestration in areas fertilized with sewage sludge. Most of C (50-66%) associated to the humic substances are present in soil in the humin form, followed by the fulvic acid fraction and humic acid fraction, in this order. The sewage sludge use causes a larger accumulation in the soil of C associated to humic substances. The proportions of humic fractions in the soil organic matter are poorly affected by sewage sludge use. The FTIR allows to identify characteristic chemical groups present in humic acids from soil organic matter.

* Guidance Committee: Carlos Alberto Silva - UFLA (Major Professor), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA

The highest hidrofobicity indexes were obtained for humic acids extracted from soil samples that received sewage sludge doses higher than 60 Mg ha^{-1} .

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento demográfico das cidades tem ocasionado uma série de problemas sociais e ambientais, dentre eles a geração de resíduos, cujo descarte no ambiente não tem sido feito de modo apropriado. Dados do Ministério do Meio Ambiente mostram que menos de 10% do esgoto urbano produzido são tratados antes de serem lançados nos mananciais (Bettiol & Camargo, 2001). Assim, além de projetos para a recuperação de ambientes já contaminados, torna-se importante o desenvolvimento de técnicas capazes de reaproveitar os subprodutos decorrentes da urbanização. No Brasil, a prática de incorporar resíduos ao solo é pouco difundida, em razão de ser pequeno o número de cidades dotadas de estações de tratamentos de esgotos e reduzida a difusão de conhecimentos que possibilitam utilizar esse resíduo como fonte de nutrientes e de matéria orgânica.

Em regiões tropicais e subtropicais, a matéria orgânica do solo apresenta uma estreita relação com as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, portanto, o seu manejo sustentável é fundamental à manutenção da capacidade produtiva dos agroecossistemas. A quantidade e a composição química da matéria orgânica são importantes fatores que mantêm a qualidade do solo, sendo necessário o desenvolvimento de práticas de manejo mais conservacionistas, como meio de aumentar o armazenamento de carbono orgânico (C orgânico) em solo e reduzir o fluxo de gases estufa para a atmosfera.

O lodo de esgoto surge como uma fonte de matéria orgânica disponível em quantidades crescentes e que poderá ter na agricultura o seu destino final, sendo uma alternativa viável dos pontos de vista social, econômico e ambiental, caracterizando-se, portanto, como um produto útil à sociedade. O uso desse

resíduo na adubação orgânica, dentre vários efeitos, melhora as propriedades do solo, a capacidade de retenção de água e a atividade microbiana, contribuindo, dessa forma, para uma agricultura sustentável.

Efeitos benéficos da utilização de lodo de esgoto na agricultura têm sido evidenciados por alguns pesquisadores (Berton et al., 1989; Oliveira, 2000; Simonete, 2001; Rocha et al., 2004), no entanto, permanecem algumas dúvidas sobre a qualidade da fração orgânica do lodo, sua dinâmica após aplicação no solo e os efeitos no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica nas áreas tratadas com esse resíduo. Nos últimos anos, o advento e o aperfeiçoamento do uso das técnicas espectroscópicas para o estudo da matéria orgânica vêm demonstrando o forte potencial da espectroscopia em auxiliar no entendimento dos processos relacionados com a dinâmica da matéria orgânica após a aplicação de resíduos no solo.

A maioria das informações disponíveis sobre a quantidade e a qualidade da matéria orgânica do solo, em função do uso de lodo de esgoto, foram obtidas em solos de áreas temperadas, com poucas informações disponíveis para solos de clima tropical. Por isso este estudo teve como objetivo avaliar o estoque de carbono e possíveis alterações na distribuição das frações húmicas da matéria orgânica e de suas características estruturais, utilizando a espectroscopia na região do infravermelho na análise de amostras de ácidos húmicos e de Latossolo Vermelho distroférrico cultivado com milho, submetido a aplicações sucessivas de crescentes doses de lodo de esgoto.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Lodo de esgoto e sua utilização na agricultura

Lodos de esgoto são resíduos semi-sólidos predominantemente orgânicos, com teores variáveis de componentes inorgânicos, provenientes do tratamento de águas residuárias domiciliares ou industriais (Andrade, 1999). Sob o ponto de vista ambiental, a reciclagem agrícola do lodo de esgoto é a alternativa de maior retorno ambiental/econômico para a sua disposição final, proporcionando também economia de energia e recursos naturais à medida que diminui o uso de fertilizantes minerais, além de representar um benefício de ordem social pelo menor impacto de disposição final do resíduo no ambiente, em razão do seu uso visar adubar e condicionar o solo.

A composição química do lodo é muito variável, pois depende da procedência do esgoto (domiciliar ou industrial) e do tipo de tratamento que o resíduo recebe nas Estações de Tratamento. O carbono (C) é o elemento presente em maiores concentrações, com teores de matéria orgânica no lodo variando entre 18 e 50% da massa seca (Boyd et al., 1980). Em função do conteúdo orgânico do resíduo, seu uso agrícola como condicionador tem sido recomendado por melhorar as propriedades químicas, biológicas e físicas do solo.

Em solos minerais, a matéria orgânica representa menos de 5% dos componentes sólidos (Silva et al., 2000). Entretanto, ela é responsável por cerca de 70-80% da capacidade de troca de cátions (CTC) em solos tropicais. A aplicação de lodos de esgoto possibilita a manutenção ou o aumento dos teores de C no solo, o que aumenta a CTC (Melo et al., 1994).

O lodo de esgoto tem ação corretiva na acidez do solo, promovendo elevação do pH. Berton et al. (1989), trabalhando com amostras de solos adubados com doses equivalentes a 0, 40 e 80 Mg ha⁻¹ (base seca) de lodo,

observaram que a ação inicial do lodo no solo foi elevar o pH, reduzindo também o teor de alumínio trocável.

Alguns estudos têm mostrado o emprego do lodo de esgoto como fertilizante. Anjos (1999), avaliando o efeito do lodo de esgoto em plantas de milho cultivado em Latossolo Roxo distrófico e Latossolo Vermelho Escuro, em que foram realizadas aplicações de lodo que totalizaram 387 Mg ha^{-1} (base seca), verificou que a aplicação de lodo resultou em aumentos na produção de matéria seca das plantas. Em experimento de campo, Silva et al. (2002) avaliaram o lodo de esgoto como fonte de nutrientes para o milho cultivado em Latossolo Vermelho distrófico, utilizando doses de 0, 54, 108 e 216 Mg ha^{-1} (com 90 dag kg^{-1} de água), e observaram que o lodo forneceu quantidades suficientes de macro e micronutrientes para o desenvolvimento do milho, sendo que a menor dose de lodo aplicada (54 Mg ha^{-1}) teve efeito residual até o terceiro ano após a sua aplicação, refletindo em um efeito direto na produtividade da cultura.

Apesar das vantagens do emprego do lodo de esgoto na agricultura serem bastante evidentes, sua utilização deve ser criteriosa, pois pode haver em sua composição metais pesados. Rangel (2003) em estudo que avaliou a disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em Latossolo Vermelho distroférico após aplicação de lodo oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, constatou aumentos nos teores totais desses elementos no solo devido à elevada concentração desses metais no lodo, principalmente de Ni e Zn, cujos níveis se encontravam mais próximos dos limites estabelecidos pela CETESB, podendo se acumular no solo, contaminando os produtos agrícolas e os elementos da cadeia alimentar, causando sérios riscos à saúde humana.

2.2 Matéria orgânica do solo e sustentabilidade agrícola

A matéria orgânica é um importante constituinte do solo, sendo um componente chave na qualidade dos sistemas agrícolas em razão de seu

conteúdo e sua qualidade serem os mais importantes fatores que mantêm fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (Reeves, 1997).

Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância no fornecimento de nutrientes às culturas, na retenção de cátions, na complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, na estabilidade da estrutura, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade e diversidade microbiana, constituindo, assim, um componente fundamental da sua capacidade produtiva (Stevenson, 1994). Nessas regiões, a degradação da matéria orgânica em condições inadequadas de manejo é rápida e vem acompanhada de processo de deterioração das características químicas, físicas e biológicas do solo (Mielniczuk, 1999). Na recuperação dessas áreas, é preciso que sejam adotados sistemas de manejo que priorizem um maior aporte de carbono ao solo, no sentido de elevar a biodisponibilidade da matéria orgânica, a qualidade do solo e mitigar as emissões de CO₂ (Bayer et al., 2000).

O uso de lodo de esgoto na agricultura é uma prática de manejo vantajosa por este se tratar de material rico em matéria orgânica. Simonete, (2001), avaliando os efeitos da aplicação de doses de lodo de esgoto sobre as propriedades químicas de um Argissolo Vermelho amarelo, em casa de vegetação, tratado com 0; 10; 20; 30; 40 e 50 Mg ha⁻¹ (base seca), verificou incrementos significativos nos teores de matéria orgânica de 6% para cada dose aplicada. Rocha et al. (2004), em experimento com eucalipto, verificaram que nas camadas 5-10 e 10-20 cm, após 32 meses da aplicação de lodo de esgoto no solo, houve aumento nos teores de C orgânico. O uso agrícola de lodo de esgoto pode contribuir com um maior aporte de matéria orgânica no solo, o que pode acarretar uma melhoria de sua qualidade.

2.3 Estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica em solos tratados com lodo de esgoto

O C presente nos ecossistemas está armazenado em cinco compartimentos: o oceânico (38.000 Pg), compartimento geológico (5.000 Pg), solo (2.500 Pg), compartimento atmosférico (760 Pg) e compartimento da biomassa terrestre (620 Pg) (Lal, 2004). A matéria orgânica é o maior reservatório de carbono da superfície terrestre, sendo, portanto, um importante componente para o entendimento do fluxo global de CO₂.

Em regiões tropicais, a intensificação do efeito estufa se deve principalmente ao aumento da concentração de CO₂ atmosférico, que se explica pelas mudanças no uso da terra e pelo fluxo de CO₂ do solo e da biomassa para a atmosfera (Scholes & Breemen, 1997). No Brasil a principal fonte de emissão de gases causadores do efeito estufa é decorrente da mudança do uso da terra, ocasionada pelo desmatamento para a expansão das fronteiras agrícolas (Watson et al., 2000; Fearnside, 2001, citados por Machado 2002).

Estudos (Corazza et al., 1999; Bayer et al., 2004) têm identificado o papel do sistema plantio direto no aumento do teor de carbono no solo, em relação ao sistema convencional, promovendo o acúmulo de C-CO₂ atmosférico na matéria orgânica do solo, entretanto são poucas as pesquisas que evidenciam o potencial da aplicação de lodo de esgoto no solo em estocar carbono, o que se caracteriza como uma alternativa para reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera e as alterações climáticas globais.

Segundo Silva & Machado (2000), outras práticas de uso e manejo além do sistema plantio direto poderiam contribuir para o seqüestro e estoque de carbono no solo, como a permanência de restos culturais nas áreas de plantio, o controle da erosão, a diminuição do desmatamento, a melhoria da fertilidade do solo como fator essencial ao aumento da produção de resíduo cultural e a revegetação de solos degradados.

O aumento do estoque de carbono do solo pelo uso agrícola de resíduos urbanos e industriais pode constituir uma alternativa para a mitigação do aquecimento global em razão do maior seqüestro de carbono pelo solo, devido ao incremento no seu teor em razão do maior aporte de biomassa vegetal e da produção de raízes, o que gera conseqüências sobre o estoque desse elemento no solo.

O Protocolo de Kyoto não reconhece o seqüestro de C no solo como um projeto de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL); entretanto, a possibilidade de se utilizar práticas agrícolas conservacionistas para mitigar o aumento de CO₂ na atmosfera pelo acúmulo de C no solo obteve consenso internacional durante a reunião do Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática em 1990. O reconhecimento do sistema de plantio direto e do uso agrícola de lodo de esgoto, como projetos de MDL, deve ocorrer concomitante ao desenvolvimento de pesquisas e ferramentas certificadoras dessas atividades (Andrade, 2004), o que pode se tornar uma importante oportunidade para o agronegócio brasileiro e para a melhoria da qualidade de vida da população, uma vez que os recursos captados pela venda de créditos podem ser investidos na criação de novas Estações de Tratamentos de Esgoto, contribuindo com o saneamento básico das cidades.

Em solos adubados com lodo de esgoto, o aumento nos teores de carbono orgânico depende das taxas de decomposição do lodo e dos fatores que a condicionam (Oliveira et al., 2002). Estudos têm comprovado que em solos tropicais, os efeitos da adição de lodo sobre o C orgânico, quando ocorrem, são temporários (Melo et al., 1994; Soares, 2003). Entretanto, Oliveira (2000), em estudo a campo avaliando os efeitos causados pela disposição de elevadas doses de lodo de esgoto e composto de lixo por dois anos, em Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar, constatou aumentos nos teores de carbono em função do aumento das doses de lodo aplicadas.

O potencial de seqüestro de carbono no solo depende, em parte, das características químicas e da resistência do material à decomposição microbiana. O lodo de esgoto é constituído por diferentes grupos orgânicos, entre eles, as substâncias húmicas, que são um grupo de substâncias mais estáveis do ponto vista químico, de difícil degradação, o que pode representar uma reserva de C no solo (Yang et al., 2004), uma vez que cerca de 85 a 90% do carbono orgânico nos solos minerais é constituído pelas substâncias húmicas, segundo Kononova (1982) e Andreux (1996), citados por Camargo et al. (1999), dessa forma, o uso agrícola de lodo pode favorecer um aumento do estoque de C no solo. As substâncias húmicas são formadas a partir da transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa microbiana e pela polimerização dos compostos orgânicos processados até a síntese de macromoléculas resistentes à degradação biológica (Santos & Camargo, 1999), o que explica a maior presença dessas moléculas no lodo, já que esse resíduo é submetido ao processo de decomposição controlada.

As características químicas e estruturais da matéria orgânica, bem como suas interações com a fração mineral, determinam a suscetibilidade à decomposição e o seu grau de estabilização química (Dick et al., 2001). Segundo Bernal et al. (1998), as taxas de degradação de lodo de esgoto após aplicação no solo podem ser inferiores a 20% do C total adicionado. Esses valores refletem a presença de compostos orgânicos de difícil degradação biológica no lodo (Santos et al., 2002), como óleos, graxas e outras moléculas mais recalcitrantes.

O fracionamento químico da matéria orgânica pode ser empregado para avaliar os teores de C nas diferentes frações húmicas presentes no solo, já que se baseia na diferença de solubilidade dessas frações em meios ácido e básico. As substâncias húmicas (humina, ácido húmico e ácido fúlvico) representam mais de 70% do carbono presente no solo e são diferenciadas uma das outras pela cor, massa molecular, presença de grupos funcionais (carboxílicos, fenólicos, etc.) e

grau de polimerização. O ácido fúlvico (AF) é solúvel em água e em condições ácidas ($\text{pH} < 2,0$), possui maior presença de grupamentos carboxílicos e de oxigênio, e menor concentração de C em relação aos ácidos húmicos (AH), que são insolúveis em meio ácido e solúveis em meio básico. A humina (HU), por sua vez, é insolúvel em meios ácido e básico, sendo mais polimerizada do que o AF e o AH (Schinitzer et al., 1991; MacCarthy et al., 1990).

As diferentes frações de carbono orgânico humificado do solo apresentam características químicas, físicas e morfológicas diferenciadas entre si, e a distribuição dessas frações no solo pode indicar a qualidade da matéria orgânica (Canellas et al., 2003). Rivero et al. (2004), em estudo que objetivou avaliar o impacto do composto na qualidade de solo tropical, aplicaram, durante três anos, doses de 0, 37, 74, 148 e 444 Mg ha^{-1} de composto (base seca), verificando, após esse período, que a adição do composto aumentou a quantidade e melhorou a qualidade da matéria orgânica devido ao incremento de ácidos húmicos, o que resultou em melhoria na fertilidade do solo.

2.4 Caracterização das substâncias húmicas pelo uso de técnicas espectroscópicas

A extração de substâncias húmicas e sua caracterização por meio de técnicas espectroscópicas têm gerado importantes resultados na avaliação da qualidade do solo, sob condições temperadas e tropicais, uma vez que fornecem informações sobre os grupos funcionais que constituem a matéria orgânica, muito embora, em sistemas tropicais, esses estudos sejam ainda reduzidos. Mangrich (2001) ressalta que o conhecimento das estruturas químicas das substâncias húmicas é essencial para entender a sustentabilidade dos diferentes sistemas agrícolas, o ciclo global do carbono e a lixiviação de espécies químicas, que causam poluição das águas e empobrecimento do solo.

Entre os métodos usados para a caracterização de macromoléculas, aplicados ao estudo das substâncias húmicas, encontra-se a espectroscopia de infravermelho (IR). A absorção na região de IR está baseada no aumento dos movimentos vibracionais e rotacionais dos grupos moleculares e das ligações químicas da molécula. Existem basicamente dois tipos de vibrações fundamentais: estiramento, cujos átomos permanecem no mesmo eixo de ligação, mas a distância entre eles aumenta ou diminui; e deformação, em que as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original (Stevenson, 1994). Quando a radiação IR de mesma frequência incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude da vibração é aumentada. Essa energia é absorvida na frequência de ressonância e registrada como pico de absorção para aquele comprimento de onda.

A região do espectro eletromagnético mais utilizada na região do infravermelho para o estudo de substâncias húmicas é a compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . Bandas de absorção na região de 4000 a 1250 cm^{-1} evidenciam as características espectrométricas principais de cada substância, pois nessa região as absorções dos grupamentos funcionais são pouco afetadas pelo restante da molécula (Swift, 1996).

Uma das limitações sérias da aplicação do IR na análise de substâncias húmicas é a interferência nos espectros devido à umidade absorvida pelo brometo de potássio (KBr) utilizado no preparo das amostras, já que esse sal produz bandas nas regiões de 3300-3000 cm^{-1} e de 1720-1500 cm^{-1} . Entretanto, essa interferência da água pode ser reduzida secando as amostras a uma temperatura de 60°C e, ou mantendo as amostras de substâncias húmicas em dessecador sob vácuo.

Em geral, os espectros de infravermelho fornecem informações qualitativas, mas é possível obter determinações semiquantitativas de grupos funcionais, principalmente os que contêm oxigênio, utilizando o infravermelho

com transformada de Fourier (FTIR). Índices relacionados com a hidrofobicidade (IH) e a condensação (IC) de ácidos húmicos são obtidos por meio da relação entre grupos apolares (CH_3) e polares ($-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$) e entre grupos conjugados e alifáticos, respectivamente. Dick et al. (2003), em estudo que procurou caracterizar a matéria orgânica de horizontes superficiais de Latossolo cultivado por dois anos com rotação de cultura aveia/soja e Chernossolo sob vegetação nativa, utilizando FTIR, encontraram maiores índices de hidrofobicidade para o Chernossolo, indicando que a matéria orgânica desse solo apresentou um caráter alifático. Quanto maior o IH de uma molécula orgânica, maior é a sua recalcitrância (Freixo et al., 2002).

Os espectros de FTIR de substâncias húmicas apresentam várias bandas características de absorção, que são descritas na Tabela 2.1. Essas atribuições foram baseadas nas análises de Stevenson (1994); Benites et al. (1999) e Silverstein & Webster (2000).

TABELA 2.1 Atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho de substâncias húmicas.

Frequência (cm ⁻¹)	Descrição
3400 – 3300	Estiramentos O-H (H ligado a grupos OH) e N-H
3077 – 3030	Estiramento simétrico C-H de anel aromático
2960 – 2840	Estiramento assimétrico C-H alifático
2750 – 2400	Estiramento de grupos COOH não ionizáveis
1725 – 1720	Estiramento C=O de -COOH e cetonas
1660 – 1630	Estiramento C=O de amida (amida I), C=O de quinona e, ou C=O ligados ao H de cetonas conjugadas
1620 – 1600	Deformação assimétrica N-H
1590 – 1517	Estiramento simétrico COO ⁻
1460 – 1450	Deformação assimétrico C-H alifático
1400 – 1390	Deformação OH e estiramento C-O de OH fenólico, deformação C-H de CH ₂ e CH ₃ , estiramento COO ⁻ assimétrico
1280 – 1200	Estiramento assimétrico C-O e deformação OH de COOH
1170 – 1000	Estiramento C-O de polissacarídeos
1050 – 500	Estiramento de impurezas inorgânicas (Si-O)

A análise por espectroscopia no FTIR de ácidos húmicos, fracionados de amostras de matéria orgânica, permite, em geral, identificar grupos OH (3370 cm⁻¹), estruturas alifáticas (2916 e 2850 cm⁻¹), grupos carboxílicos (1712 cm⁻¹), estruturas aromáticas (1628 cm⁻¹), grupamentos N-H (1545 cm⁻¹), estruturas contendo C-O (1224 cm⁻¹) e grupos Si-O (1029 cm⁻¹) (Ceretta et al., 1999).

Em relação à aplicação da espectroscopia no infravermelho na análise de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo de esgoto, Hernandez et al. (1993), comparando espectros de ácidos húmicos extraídos de composto de lodo

de esgoto e de leonardito, encontraram maior alifacidade no lodo devido à presença de picos referentes a C-H alifáticos (2940, 2840 e 1470 cm^{-1}).

Os lodos de esgotos apresentam bandas referentes a grupos alifáticos na faixa espectral de 2840-2950 cm^{-1} , provavelmente na forma de estruturas alifáticas de ácidos graxos e gorduras. A banda principal referente a C=C aromático apresenta-se nos biossólidos a 1624 cm^{-1} , indicando também a presença de estruturas aromáticas (Bertoncini, 2002). Em estudo que procurou avaliar possíveis alterações em ácidos húmicos extraídos de Latossolo Vermelho-Amarelo, com e sem adição de lodo de esgoto e composto de lixo, Canellas (1999) observou a presença de estruturas alifáticas e maior complexidade nos sinais de absorção devido a polissacarídeos, sendo detectada também a presença de grupos OH fenólicos, grupos aromáticos, amidas, carboxílicos e a presença de carboidratos e impurezas minerais.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, C. A. Nitratos e metais pesados no solo e em plantas de *Eucalyptus grandis* após aplicação de bio sólido da ETE de Barueri. Piracicaba, 1999. 65 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

ANDRADE, C.A. Fração orgânica de bio sólido e efeito no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto. 2004. 113p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

ANJOS, A.R.M. Lixiviação de espécies químicas em latossolos sucessivamente tratados com bio sólidos e disponibilidade de metais pesados para plantas de milho. Piracicaba, 1999. 191p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

BAYER, C. et al. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. *Soil & Tillage Research.*, v.54, p.101-109, 2000

BAYER, C. et al. Armazenamento de carbono em frações lábeis da matéria orgânica de um latossolo vermelho sob plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 39, n.7, p. 677-683, jul. 2004.

BETTIOL, W. ; CAMARGO, O.A. Reciclagem de lodo de esgoto na agricultura. In: MELO, I.S. et al. (Ed.). *Biodegradação*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 2001. p. 93-113

BENITES, V.M. et al. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.23, n.3, p.543-551, jul./set. 1999.

BERNAL, M.P. et al. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. *Agriculture Ecosystems and Environment*, v.69, p.175-189, 1998.

BERTON, R.S. et al. Absorção de nutrientes pelo milho em resposta à adição de lodo de esgoto a cinco solos paulistas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, n.2, p.187-192, maio/ago. 1989.

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólidos: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 191p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

BOYD, S.A.; SOMMERS, L.E.; NELSON, D.W. Changes in the humic acid fraction of soil resulting from sludge application. **Soil Science of America Journal**, Madison, v.44, p.1179-1186, 1980.

CAMARGO, A.O. de. et al. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p.49.

CANELLAS, L.P. **Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos**. 1999. 162 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

CANELLAS, L.P. et al. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.2, p.935-944, set./out. 2003.

CERETTA, C.A. et al. Métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese. 1999. p.293-330.

▼ CORAZZA, E.J. et al. Comportamento de diferentes sistemas de manejo como fonte ou depósito de carbono em relação à vegetação de cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.2, p.425-432, abr./jun. 1999.

DICK, D.P.; SANTOS, J.H.Z.; FERRANTI, E.M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.1, p.29-39, jan./fev. 2003.

DICK, D.P. et al. Características estruturais e distribuição da matéria orgânica em diferentes classes de latossolos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 4., 2001, Viçosa. Anais... Viçosa, MG: UFV/IHSS, 2001. p.100-101.

FREIXO, A.A.; CANELLA, L.P.; MACHADO, P.L.O.A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve-intra-agregado de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.26, n.2, p.445-453, abr./jun. 2002.

HERNANDEZ, T.; MORENO, J.I.; COSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. *Agrochimica*, v.14, n.1, p.12-17, 1993.

LAL, R. Agricultural activities and the global carbon cycle. *Nutrient Cycling in Agroecosystem*, n.1, p.1-14, 2004

MACCARTHY, P. et al. An introduction to soil humic substances. In: MACCARTHY, P. (Ed.). *Humic substances in soil and crop sciences: selected readings*. Madison: American Society of Agronomy, 1990. p.1-12.

MACHADO, P.L.O. A. **Mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL): funcionamento, pontos críticos e possibilidades para alguns sistemas agrícolas no Brasil**. - Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 28p.(Documentos, 41)

MANGRICH, A.S. Estruturas químicas de substâncias húmicas: estratégias de pesquisa. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 4., 2001, Viçosa. Anais... Viçosa, MG: UFV/IHSS, 2001. p.15-17.

MELO, W.J. et al. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, n.3, p.449-455, set./dez.1994.

MIELNICZUK, J. Matéria orgânica e a sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p.1-8.

OLIVEIRA, F.C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. 2000. 247 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

- OLIVEIRA, F.C. et al. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um latossolo amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, n.2, p.505-519, abr./jun. 2002.

- RANGEL, O.J.P. Disponibilidade de Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em latossolo cultivado com milho após a aplicação de lodo de esgoto. 2003. 88 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

- REEVES, D.W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil & Tillage Research*, v.43, p.131-167, nov. 1997.

- RIVERO, C.; CHIRENJE, T., MA, L.Q.; MARTINEZ, G. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions, *Geoderma*, Amisterdan, n.123, p.355-361, 2004.

- ROCHA, G.N; GONÇALVES, J.L.M.; MOURA, I.M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com biossólido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.28, p.623-639, 2004.

- SANTOS, D.S.; ANDRADE; C.A.; MATTIAZZO, M.E. Degradação da fração orgânica de lodos de esgotos após aplicação no solo. In: FERTBIO, Rio de Janeiro, 2002. Resumos... Rio de Janeiro: SBSC/SBM/UFRRJ, 2002. CD ROM.

- SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese, 1999. 491p.

- SCHOLLES, R.J.; BREEMEN, N. Van. The effects of global change on tropical ecosystems. *Geoderma*, Amsterdam, v.79, p.9-24, 1997.

- SCHNITZER, M.; KODAMA, H.; RIPMEESTER, J.A. Determination of the aromaticity of humic substances by X-ray diffraction analysis. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v.55, p.745-750, May/June 1991.

- SILVA, L.S.; CAMARGO, F.A.O.; CERETTA, C.A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E.J. (Ed.). Fundamentos de química do solo. Porto Alegre: Genesis, 2000. p.45-62.

SILVA, C.A.; MACHADO, P.L.O.A. **Seqüestro e emissão de carbono em ecossistemas agrícolas: estratégias para o aumento dos estoques de matéria orgânica em solos tropicais**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000. 23p. (Documentos, 19)

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460p.

SIMONETE, M.A. **Alterações nas propriedades químicas de um argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho**. 2001. 89p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

SOARES, M.S.T. **Taxas de mineralização e de lixiviação do nitrogênio e alterações da fertilidade de um Latossolo Vermelho-Amarelo degradado e outro não degradado fertilizado com biossólido e florestados com *Eucalyptus grandis***. Piracicaba, 2003. 142 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York: J. Wiley & Sons, 1994. 496p.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. (Ed.) **Methods of soil analysis: pt 3: chemical methods**. Madison: SSSA, 1996. p.1011-1069. (Book Series, 5)

- YANG, Z.; SINGHT, B.R.; SITAULA, B.K. Fractions of organic carbon in soils under different crop rotation, cover crop and fertilization practices. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, n.1, p.1- 6, 2004

CAPÍTULO 2

RESUMO

DIAS, Bruno de Oliveira. Estoque de carbono e quantificação de substâncias húmicas de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto. In: _____ **Caracterização da matéria orgânica de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto.** 2005. Cap.2, p.19-47. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.²

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da aplicação continuada de lodo de esgoto, oriundo da Estação de Tratamento de Barueri (SP), sobre os teores e estoque de carbono (C) orgânico e possíveis alterações na distribuição e natureza química das frações húmicas da matéria orgânica do solo (C – substâncias húmicas). O experimento foi instalado em área do Campo Experimental da Embrapa Meio Ambiente, no município de Jaguariúna (SP), em Latossolo Vermelho distroférrico de textura argilosa, sendo os dados obtidos após seis cultivos de milho (*Zea mays* L.) e aplicação, em diferentes parcelas experimentais, das seguintes doses de lodo (base seca): 0, 30, 60, 120 e 240 Mg ha⁻¹. Os tratamentos estudados foram: (LB0) testemunha, sem adição de lodo; (NPK) fertilização mineral indicada para a cultura do milho; (LB1) aplicação de lodo de esgoto visando suprir a necessidade de N pela cultura; (LB2) aplicação de duas vezes a dose recomendada em LB1; (LB4) aplicação de quatro vezes a dose aplicada em LB1; e (LB8) aplicação de oito vezes a dose de nitrogênio requerida pelo milho. Como referência foi amostrada também uma área sob mata nas adjacências do local do experimento. Foram avaliados os teores e estoque de C orgânico nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-40 e 40-60 cm e a distribuição do C – substâncias húmicas na camada 0-10 cm. Na camada de solo de 0-20 cm, há um acréscimo no teor e estoque de C com o aumento da dose aplicada de lodo de esgoto, o que sinaliza para a possibilidade de sequestro de carbono em áreas tratadas com esse resíduo. A maior parte (50-66%) do C - substâncias húmicas está presente no solo na forma de humina, seguida do C associado à fração ácido fúlvico e do C associado à fração ácido húmico, nesta ordem. O uso de lodo de esgoto causa um maior acúmulo no solo de C-substâncias húmicas, não afetando a qualidade da matéria orgânica, já as proporções dessas frações em solos não foram alteradas.

² Comitê Orientador: Carlos Alberto Silva - UFLA (Major Professor), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

ABSTRACT

DIAS, Bruno de Oliveira. Storage of organic carbon and humic substances quantification of on Oxisol under continued application of sewage sludge. In: **Characterization of organic matter of on Oxisol under continued application of sewage sludge**. 2005, Cap.2, p.19-47. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.²

This study was carried out to evaluate the effect of successive application of sewage sludge, processed at Sewage Treatment Station of Barueri (SP), on the carbon (C) contents and stock, and to verify possible changes in the distribution and chemical nature of humic fractions from soil organic matter (C-humic substances). The experiment was installed in 1999 at Embrapa Environment Experimental area, in Jaguariúna Municipality (SP), in an Oxisol, and the data were obtained after six cultivations of corn. The sewage sludge application, in different experimental plots, consists of the following doses (dry basis): 0, 30, 60, 120 and 240 Mg ha⁻¹. The studied treatments were: (LB0) control, without sewage sludge addition; (NPK) mineral fertilization indicated for corn; (LB1) sewage sludge application aiming supply the need to N of corn; (LB2) application of twice the dose recommended in LB1; (LB4) application of four times of the dose applied in LB1 and (LB8) application of eight times the nitrogen dose required by the corn; as a reference, it was sampled an area under forest close to the experiment. It was analysed the contents and stocks of organic C in the following soil depths: 0-10, 10-20, 20-40 and 40-60 cm and the distribution of the C-humic substances in the layer of 0-10 cm. In the soil layer of 0-20 cm, there is an increase in the content and organic C Stock as sewage sludge applied increases and this signals for the possibility of C sequestration in areas fertilized with sewage sludge. Most of C (50-66%) associated to the humic substances is present in the soil in humin form, followed by the C associated with fulvic acid fraction and C associated humic acid fraction, in this order. The sewage sludge use causes a larger accumulation in the soil of C-humic substances, not high enough to change the proportions of humic fractions in the soil organic matter.

² Guidance Committee: Carlos Alberto Silva - UFLA (Major Professor), Luiz Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

A conversão de áreas de vegetação natural em sistemas agrícolas geralmente acarreta, nas regiões tropicais, uma rápida perda de carbono orgânico do solo, em decorrência do aumento do processo de decomposição e do menor retorno de resíduos ao solo nos sistemas cultivados (Scholes & Breemen, 1997). Em solos de regiões tropicais e subtropicais, a matéria orgânica desempenha papel de fundamental importância na fertilidade, visto que estes solos são via de regra, altamente intemperizados, com uma baixa capacidade de troca de cátions (CTC) e baixo potencial de liberação de nutrientes para as plantas. Assim, a matéria orgânica, além de contribuir para o aumento da CTC do solo, libera nutrientes para as culturas em razão do processo de mineralização. Dessa forma, o manejo da matéria orgânica constitui em estratégia importante no sentido de preservar e, ou, manter a fertilidade de solos tropicais.

Nos últimos anos, a preocupação com a melhoria da qualidade dos solos tem mudado o foco das discussões em torno dos sistemas agrícolas e da importância da matéria orgânica, uma vez que, nos sistemas de manejo atuais, o intenso revolvimento do solo promove uma maior perda de carbono, resultando na degradação do solo. Dentre os diversos destinos dados ao lodo de esgoto, a aplicação em área agrícola vem adquirindo cada vez mais importância. Esse resíduo contém matéria orgânica, macro e micronutrientes que exercem um importante papel na fertilidade, afetando diretamente as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. O potencial agrônômico desse material se baseia nos teores de nutrientes e de carbono orgânico presentes na sua composição. Se parte do carbono orgânico presente no lodo de esgoto for resistente à degradação, seu teor no solo aumentará ao longo de sucessivas aplicações (Clapp et al., 1986; Metzger & Yaron, 1987; citados por Oliveira et al., 2002). Em solos tropicais muito intemperizados, onde a capacidade de troca catiônica é extremamente



dependente da matéria orgânica, o uso do lodo de esgoto é ainda mais atrativo, por representar uma fonte adicional de cargas e nutrientes no solo (Melo et al., 1994).

A matéria orgânica do solo é um dos maiores compartimentos terrestres de carbono e uma das principais fontes de emissão de gases-estufa para a atmosfera. Dependendo das práticas de manejo, o solo pode agir como fonte ou dreno de CO₂ atmosférico, contribuindo diretamente para intensificar o efeito estufa (Sá, 2001). O uso agrícola do lodo de esgoto torna-se uma alternativa viável para reduzir o impacto ambiental da exploração agropecuária. Segundo Bettiol & Camargo (2001), alguns dos efeitos causados pela aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas estão diretamente relacionados com a persistência da carga orgânica do resíduo nesses solos.

Em solos tropicais, os efeitos da adição de lodo de esgoto sobre o carbono orgânico, quando ocorrem, são temporários (Vaz & Gonçalves, 2002; Carmo, 2001), porém, alguns estudos têm verificado, em longo prazo, aumentos lineares nos teores de carbono do solo com a aplicação de doses crescentes de lodo (Oliveira et al., 2002; Marques, 1996).

As substâncias húmicas são consideradas o estágio final da evolução dos compostos de C no solo (Stevenson, 1994). Os principais processos químicos, físicos e biológicos do solo são influenciados pela matéria orgânica, sendo fundamental a quantificação das frações que a compõem para compreender os processos que regulam ou determinam as propriedades do solo (Peixoto, 1997). Em geral, as substâncias húmicas são os componentes mais estáveis da matéria orgânica, representando até 80% do carbono presente no solo. Por ser um material humificado, o lodo de esgoto pode contribuir para o aumento dos teores e proporções do húmus presente no solo, notadamente de ácidos húmicos e fúlvicos, o que pode implicar em modificações nas características químicas e físicas do solo. Nos solos, a estrutura e a composição das substâncias húmicas

parecem ser influenciadas, dentre outros parâmetros, pelo material de origem, pelo pH, pela vegetação e pelo sistema de manejo do solo (Dick et al., 1999).

Pela importância que a matéria orgânica exerce sobre a sustentabilidade de ecossistemas brasileiros e em face das alterações que diferentes sistemas de uso e manejo de solo exercem sobre a dinâmica do carbono e sobre o efeito estufa, torna-se necessária a realização de ações de pesquisas no sentido de verificar as práticas mais conservacionistas como meio de aumentar o armazenamento de matéria orgânica no solo e de reduzir o fluxo de gases estufa para a atmosfera.

Este estudo teve como objetivo avaliar o teor e o estoque de carbono em Latossolo tratado com doses crescentes de lodo de esgoto e verificar o impacto da adição desse resíduo sobre os teores de carbono na forma de substâncias húmicas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da área experimental

A área em estudo está localizada no Campo Experimental da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna (SP), na latitude de 22°41' Sul, longitude 47° W Gr. e altitude de 570 metros, sendo o experimento conduzido em Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa (450 g kg⁻¹ de argila).

2.2 Caracterização do lodo de esgoto utilizado no experimento

O lodo de esgoto utilizado no experimento foi proveniente da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP, em Barueri, SP (Lodo de Barueri – LB). Esse resíduo é formado a partir da compostagem controlada de material sólido originário de esgoto doméstico e industrial produzido no entorno da cidade de São Paulo, após digestão aeróbica e anaeróbica, sendo apresentadas na Tabela 2.1 as doses aplicadas no experimento por tratamento e por cultivo de milho (*Zea mays* L.) e, na Tabela 2.2, algumas características químicas do lodo.

TABELA 2.1 Doses de lodo aplicadas no experimento por tratamento e por cultivo de milho.

Tratamento	Lodo de esgoto (base seca; Mg ha ⁻¹)						Dose acumulada
	Cultivo de milho						
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	
LB0	0	0	0	0	0	0	0
LB1	8	4	5,5	5,5	3,2	3,8	30
LB2	16	8	11	11	6,4	7,8	60
LB4	32	16	21,5	21,5	13,0	16,0	120
LB8	64	32	43	43	26	32	240

(LB0) testemunha, sem adição de lodo; (LB1) aplicação de lodo de esgoto visando suprir a necessidade de N pela cultura; (LB2) aplicação de duas vezes a dose recomendada em LB1; (LB4) aplicação de quatro vezes da dose aplicada em LB1 e (LB8) aplicação de oito vezes a dose de nitrogênio requerida pelo milho.

TABELA 2.2 Características químicas do lodo de esgoto aplicado no experimento.

Parâmetro ⁽¹⁾	Unidade ⁽²⁾	Sexto cultivo ⁽³⁾	Teores máximos toleráveis ⁽⁴⁾
pH	—	5,8	—
P	g kg ⁻¹	22,0	—
Umidade*	(%)	75,2	—
Sólidos voláteis	(%)	55,5	—
K	g kg ⁻¹	1,3	—
N total*	g kg ⁻¹	49,0	—
Na	g kg ⁻¹	0,60	—
Ca	g kg ⁻¹	30,8	—
Mg	g kg ⁻¹	3,7	—
S	g kg ⁻¹	13,5	—
C	g kg ⁻¹	340,0	—
Al	mg kg ⁻¹	22710,7	—
Fe	mg kg ⁻¹	39165	—
Mn	mg kg ⁻¹	341,6	—
B	mg kg ⁻¹	21,2	—
Cd	mg kg ⁻¹	12,3	85
Zn	mg kg ⁻¹	3037	7500
Cu	mg kg ⁻¹	921,5	4300
Cr	mg kg ⁻¹	888,0	3000
Ni	mg kg ⁻¹	441,1	420
Hg	mg kg ⁻¹	<1	57
Se	mg kg ⁻¹	<1	100
Mo	mg kg ⁻¹	<1	75
Ar	mg kg ⁻¹	<1	75

⁽¹⁾ Determinados no IAC (Campinas, SP) seguindo protocolo analítico da EPA – SW – 846 – 3051, descrito em Abreu et al. (2001); ⁽²⁾ Valores expressos no material seco; ⁽³⁾ Média de amostras no 1º, 2º, 3º, 4º, 5º e 6º cultivo de milho; ⁽⁴⁾ CETESB (1999). * Valores de umidade e N total determinados em amostras recebidas nas condições originais, na Embrapa Meio Ambiente.

2.3 Delineamento experimental e tratamentos

Foram empregados, no estudo, seis tratamentos distribuídos em delineamento de blocos casualizados com três repetições, sendo utilizadas parcelas experimentais de 20 x 10 m, perfazendo uma área de 200 m² cultivado com milho (*Zea mays* L.). Os tratamentos estudados foram: (LB0) testemunha sem adição de lodo de Barueri e (NPK) fertilização mineral indicada para a cultura do milho (Raij et al., 1996). As doses de lodo de esgoto foram definidas de acordo com os teores de nitrogênio nesse resíduo e com base na necessidade de N do milho, sendo utilizado (LB1) aplicação de lodo de esgoto visando suprir

a necessidade de N do milho; (LB2) aplicação de duas vezes a dose de lodo recomendada em LB1; (LB4) aplicação de quatro vezes a dose de lodo recomendada em LB1; e (LB8) aplicação de oito vezes a dose de nitrogênio requerida pelo milho e recomendada em LB1. Como referência, foi amostrada uma área sob mata nas adjacências do experimento.

O estudo da Embrapa Meio Ambiente foi implantado em 1999 e vem sendo tratado anualmente com crescentes doses de lodo de esgoto oriundo da Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri (ETE – Barueri). Até o momento, já foram realizados seis cultivos sucessivos com milho, sendo aplicadas, durante os últimos 4 anos, doses de lodo que corresponderam, em base seca, a: LB0 (0 Mg ha⁻¹), LB1 (30 Mg ha⁻¹), LB2 (60 Mg ha⁻¹), LB4 (120 Mg ha⁻¹) e LB8 (240 Mg ha⁻¹). A fim de proporcionar condições iguais de expressão dos tratamentos testados, os restos culturais de milho foram retirados da área experimental após o término de cada ciclo de cultivo.

Nas aplicações, o lodo foi distribuído em área total das parcelas experimentais e incorporado ao solo a uma profundidade de 20 cm com o auxílio de enxada rotativa e arado de disco. As amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-40, 40-60 cm e secas ao ar; em seguida, foram moídas, passadas em peneira de 2 mm (terra fina seca ao ar - TFSA) e caracterizadas quimicamente, seguindo protocolos analíticos descritos em Silva (1999), sendo os resultados apresentados na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 Caracterização química dos solos utilizados no experimento.

Tratamento ⁽¹⁾	pH ⁽²⁾	P ⁽³⁾	K	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H+Al	T	V
		mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%
LB0	5,6	1,9	32,3	2,7	1,6	0,3	4,9	9,3	47
LB1	5,6	21,8	40,0	3,8	1,4	0,1	4,8	10,1	52
LB2	5,9	62,8	35,3	4,6	1,6	0	4,0	10,3	61
LB4	5,8	113,6	30,3	5,0	1,5	0	4,8	11,4	57
LB8	5,2	175,1	44,7	4,8	1,4	0,2	5,9	12,2	52
Mata	4,2	1,9	33,5	0,8	0,2	2,6	13,8	14,9	7
NPK	5,8	8,4	70,0	3,5	2,2	0,1	4,1	9,9	59

⁽¹⁾ LB0 (0 Mg ha⁻¹), LB1 (30 Mg ha⁻¹), LB2 (60 Mg ha⁻¹), LB4 (120 Mg ha⁻¹) e LB8 (240 Mg ha⁻¹); ⁽²⁾ pH em água: relação (1: 2,5); ⁽³⁾ P extraído por Mehlich 1.

Com base nas doses aplicadas para os distintos tratamentos (Tabela 2.1) e no teor de carbono orgânico contido no lodo de esgoto (Tabela 2.2) foi determinado o aporte de carbono no solo referente a cada dose de lodo de esgoto aplicada.

2.4 Análises químicas das amostras de solo

O teor de carbono orgânico nas amostras foi determinado pelo método proposto por Yeomans & Bremner (1988), cujo princípio é a oxidação a quente com dicromato de potássio e titulação do dicromato remanescente com sulfato ferroso amoniacal. O estoque de carbono em cada profundidade do solo foi obtido pelo uso da fórmula: teor de C (g kg⁻¹) x densidade do solo (kg dm⁻³) x espessura da camada do solo (cm). A densidade, em cada profundidade do solo, foi determinada com auxílio de cilindros de aço de 4 cm de diâmetro e 4 cm de altura.

Para avaliar a qualidade da matéria orgânica, utilizou-se o método de extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas descrito por Benites et al., (2003), através do qual a matéria orgânica do solo é fracionada em função da solubilidade diferenciadas das substâncias húmicas em meios alcalino e ácido, determinando-se os teores de carbono total nas frações obtidas, ou seja, o C associado à humina (C-HU), a fração ácido húmico (C-FAH) e a

fração ácido fúlvico (C-FAF). A extração das substâncias húmicas foi feita usando-se solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ na relação solo:extrator de 1:10 p/v, utilizando-se, para isso, 1,0 g de solo e 10,0 mL da solução extratora. A extração foi realizada durante 24 h. A separação da fração solúvel em álcali (fração ácido húmico + fração ácido fúlvico), denominada extrato alcalino (EA) do resíduo, denominado humina (HU), foi feita por centrifugação a 9.000 rpm por 10 minutos, seguida de duas lavagens do resíduo com a mesma solução, adicionando-se os extratos aos materiais anteriormente reservados. O resíduo foi reservado para a determinação do carbono na forma de humina (C-HU). Em seqüência, o extrato alcalino teve o pH ajustado para 1,5 ± 0,5 com H₂SO₄ a 20%, permanecendo, a seguir, em repouso por 18 h. até a decantação do precipitado formado. O precipitado denominado de fração ácido húmico (FAH) foi separado da fração solúvel, chamada de fração ácido fúlvico (FAF) por filtração, utilizando-se o sistema asséptico Sterifil, Millipore, com sistema de filtragem de 47 mm de diâmetro e filtro de 0,45 µm. A FAH foi rediluída em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e teve o volume completado para 50 mL; o volume da FAF foi ajustado para 50 mL utilizando água destilada. Na determinação do C orgânico nas frações HU, FAH e FAF, seguiu-se o mesmo princípio analítico descrito para a determinação de carbono orgânico nas amostras de solo, exceto nas frações AH e AF em que utilizou o volume de 5 mL de solução do extrato obtido no fracionamento. Foram calculadas as relações entre as frações ácido húmico e ácido fúlvico (FAH:FAF) e as relações entre as frações solúveis em extrato alcalino (fração ácido húmico + fração ácido fúlvico) e o resíduo (humina).

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente por meio da análise de variância e de regressão, utilizando as três repetições de campo, com o nível de significância de 1% de probabilidade, sendo utilizado nessa etapa o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teor e estoque de carbono

Os teores de carbono orgânico, avaliados 60 dias após a sexta aplicação de lodo, aumentaram de modo significativo ($P < 0,001$) para as camadas de solo de 0-10 e 10-20 cm em razão do acréscimo nas doses aplicadas de lodo de esgoto (Figura 2.1). Os valores médios de C orgânico no solo (0-10 cm), para os tratamentos que não receberam adubação com lodo, foram de $18,2 \text{ g kg}^{-1}$, enquanto, para os tratamentos que receberam aplicações sucessivas, num total de até 240 Mg ha^{-1} (base seca), LB8, os teores de C orgânico foram de $32,6 \text{ g kg}^{-1}$. Assim, em seis cultivos de milho, a aplicação continuada de lodo de esgoto no tratamento com maior dose aplicada desse resíduo proporcionou, em relação à testemunha (LB0), um aumento médio de 79% no teor de C orgânico da camada superficial do Latossolo estudado. Uma alteração resultante desse maior armazenamento de carbono no solo foi o aumento da CTC a pH 7,0 (Tabela 2.2), que subiu de $9,3 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ na testemunha para $12,2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ no tratamento LB8.

Estudos têm evidenciado a possibilidade de manutenção ou aumento nos teores de carbono dos solos em função da aplicação de lodo de esgoto. Fernandes et al. (2004), em estudo realizado na mesma área do presente trabalho até a quarta aplicação do lodo, verificaram que a aplicação por um longo período de tempo desse resíduo resultou em maior acúmulo de carbono no solo, sendo esse incremento atribuído ao carbono oriundo do lodo de esgoto. Rocha et al. (2004), avaliando os efeitos de doses crescentes de lodo de esgoto na fertilidade de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, na cultura do eucalipto, observaram que, aos 32 meses após aplicação do lodo, houve aumento nos teores de C orgânico com o acréscimo das doses de lodo usadas, em comparação com o

tratamento testemunha e o que recebeu apenas adubação mineral, sendo esse maior acúmulo verificado nas camadas de solo de 5-10 e 10-20 cm.

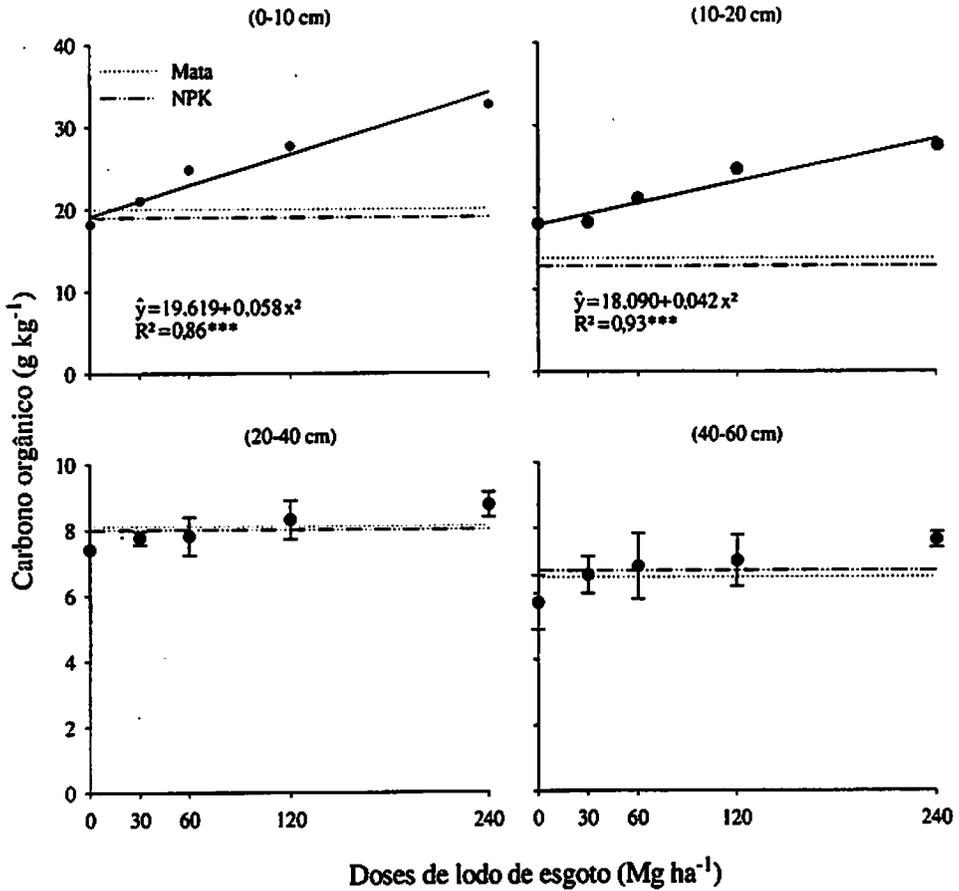


FIGURA 2.1 Teores de C orgânico nas profundidades de 0-10; 10-20; 20-40 e 40-60 cm de Latossolo sob efeito de doses crescentes de lodo: Testemunha (LB0), 30 Mg ha⁻¹ (LB1), 60 Mg ha⁻¹ (LB2), 120 Mg ha⁻¹ (LB4) e 240 Mg ha⁻¹ (LB8) oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, SP. (***: significativo a 0,1% de probabilidade)

Houve uma tendência de aumento nos teores de carbono com o aumento da profundidade do solo nas camadas de 20-40 cm e 40-60 cm, contudo não houve diferenças estatísticas entre as médias dos tratamentos avaliados para os teores de C orgânico. A ausência de influência do lodo nos teores de carbono em profundidade, possivelmente se deve ao fato do lodo ser aplicado na camada de aração, o que contribui para o maior acúmulo de matéria orgânica na camada superficial. Em comparação com as camadas de superfície, os teores de carbono em subsolo foram menores, o que é comum e se explica pela deposição dos resíduos vegetais ser restrita à camada superficial e pela baixa solubilidade e mobilidade de compostos orgânicos em solo (Stevenson, 1994). Esse menor armazenamento de C em subsolo já foi verificado por outros autores, sendo exemplos os estudos de Silva et al. (1994) e Freixo et al. (2002).

Em geral, os dados obtidos revelam que o lodo de esgoto proporcionou aumentos significativos nos teores de C orgânico do solo até a camada 0-20 cm, havendo a possibilidade de incrementos maiores por ocasião de aumento das doses.

O solo também pode ser uma importante opção de dreno do carbono da atmosfera e armazenamento temporário nos diferentes compartimentos da matéria orgânica (Amado et al., 2003). Os estoques de carbono são determinados pelo balanço das entradas de C no solo, como aplicação de resíduos orgânicos, e das saídas, por meio da decomposição da matéria orgânica. Por isso, é necessário adotar sistemas de manejo que priorizem o aumento do aporte de carbono no solo, proporcionando melhorias ambientais para o crescimento das plantas que, ao produzirem mais biomassa, favorecem o sequestro de CO₂ da atmosfera.

Segundo Fernandes et al. (1997), a substituição da mata nativa por sistemas de cultivo implica em uma redução nos teores de C orgânico e, conseqüentemente, no estoque, o que pode ser observado na Figura 2.2.

Comparando o tratamento LB0 e a Mata (referência) na profundidade 0-10 cm, observa-se uma redução do estoque de carbono da ordem de 11,2%, porém a aplicação de lodo de esgoto sobre o solo proporcionou, nas camadas superficiais, maior armazenamento de matéria orgânica que o verificado na área sob mata.

O armazenamento de carbono foi significativamente maior ($P < 0,001$) para os tratamentos com maiores doses de lodo de esgoto em comparação com a testemunha, para o qual os valores variaram entre 24,6 Mg ha⁻¹ a 43,5 Mg ha⁻¹ e 26,6 Mg ha⁻¹ a 34,1 Mg ha⁻¹ nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente (Figura 2.2).

O lodo proporcionou incrementos no estoque de carbono em relação ao LB0 para a camada de 0-10 cm e esses aumentos foram de 13,2% no LB1; 20,5% no LB2; 37,6% no LB4 e 76,9% no LB8. As doses de lodo de esgoto aplicadas proporcionaram um efeito residual no teor de carbono de 3,0 g kg⁻¹; 6,6 g kg⁻¹; 9,5 g kg⁻¹ e 14,5 g kg⁻¹ para os tratamentos que receberam 30 Mg ha⁻¹; 60 Mg ha⁻¹; 120 Mg ha⁻¹ e 240 Mg ha⁻¹, respectivamente, em comparação com a testemunha. O aumento nos estoques de carbono nessas camadas pode ser justificado pela qualidade e quantidade aplicada do lodo, que promovem uma menor taxa de mineralização. A matéria orgânica do lodo de esgoto, sujeita à intensiva digestão aeróbica e anaeróbica nas estações de tratamento, é relativamente estável do ponto de vista químico (com maior grau de humificação) e isso promove incrementos no teor de C orgânico de solos tratados sucessivamente por esse resíduo, o que poderia ser uma explicação para a baixa taxa de degradação do material orgânico adicionado (Gerzabek et al. 2001).

O aumento nos teores de carbono nesse estudo, tem consequência direta nos estoques de C, além de ter ocorrido devido às aplicações elevadas e contínuas de lodo de esgoto e menores taxa de mineralização, concordando com os resultados obtidos por Oliveira et al. (2002), pode ser explicado também por

uma maior produção de biomassa vegetal, ocasionando um maior aporte de matéria orgânica oriunda da decomposição das raízes do milho que permaneceram no campo após a colheita, uma vez que nesse experimento a produção de biomassa da parte aérea foi desconsiderada, por ter sido retirada da área.

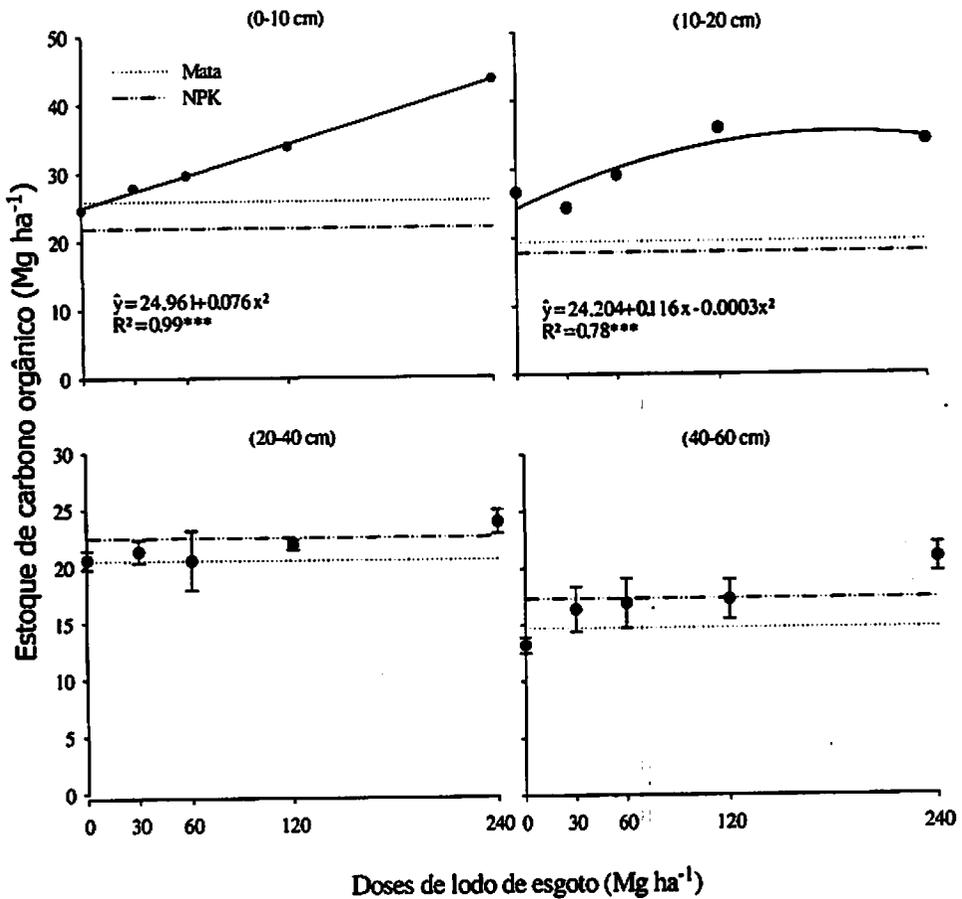


FIGURA 2.2 Estoque de C orgânico nas profundidades de 0-10; 10-20; 20-40 e 40-60 cm de Latossolo sob efeito de doses crescentes de lodo: Testemunha (LB0), 30 Mg ha⁻¹ (LB1), 60 Mg ha⁻¹ (LB2), 120 Mg ha⁻¹ (LB4) e 240 Mg ha⁻¹ (LB8) oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, SP. (***: significativo a 0,1% de probabilidade)

Trabalhos realizados por Carmo (2001) e Vaz & Gonçalves (2002) em solos tropicais mostraram que os efeitos do lodo de esgoto sobre o C orgânico dos solos são temporários, pois a adição desse resíduo estimula a atividade microbiana, a qual atua sobre frações orgânicas de fácil decomposição causando diminuição nos teores de matéria orgânica, sendo a baixa relação C:N e a disponibilidade de nutrientes presentes no lodo fatores que favorecem a atividade dos microrganismos logo após a sua aplicação. Andrade (2004), em estudo que procurou determinar o efeito da aplicação de doses de biossólido sobre os estoques de C e N de um Latossolo cultivado com eucalipto, após cinco anos da aplicação do resíduo, não observou alterações do C do solo em função dos tratamentos testados.

Em profundidade, constatou-se uma diminuição do estoque de carbono, em relação às camadas superficiais. Nas camadas de solo de 20-40 e 40-60 cm não foram verificadas diferenças significativas dos estoques de C entre os tratamentos. Essa redução foi mais acentuada quando se compararam os estoques na camada superficial aos das camadas subseqüentes, estando esse fato relacionado com a incorporação do resíduo em superfície, já que a matéria orgânica é pouco móvel no perfil de solo e grande a dificuldade de se aumentar, em subsolo, o conteúdo de carbono em solos de regiões tropicais em decorrência da rápida decomposição.

Na Figura 2.3 são apresentados os estoques de carbono acumulado até a profundidade de 60 cm. As doses de lodo promoveram incrementos significativos em comparação com a testemunha (LB0), sendo esses acréscimos de 3,2%, 10,6%, 25,1% e 40,5% para os tratamentos LB1, LB2, LB4 e LB8, respectivamente. Devido ao efeito condicionador do solo é possível inferir que o lodo de esgoto promoveu melhorias nas propriedades químicas, físicas e biológicas do mesmo, proporcionando um maior desenvolvimento do sistema radicular do milho em profundidade, a qual é uma gramínea capaz de produzir

quantidade elevada de biomassa radicular, e isso pode ter resultado em um maior aporte de carbono em profundidade, devido à rizodeposição.

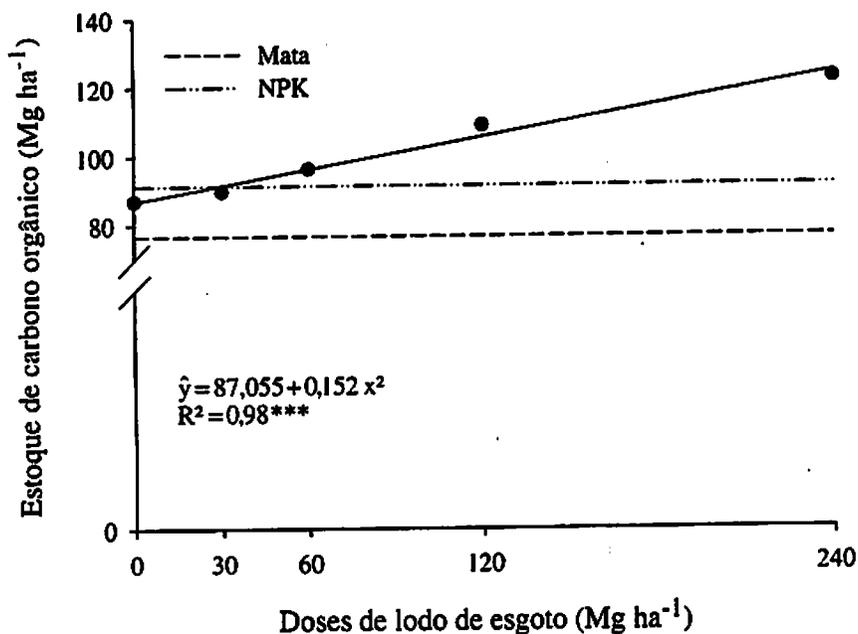


FIGURA 2.3 Estoque de C orgânico na profundidade de 0-60 cm em Latossolo sob efeito de doses crescentes de lodo: Testemunha (LB0), 30 Mg ha⁻¹ (LB1), 60 Mg ha⁻¹ (LB2), 120 Mg ha⁻¹ (LB4) e 240 Mg ha⁻¹ (LB8) oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, SP. (***: significativo a 0,1% de probabilidade)

3.2 Quantificação de carbono nas substâncias húmicas

Os teores de carbono nas frações ácido húmico (C-FAH), ácido fúlvico (C-FAF) e humina (C-HU), determinados em amostras de solo de 0-10 cm de profundidade, coletadas no experimento instalado em Jaguariúna, SP, são apresentados na Figura 2.4. A aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto promoveu modificações nos teores das frações humificadas da matéria orgânica, ocorrendo aumentos significativos nos teores de C das três frações analisadas.

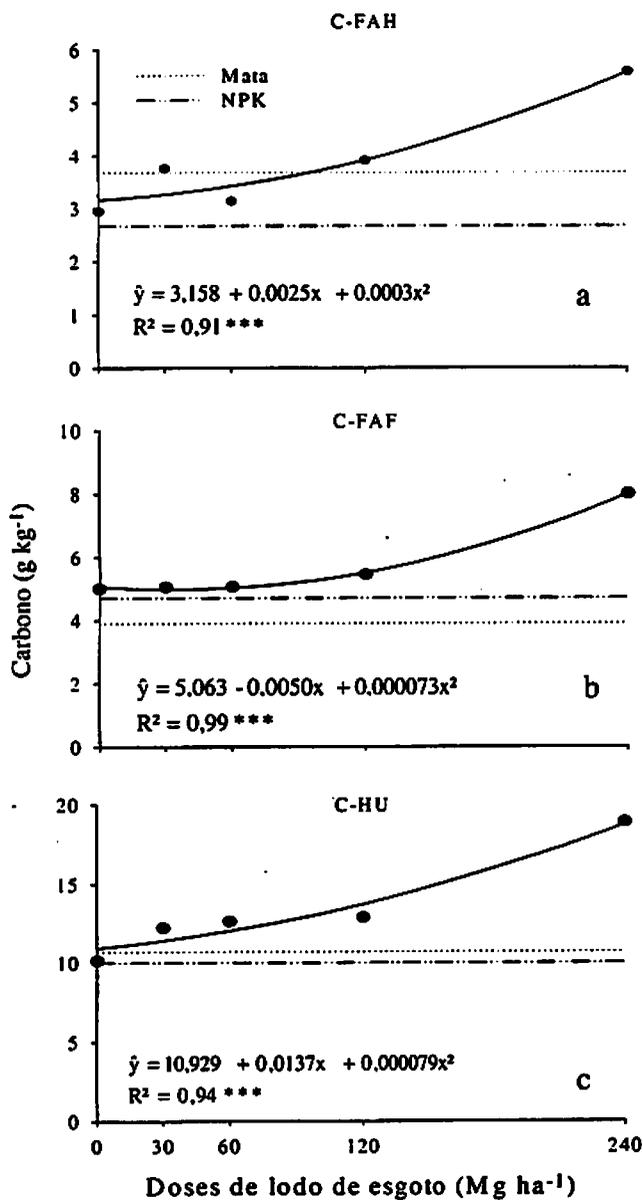


FIGURA 2.4 Teores de carbono nas frações ácido húmico (C-FAH), ácido fúlvico (C-FAF) e humina (C-HU) em Latossolo sob efeito de doses crescentes de lodo: Testemunha (LB0), 30 Mg ha⁻¹ (LB1), 60 Mg ha⁻¹ (LB2), 120 Mg ha⁻¹ (LB4) e 240 Mg ha⁻¹ (LB8) oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, SP. (***: significativo a 0,1% de probabilidade)

Na Figura 2.4a são apresentados os teores de C-FAH, que aumentaram de forma quadrática com o acréscimo das doses de lodo aplicadas, apresentando um coeficiente de determinação (R^2) igual a 91%, e significância em nível que 1% de probabilidade. O teor médio de C-FAH é igual a 2,94 g kg⁻¹ na testemunha (0 Mg ha⁻¹) e, com o aumento das doses de lodo de esgoto aplicadas, há um incremento do teor de C-FAH, chegando a atingir uma média de 5,58 g kg⁻¹ no tratamento em que a dose acumulada de lodo de esgoto aplicada foi de 240 Mg ha⁻¹.

A elevação no conteúdo de C-FAH pode ser indicador de melhoria da qualidade do húmus ou do incremento da atividade biológica que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas, segundo Orlov (1998), citado por Canellas et al. (2001). Esse aumento no teor de C associado às substâncias húmicas no latossolo estudado reflete o maior aporte de húmus no solo com a adição de lodo de esgoto, uma vez que esse resíduo, por ser compostado antes de ser aplicado no solo, é rico em C humificado, e mais enriquecido em C-FAH, em relação ao C-FAF e C-HU, segundo Inbar et al. (1990).

As doses de lodo de esgoto usadas, do mesmo modo, exerceram influência sobre os teores de C-FAF (Figura 2.4b), sendo essa influência explicada por meio da regressão quadrática com um $R^2 = 99\%$. O tratamento com aplicação de 240 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto foi o que proporcionou maior aumento em relação à testemunha, com incremento de 61% do C-FAF.

De modo similar aos teores de C-FAH e C-FAF, foi verificado um acréscimo nos teores de C na fração humina (C-HU) com o aumento das doses de lodo de esgoto aplicadas (Figura 2.4c). Em comparação com o tratamento que não recebeu aplicação de lodo de esgoto, os aumentos no C-HU corresponderam a 20,7% no LB1; 24,3% no LB2; 27% no LB4 e 86% no LB8. Em comparação com as demais frações, o teor de C-HU foi maior, sendo essa maior presença de humina no solo possivelmente relacionada à estabilidade da ligação que existe

entre esse componente e a fase mineral do solo, como também devido a uma maior resistência à decomposição dessa fração húmica (Stevenson, 1982). Em geral, a maior dose de lodo promoveu incrementos de 90%; 61% e 86% para os teores de C nas frações ácido húmico, ácido fúlvico e humina, respectivamente, em comparação com o tratamento que não recebeu aplicação do resíduo. A aplicação continuada de lodo de esgoto proporciona um aumento no solo de C associado às substâncias húmicas.

Na Figura 2.5 são apresentados os resultados da porcentagem de carbono em relação ao C orgânico, para fração ácido húmico (%C-FAH/C), fração ácido fúlvico (%C-FAF/C) e humina (%C-HU/C) em cada tratamento estudado. Em relação à %C-FAH/C (Figura 2.5a), a aplicação crescente de doses de lodo promoveu uma redução de 29% do carbono associado a essa fração até a dose de lodo equivalente a 60 Mg ha⁻¹; com o incremento das doses, a contribuição do C-FAH para o C orgânico aumentou, com tendência a superar o tratamento testemunha.

Para o atributo %C-FAF/C (Figura 2.5b), o melhor ajuste para explicar a tendência dos dados foi o quadrático, com um coeficiente de determinação R²= 76% (p<0,01). As doses de lodo aplicadas reduziram essa relação até a dose 60 Mg ha⁻¹ em torno de 32% em comparação com a dose testemunha. A partir da dose 120 Mg ha⁻¹ houve um aumento na proporção de carbono associado à fração ácido fúlvico.

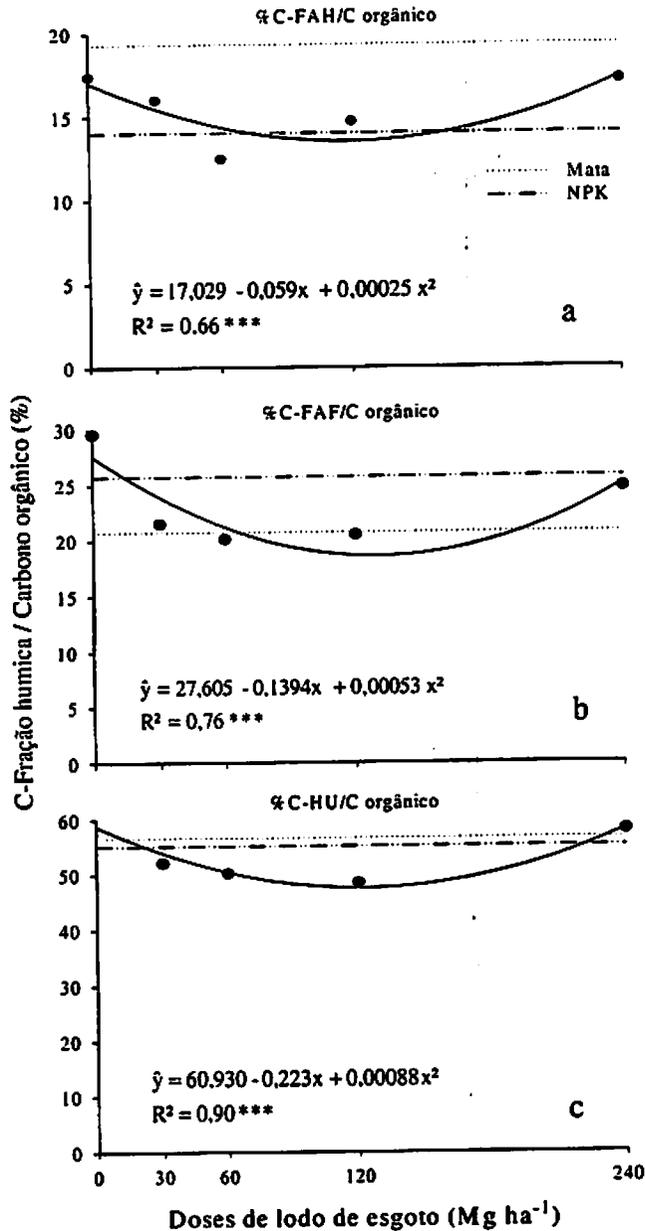


FIGURA 2.5 Percentagem de carbono nas frações ácido húmico (C-FAH), ácido fúlvico (C-FAF) e húmica (C-HU) em Latossolo sob efeito de doses crescentes de lodo: Testemunha (LB0), 30 Mg ha⁻¹ (LB1), 60 Mg ha⁻¹ (LB2), 120 Mg ha⁻¹ (LB4) e 240 Mg ha⁻¹ (LB8) oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, SP. (***: significativo a 0,1% de probabilidade)

O ácido fúlvico é solúvel tanto em meio ácido como em meio alcalino e pode migrar para camadas inferiores (Souza & Melo, 2003), o que pode causar um enriquecimento relativo de ácido húmico na camada superficial; entretanto, comparando os valores obtidos para %C-FAF/C e %C-FAH/C nos primeiros 10 cm do solo (Figuras 2.5a e 2.5b), verifica-se um maior acúmulo de fração ácido fúlvico nessa camada, sendo uma possível explicação a predominância de ácido fúlvico sobre o ácido húmico no lodo de esgoto aplicado no solo. Esse fenômeno também foi observado por Canellas (1999), avaliando alterações na distribuição das frações humificadas em amostras de solo adubadas com lodo de esgoto e composto de lixo urbano.

É possível observar que a %C-HU/C (Figura 2.5c) apresentou um comportamento quadrático com $R^2 = 90\%$, e o tratamento onde se aplicou 60 Mg ha⁻¹ de lodo promoveu uma redução da ordem de 20,5%, comparando com testemunha. A partir da dose 120 Mg ha⁻¹ (LB4), houve tendência de o C-HU contribuir mais para o C orgânico, em relação ao tratamento sem adição de lodo. Dentre todas as frações humificadas, a humina (%C-HU) foi a que mais contribuiu para o C orgânico, correspondendo o C-HU, em média, de 50 a 66% do C, o que está de acordo com os valores encontrados por outros autores (Leite et al. 2003; Souza et al. 2003), que determinaram em solo, teores de C-humina representando de 50 a 78% do C orgânico.

Em geral, analisando os dados da Figura 2.5 (%C-FAF/C; %C-FAH/C e %C-HU/C), observa-se que o aumento nas proporções das substâncias húmicas ocorreu devido o incremento da humina e do ácido fúlvico. Segundo Canellas et al. (2001), a transformação da matéria orgânica pode não estar favorecendo a formação de ácido húmico e possivelmente está havendo a estabilização direta, via interação com a fração mineral, e sua dissociação em moléculas menos condensadas.

As relações entre as frações das substâncias húmicas são apresentadas na Figura 2.6. A relação EA/HU não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos. Esse índice indica a iluviação da matéria orgânica. Em geral, em horizontes superficiais, as relações EA/HU são menores que 1,0.

A relação entre os teores de carbono na forma de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos, entretanto, observa-se que os dados são inferiores a 1,0, demonstrando um predomínio de ácido fúlvico na fração humificada. Segundo Canellas (1999), o ácido fúlvico é a fração mais reativa, porém com reduzida estabilidade indicando uma característica desfavorável, pois pode facilitar o fenômeno de lixiviação de cátions e iluviação de argilas humificadas. Em solos tropicais, a intensa mineralização da matéria orgânica e as restrições edáficas à atividade biológica tornam os valores da relação AH/AF reduzidos.

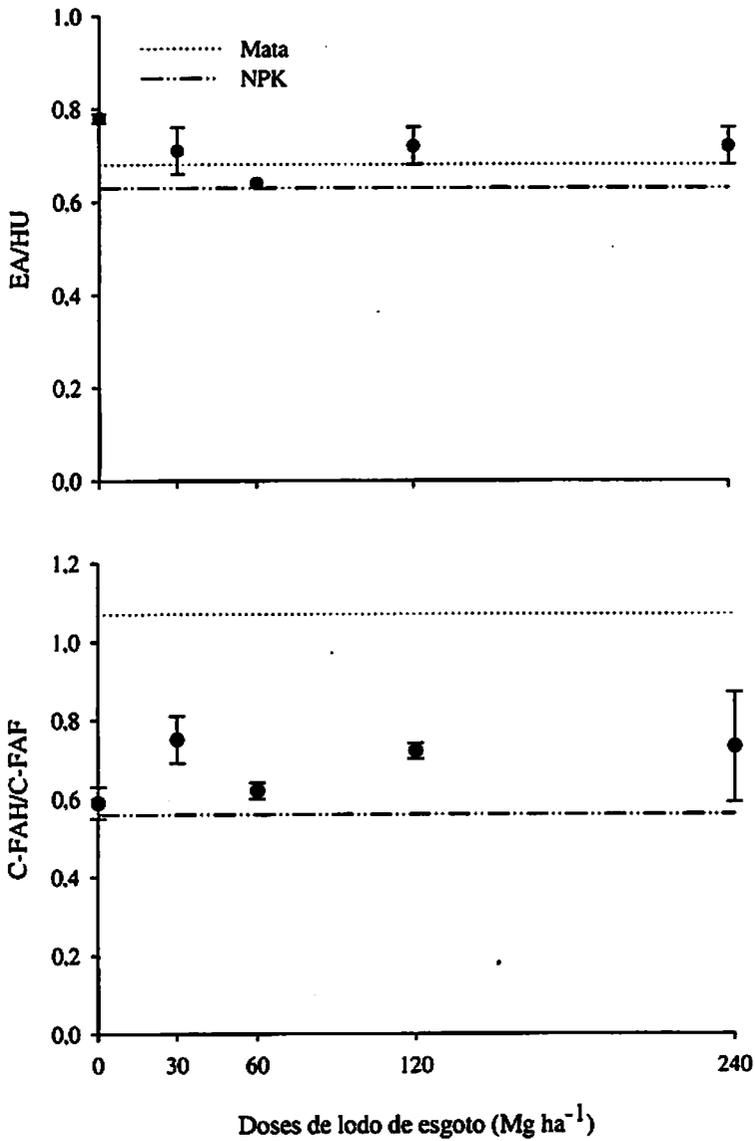


FIGURA 2.6 Relação entre extrato alcalino e humina e os teores de carbono na forma de fração ácido húmico e fração ácido fúlvico em Latossolo sob efeito de doses crescentes de lodo: Testemunha (LB0), 30 Mg ha⁻¹ (LB1), 60 Mg ha⁻¹ (LB2), 120 Mg ha⁻¹ (LB4) e 240 Mg ha⁻¹ (LB8) oriundo da Estação de Tratamento de Barueri, SP.

4 CONCLUSÕES

O teor e o estoque de carbono orgânico aumentam significativamente na camada superficial de solo (0-20 cm) com o acréscimo nas doses de lodo de esgoto aplicadas.

Na camada de solo de 0-60 cm, o estoque de carbono na área que recebeu a maior dose acumulada de lodo de esgoto (240 Mg ha^{-1}) é 40,5% maior do que o verificado no solo em que esse resíduo não foi utilizado.

A aplicação continuada de lodo de esgoto resulta em maior acúmulo no solo de C-substâncias húmicas, não alterando significativamente a qualidade da matéria orgânica, pois as relações entre as frações ácido húmico/ácido fúlvico e extrato alcalino/humina não são alteradas.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, M.F.; ABREU, C.A.; ANDRADE, J.C. Determinação de fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro, manganês, zinco, níquel, cádmio, cromo e chumbo em ácido nítrico usando métodos da US-EPA. In: RAIJ, B.van. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. p.251-261.
- AMADO, T.J.; LOVATO, T., SPAGNOLLO, E. Potencial de sistemas de manejo no seqüestro de carbono. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29. 2003, Ribeirão Preto. Anais... Ribeirão Preto (SP): SBCS/UNESP, 2003. 15p. CD-ROM.
- ANDRADE, C.A. de. **Fração orgânica de biossólidos e efeito no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto**. 2004. 113 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.
- BENITES, V.M.; MÁDARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado e de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa, 2003. 7p. (Comunicado Técnico, 16).
- BETTIOL, W; CAMARGO, O.A. Reciclagem de lodo de esgoto na agricultura. In: MELO, I.S. et al. (Ed.). **Biodegradação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2001. p.93-113.
- CANELLAS, L.P. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.36, n.12, p.1529-1538, dez.2001.
- CANELLAS, L.P. **Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos**. 1999. 163p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.
- CARMO, J.B. **Impacto da aplicação de biossólidos nas atividades microbianas do solo**. Piracicaba, 2001. 105 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Aplicação de biossólidos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação.** São Paulo, 1999. Norma P 4230.

DICK, D.P., BURBA, P., HERZOG, H. Influence of extractant and soil type on molecular characteristics of humic substances from two brazilian soils. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v.10, p.140-145, 1999.

FERREIRA, D.F. **SISVAR software: versão 4.6.** Lavras: DEX/UFLA, 2003. Software.

FERNANDES, E.C.M. et al. Management control of soil organic matter dynamics in tropical land-use systems. **Geoderma**, Amsterdam, n.79, n.1, p.49-67, Sept. 1997.

FERNANDES, S.A.P. et al. Sewage sludge effects on gas fluxes at the soil-atmosphere interface, on soil $\delta^{13}\text{C}$ and on total soil carbon and nitrogen. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/geoderma>>. Acesso em: 04 dez. 2004.

FREIXO, A.A. et al. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.2, p.425-434, abr./jun. 2002.

GERZABEK, M.H.; HABERHAUER, G.; KIRCHMANN, H. Soil orgânica matter compartments and carbon-13 natural abundances in particle-size fractions of a long-term agricultural field experiment receiving organic amendments. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, p.352-358. jan./fev. 2001.

INBAR, Y.; CHEN, Y.; HADAR, Y. Humic substances formed during the composting of organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.54, p.1316-1323. Sept./Oct. 1990.

LEITE, L.F.C. et al. Estoques totais de carbono orgânico e seus compartimentos em argissolo sob floresta e sob milho cultivado com adubação mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.25, p.821-832, set./out. 2003.

MARQUES, M.O. Incorporação de lodo de esgoto em solo cultivado com cana-de-açúcar. 1996. 111p. Tese (Livre de Docência)-Universidade do Estado de São Paulo, Jaboticabal, SP.

MELO, W.J. et al. Efeito de doses crescentes de lodo de esgoto sobre frações da matéria orgânica e CTC de um latossolo cultivado com cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, n.3, p.449-455, set./dez. 1994.

OLIVEIRA, F.C. et al. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um latossolo amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH e CTC. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.26, n.2, p.505-519, abr./jun. 2002.

PEIXOTO, R.T.dos G. Matéria orgânica e a dinâmica das cargas elétricas dos solos: processos e conseqüências. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., 1997, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: SBCS/Embrapa-CNPS, 1997. 32p. CD-ROM.

RAIJ, B.van. et al. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. Campinas: IAC, 1996. 285p.

ROCHA, G.N.; GONÇALVES, J.L.M.; MOURA, I.M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com biossólido. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.28, p.623-639, 2004.

SÁ, J.C.M. Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo convencional e plantio direto. 2001. 141p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.

SCHOLES, R.J.; BREEMEN, N. Van. The effects of global change on tropical ecosystems. *Geoderma*, Amsterdam, n.79, n.1, p.9-24, set.1997.

SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.

SILVA, J.E.; LEMAINSKI, J.; RESCK, D.V.S. Perdas de matéria orgânica e suas relações com a capacidade de troca catiônica em solos da região de cerrados do oeste baiano. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.18, n.3, p.541-547, set./dez. 1994.

SOUZA, W.J.O.; MELO, W.J. Matéria orgânica em um latossolo submetido a diferentes sistemas de produção de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.6, p.1113-1122, nov./dez. 2003.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: Wiley, 1982. 443p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York: J. Wiley & Sons, 1994. 496p.

VAZ, L.M.S.; GONÇALVES, J.L.M. Uso de biossólidos em povoamento de *Eucalyptus grandis*: Efeito em atributos químicos do solo, no crescimento e na absorção de nutrientes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.3, p.747-758. jul./set. 2002.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science Plant Analysis**, v19, n.13, p.1467-1476. 1988.

CAPÍTULO 3

RESUMO

DIAS, Bruno de Oliveira. Uso da espectroscopia no infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto. In: _____ **Caracterização da matéria orgânica de latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto**. 2005. Cap.3, p.48-68. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.³

A análise de ácidos húmicos por técnicas espectroscópicas permite avaliar a qualidade da matéria orgânica do solo e o impacto ambiental do uso agrícola de lodo de esgoto. O objetivo desse trabalho foi caracterizar por meio da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier as possíveis mudanças na natureza química de ácidos húmicos e da matéria orgânica intacta (MOS “in situ”) extraídos de latossolo tratado com doses crescentes de lodo de esgoto. O experimento foi instalado em área do Campo Experimental da Embrapa Meio Ambiente, no município de Jaguariúna (SP), em Latossolo Vermelho distroférrico de textura argilosa, sendo os dados obtidos após seis cultivos de milho, e a aplicação, em diferentes parcelas experimentais, das seguintes doses de lodo (base seca): 0, 30, 60, 120 e 240 Mg ha⁻¹. Os tratamentos estudados foram: (LB0) testemunha, sem adição de lodo; (NPK) fertilização mineral indicada para a cultura do milho; (LB1) aplicação de lodo de esgoto visando suprir a necessidade de N pela cultura; (LB2) aplicação de duas vezes a dose recomendada em LB1; (LB4) aplicação de quatro vezes da dose aplicada em LB1 e (LB8) aplicação de oito vezes a dose de nitrogênio requerida pelo milho; como referência foi amostrada também uma área sob mata próxima ao experimento. Foram analisados, por meio da FTIR, ácidos húmicos e a MOS “in situ” de cada tratamento extraído de amostras de solo na camada 0-10 cm e o lodo de esgoto utilizado no experimento, além do índice de hidrofobicidade para as amostras de ácido húmico. A caracterização com FTIR possibilitou identificar grupos característicos da matéria orgânica presentes nos ácidos húmicos, no lodo de esgoto e na MOS “in situ”, sendo os maiores índices de hidrofobicidade obtidos para os ácidos húmicos de áreas que receberam doses de lodo superiores a 60 Mg ha⁻¹.

³ Comitê Orientador: Carlos Alberto Silva – UFLA (Orientador), Luis Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

ABSTRACT

DIAS, Bruno de Oliveira. Characterization of the humic acid extracted of Oxisol under application continued of sewage sludge by spectroscopy of absorption in the infrared. In _____ **Storage of organic carbon and oxisol humic substances characterization under continued application of sewage sludge**. 2005, Cap.3, p.48-68. Dissertation (Master's degree in Soils and Plant Nutrition) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.³

The humic acid analysis by spectroscopy techniques allows to evaluate the chemical composition of soil organic matter and the environmental impact of the sewage sludge agricultural use. The objective of this work was to characterize, by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the possible changes in the chemical nature of humic acids and organic matter intact (SOM "in situ") extracted from Oxisol fertilized with sewage sludge increasing doses. The experiment was installed at Experimental area of Embrapa Environment, in Jaguariúna Municipality (SP), in an Oxisol, and the data were obtained after six corn cultivations. It was added, in different experimental plots, the following sewage sludge doses (dry basis): 0, 30, 60, 120 and 240 Mg ha⁻¹. The studied treatments were: (LB0) control, without sewage sludge addition; (NPK) mineral fertilization required by corn; (LB1) sewage sludge application aiming to supply the need to N by corn; (LB2) application of twice the dose recommended in LB1; (LB4) application of four times of the dose applied in LB1 and (LB8) application of eight times the nitrogen dose required by the corn. As a reference was also sampled an area close to the experiment. Barueri sewage sludge, humic acids and SOM "in situ" of each treatment tested were analyzed by means of FTIR. The humic acid hidrofobicity index was also calculated. The characterization of humic acid by FTIR enabled identify characteristic groups present in the humic acids, in the sewage sludge and in MOS "in situ", and the biggest hidrofobicity index was obtained for humic acids extracted from soil samples which received sewage sludge doses higher than 60 Mg ha⁻¹.

³ Guidance Committee: Carlos Alberto Silva - UFLA (Major Professor), Luis Roberto Guimarães Guilherme – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos há uma preocupação crescente com a preservação do meio ambiente e isso tem exigido da sociedade a definição de políticas ambientais mais preservacionistas, sendo uma delas o tratamento dos efluentes e a disposição adequada dos resíduos (Andreoli & Pegorini, 1998). Nas grandes cidades brasileiras, é mais intenso o uso de recursos naturais e maior a produção de resíduos. Nesses centros urbanos, o descarte adequado dos resíduos, como composto de lixo e lodo de esgoto, é premente, em razão das grandes quantidades desses resíduos gerados nas usinas de compostagem e estações de tratamento de esgoto. Dentre as diversas alternativas para o descarte desses materiais na natureza (lixões, aterros, reuso, etc.), o uso agrícola tem se destacado por reduzir a pressão de exploração sobre os recursos naturais, viabilizar a ciclagem de nutrientes, promover a melhoria das condições químicas, físicas e biológicas dos solos, diminuir as emissões de CO₂ para a atmosfera, pelo incremento da matéria orgânica no solo e, ainda, num sentido mais amplo, por regular a dinâmica do carbono, podendo representar, no futuro próximo, mais um sumidouro desse elemento no solo (Lal et al., 1995; Bettioli & Camargo, 2001).

Em virtude da carga orgânica adicionada ao solo, o uso agrícola do lodo de esgoto tem sido recomendado. Entretanto, tão importante quanto verificar as melhorias das propriedades dos solos proporcionadas por esse resíduo é identificar a composição da sua fração orgânica e da matéria orgânica de solo adubado com lodo, podendo a composição química desses compostos orgânicos ser analisada por diferentes técnicas, tais como infravermelho, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura (Canellas et al. 2000), fluorescência (Rovira et al. 2002), pirólise e cromatografia, entre outras.

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta que permite analisar a natureza química, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio, a presença de proteínas e carboidratos e a eficiência do processo de purificação da amostra quanto a contaminantes como argila, sais e metais (Stevenson, 1982). Essa técnica baseia-se no fato de que os diversos tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes numa molécula absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho, em comprimento de onda característico, e isso leva a uma vibração de cada ligação química numa faixa espectral específica, a qual reflete o ambiente químico de inserção de cada grupo de átomos analisado (Ceretta et al., 1999).

Segundo Benites et al. (1999), a introdução da técnica de transformada de Fourier na determinação dos espectros de infravermelho proporcionou avanços como maior velocidade na leitura dos espectros, proporcionando uma melhoria na definição dos sinais e exatidão na análise; redução do custo do equipamento, tornando-se um método simples e barato comparado a outras técnicas espectroscópicas, além da pequena quantidade de amostra requerida na análise.

Neste estudo optou-se por avaliar, dentre as frações da matéria orgânica, os ácidos húmicos, já que esse grupo de substâncias húmicas é o que mais sofre mudanças estruturais durante o processo de humificação (Kögel-Knaber et al., 1988). Essa afirmação é confirmada por Zech et al. (1997), segundo os quais o comportamento espectroscópico de ácidos de fúlvicos é essencialmente semelhante ao dos polissacarídeos e o da humina não é representativo da matéria orgânica do solo, por sofrer pequenas modificações em razão de sua associação com a fração mineral do solo e de seu caráter apolar. Assim, a análise da natureza química dos ácidos húmicos se presta à análise da qualidade da matéria orgânica do solo por esta se tratar da fração principal das substâncias húmicas e

em razão da fração ácido húmico regular vários processos do solo (Labrador, 1996; Canellas et al., 2000; Rovira et al., 2002).

Avaliando as propriedades espectroscópicas de ácidos húmicos, Rovira et al. (2002) verificaram que os materiais húmicos oriundos de solos adubados com lodo de esgoto apresentavam um caráter predominantemente alifático, baixo teor de grupos funcionais oxigenados, altos teores de polissacarídeos contendo N e S, poucos radicais livres, alta heterogeneidade molecular, baixa polimerização e grau de humificação em relação à natureza química de ácidos húmicos oriundos de solos não adubados. Segundo esses autores, as maiores modificações na composição química de ácidos húmicos foram notadas nos materiais oriundos de solos adubados com doses elevadas de esgoto líquido. No estudo de Canellas et al. (2000), os ácidos húmicos extraídos de lodo de esgoto apresentaram maior quantidade de grupos aromáticos e de carboxílicos do que os extraídos de composto de lixo, e as duas frações húmicas analisadas apresentaram natureza química similar à de ácidos húmicos extraídos de solo. De acordo com Rovira et al. (2002), nesses tipos de estudos o conhecimento da natureza química dos ácidos húmicos torna-se importante por permitir avaliar a eficiência agrônômica e o impacto ambiental da aplicação de lodo de esgoto.

O objetivo desse estudo foi avaliar a natureza química de ácidos húmicos e de amostras intactas de solo (MOS "in situ"), extraídas de latossolo sob aplicações sucessivas de doses crescentes de lodo de esgoto, utilizando a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do solo e tratamentos

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-10 cm) de um Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa (450 g kg^{-1} de argila), localizado no Campo Experimental da Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna (SP), tratado com crescentes doses de lodo de esgoto oriundo da Estação de Tratamento de Esgoto da SABESP, em Barueri, SP (Lodo de Barueri - LB), onde, até o momento, já foram realizados seis cultivos sucessivos com milho, sendo aplicadas durante os últimos 4 anos doses de lodo que corresponderam, em base seca, a LB0 (0 Mg ha^{-1}), LB1 (30 Mg ha^{-1}), LB2 (60 Mg ha^{-1}), LB4 (120 Mg ha^{-1}) e LB8 (240 Mg ha^{-1}).

O experimento foi constituído pelos seguintes tratamentos: (LB0) testemunha sem adição de lodo de Barueri; (NPK) fertilização mineral indicada para a cultura do milho. As doses de lodo de esgoto foram definidas de acordo com os teores de nitrogênio nesse resíduo e com base na necessidade de N do milho, sendo utilizado (LB1) aplicação de lodo de esgoto visando suprir a necessidade de N do milho; (LB2) aplicação de duas vezes a dose recomendada em LB1; (LB4) aplicação de quatro vezes a dose recomendada em LB1 e (LB8) aplicação de oito vezes a dose de nitrogênio requerida pelo milho e recomendada em LB1. Como referência, foi amostrada uma área sob mata nas adjacências do local do experimento.

2.2 Extração e fracionamento de substâncias húmicas do solo

Os ácidos húmicos utilizados nesse experimento foram isolados de acordo com a técnica de extração, fracionamento e purificação sugerida pela

Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (Swift, 1996; Machado, 1999).

A extração foi realizada através da agitação por 1 h de 5 g de solo e 50 ml de HCl 0,1 mol L⁻¹ em agitador horizontal a 200 rpm. Em seguida, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 9.000 rpm. Adicionou-se às amostras NaOH 0,1 mol L⁻¹, na razão solo:solvente de 1:10 (p:v) em atmosfera inerte de N₂. A separação do sobrenadante alcalino do material de solo foi realizada pela centrifugação das amostras a 9.000 rpm, durante 10 min. O ácido húmico foi separado da fração fúlvica com o abaixamento do pH da solução até 1,5 ± 0,5, utilizando HCl 6 mol L⁻¹. Após essa etapa, a fração ácido húmico precipitado foi purificada utilizando-se solução HF + HCl (preparada com 5 mL de HF 48% e 5 mL de HCl concentrado e volume da solução completado para 1 L com água destilada) e agitada em agitador horizontal a 200 rpm durante 12 h. Ao término dessa etapa as amostras foram novamente centrifugadas a 9.000 rpm durante 10 minutos, sendo essa etapa repetida três vezes. Posteriormente, as amostras de ácido húmico foram purificadas durante cinco dias, pelo uso de membranas de diálise (massa molecular de corte igual a 10.000 g mol⁻¹), colocadas em recipiente com água deionizada, sendo a água trocada duas vezes ao dia até que não houvesse mais sódio e sais na água de diálise. Após essa etapa, as amostras foram congeladas, liofilizadas e armazenadas em dessecador até serem utilizadas nas análises de infravermelho com transformada de Fourier.

2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de ácido húmico foram preparadas utilizando pastilhas de KBr. Foi pesado 1 mg de amostras de ácido húmico, a qual foi macerada em gral de ágata e misturada com 100 mg de KBr. A mistura obtida foi transferida para prensa hidráulica, sob uma pressão de 3 Mg cm⁻², durante 1 minuto,

obtendo-se uma pastilha transparente, que foi analisada em espectrofotômetro de infravermelho. Essas operações foram realizadas em um curto espaço de tempo, de forma a evitar a absorção de umidade do ambiente devido à alta higroscopicidade do KBr. A pastilha assim obtida foi analisada utilizando o espectrofotômetro Excalibur FT 3000 Series detector DTGS, operando em um intervalo de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , dotado de um sistema computadorizado, com o software Digilab Merlin 3.3. Nessa etapa, foram analisadas também amostras intactas dos tratamentos testados (MOS "in situ") e do lodo de esgoto utilizado no experimento, seguindo a mesma metodologia descrita para os ácidos húmicos.

Após a obtenção dos espectros foi determinado, para cada amostra, nos diferentes tratamentos, o índice de hidrofobicidade (IH), descrito por Freixo (2000), obtido pela Fórmula 3.1, que é uma relação entre a área sobre o pico da banda de absorção de 2929 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C-H do grupamento hidrofóbico C-H₃ alifático, e a área sobre o pico de absorbância da banda de 1050 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento C-O de grupamento hidrofílico de polissacarídeo.

$$\text{IH} = \frac{\text{Área } 2929 \text{ cm}^{-1}}{\text{Área } 1050 \text{ cm}^{-1}} \quad (3.1)$$

Os índices obtidos foram analisados estatisticamente por meio da análise de variância e as diferenças entre as médias avaliadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade, sendo utilizado nessa etapa o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2003).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros foram obtidos em triplicatas, sendo apresentado um espectro por tratamento, e analisados de acordo com as atribuições propostas por Stevenson (1994); Benites et al. (1999); Canellas (1999) e Silverstein & Webster (2000). Os espectros obtidos para as amostras de ácido húmico, de acordo com a classificação proposta por Stevenson (1994), são do tipo III, em razão da presença de bandas características nos comprimentos 3400 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} .

O espectro obtido para o lodo de esgoto (Figura 3.1) apresenta características diferenciadas das demais amostras, com picos bastante evidentes na região de 2900 cm^{-1} que corresponde a estiramento alifático de grupo C-H, e 1033 cm^{-1} que corresponde ao estiramento C-O de polissacarídeos, dessa forma, é possível que a adição desse resíduo no solo promova mudanças mais pronunciadas nas amostras da MOS "in situ" nessas regiões.

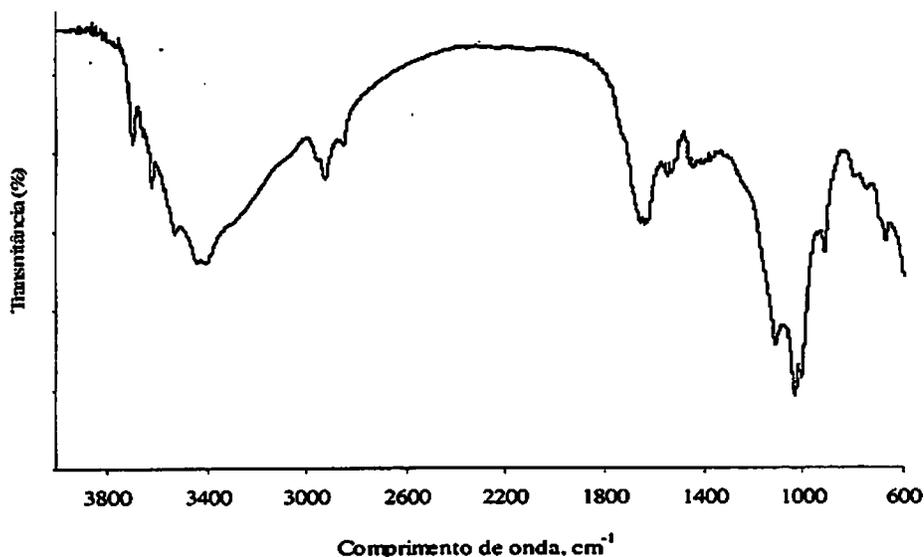


FIGURA 3.1 Espectro de infravermelho de amostras de lodo de esgoto oriundo de Barueri, SP.

Os espectros de infravermelho para os ácidos húmicos e para as amostras de MOS "in situ" são similares para os diferentes tratamentos, com sinais característicos em determinadas regiões, variando apenas na intensidade, mas com poucas variações nas frequências de absorção, sendo os espectros obtidos mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3.

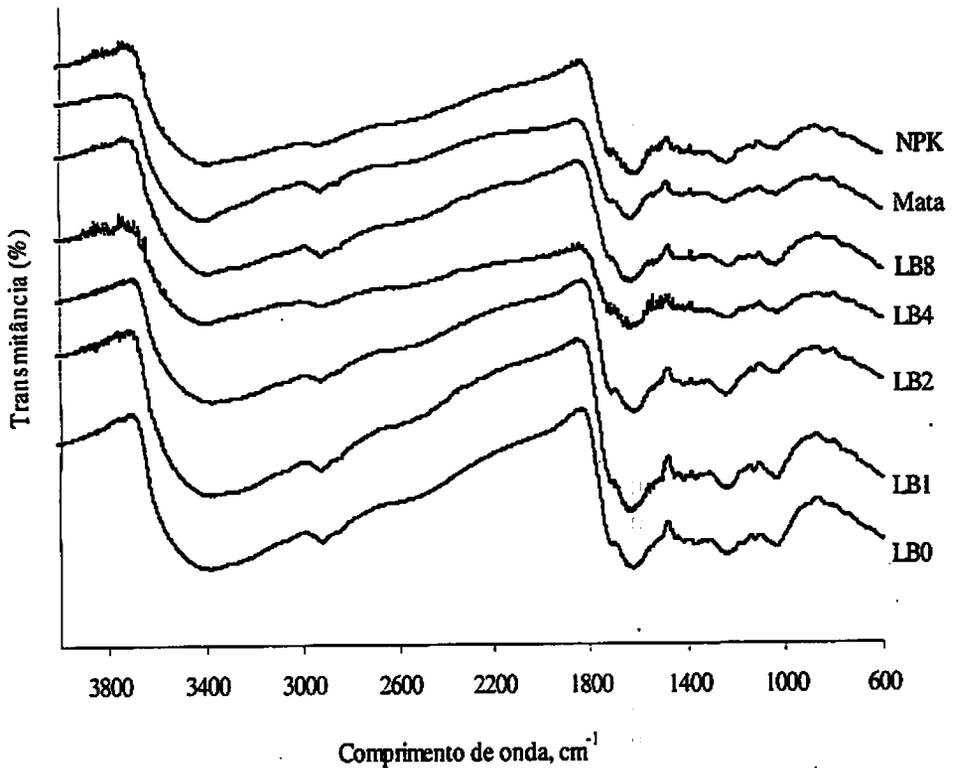


FIGURA 3.2 Espectros de infravermelho dos ácidos húmicos de latossolo sob aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto, LB0 (Testemunha), LB1 (30 Mg ha⁻¹), LB2 (60 Mg ha⁻¹), LB4 (120 Mg ha⁻¹) e LB8 (240 Mg ha⁻¹) e área sob mata e adubação mineral (NPK).

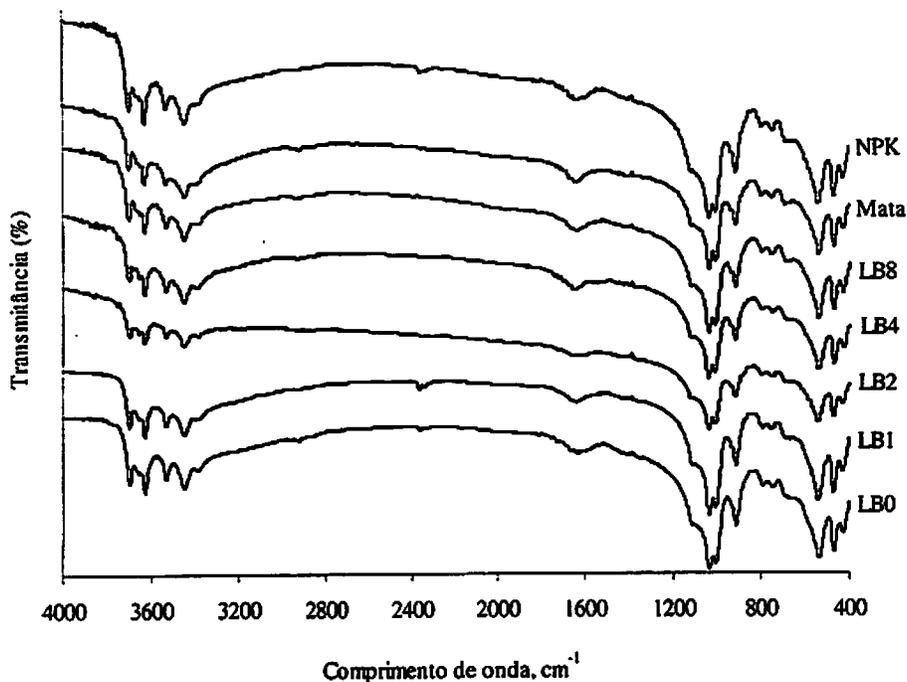


FIGURA 3.3 Espectros de infravermelho da MOS “in situ” de latossolo sob aplicação de doses crescentes de lodo de esgoto, LB0 (Testemunha), LB1 (30 Mg ha⁻¹), LB2 (60 Mg ha⁻¹), LB4 (120 Mg ha⁻¹) e LB8 (240 Mg ha⁻¹) e área sob mata e adubação mineral (NPK).

A região de 3750-3400 cm⁻¹ é característica de estiramento e deformações de ligações O-H e Si-O, ou seja, caracterizada pela presença de impurezas minerais (Russel, 1987 citado por Bertoncini, 2002). É possível observar que para as amostras de ácidos húmicos nessa região não aparecem picos referentes a essas impurezas, podendo-se afirmar que a purificação do material com a solução de ácido fluorídrico e clorídrico foi eficiente na solubilização de minerais das amostras, causando uma redução na intensidade dos picos de origem mineral. Resultados semelhantes foram encontrados por Benites et al. (1999). Entretanto, para as amostras da MOS “in situ” foi

detectada presença de diversos sinais na região de 3600, 3500 e 3400 cm^{-1} , independentemente do tratamento analisado, o que corrobora com os resultados verificados por Russel (1987), citado por Bertoncini (2002), uma vez que as amostras não receberam nenhum tipo de purificação.

Na faixa espectral de comprimentos de 3440-3300 cm^{-1} , verificou-se a presença de uma banda larga de absorção, tanto para as amostras de ácido húmico quanto nas da MOS "in situ", que refere ao estiramento O-H, estabelecendo ligações de hidrogênio nos grupos fenólicos. Nessa região, é característica a presença de picos referentes a grupos N-H; no entanto, no presente estudo não foi possível observar a presença desse grupamento devido a uma sobreposição de bandas nos espectros. Comparando os espectros obtidos para as amostras de ácido húmico e solo, nessa faixa de comprimento de onda, para todos os tratamentos, não foi possível constatar diferenças, os quais apresentaram como característica similar uma larga banda de absorção. Segundo Freixo (2000), as ligações existentes entre o grupamento O-H são muito fortes (ligações de hidrogênio), havendo uma menor vibração das moléculas, resultando em uma banda larga quando as amostras são analisadas no infravermelho.

A banda de absorção característica dos grupos alifáticos (C-H) ocorre em comprimento de onda de 2940-2840 cm^{-1} . Analisando os espectros de ácido húmico, foi possível verificar que os tratamentos apresentaram bandas de absorção em 2922, 2925, 2927, 2927 e 2923 cm^{-1} para LB0, LB1, LB2, LB4 e LB8, respectivamente, característica de grupos CH_2 . Embora não tenha sido possível encontrar diferenças entre os tratamentos para as amostras da MOS "in situ", os picos característicos de grupo CH_2 alifático foram detectados nos espectros de forma pouco pronunciada.

A presença de picos característicos de grupos CH_2 está relacionada aos materiais mais alifáticos e ricos em compostos não-humificados (Stevenson,

1982). No presente estudo, observou-se que, na maior dose de lodo adicionada (240 Mg ha⁻¹), há um aumento da presença de compostos alifáticos nos ácidos húmicos, resultado que concorda com os encontrados por Bertoncini (2002) em estudo que avaliou o impacto da adição de lodo de esgoto nas substâncias húmicas de Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico adubado com dose acumulada de 388 Mg ha⁻¹ (base seca) de lodo. A autora constatou que as bandas de C-H alifático foram mais intensas nos solos tratados com esse resíduo, mostrando que a adição de lodo enriquece os ácidos húmicos em compostos alifáticos.

A presença do grupamento -CH₂- vem sempre acompanhada de picos característicos da deformação axial de C-H alifático na região de absorção de 1400 cm⁻¹, os quais foram verificados para todas as amostras de ácidos húmicos de todos os tratamentos avaliados.

Na faixa de absorção de 2500-2600 cm⁻¹, foi verificada uma banda de pouca intensidade correspondente ao estiramento axial de OH de grupo carboxílico. Para os espectros da MOS "in situ", os picos são pouco evidentes, possivelmente, pela falta de purificação das amostras. Para as amostras de ácidos húmicos, foi possível observar a sua presença em razão do processo de purificação das mesmas com HF, que é capaz de romper ligações organometálicas, formando complexos solúveis com os minerais e tomando livres os grupos carboxílicos, o que favorece a sua identificação (Piccolo, 1988). Comparando os espectros de ácidos húmicos, e analisando os picos em diferentes faixas espectrais, não foi possível identificar grandes diferenças entre os tratamentos.

A banda próxima de 1710 cm⁻¹ aparece em todos os espectros, sendo atribuída a estiramento C=O de COOH, aldeídos e cetonas. Sua intensidade foi pouco pronunciada entre os ácidos húmicos de diferentes tratamentos, não sendo detectada para os espectros da MOS "in situ".

Os espectros apresentam uma pequena banda de absorção na região de 1630-1660 cm^{-1} , característico de estiramento C=O de grupo amina, quinona e ou bandas conjugadas de C=O de cetonas, não sendo identificadas diferenças nos espectros para todos os tratamentos para os ácidos húmicos e MOS "in situ".

Na região de 1600-1620 cm^{-1} , que representa vibração do estiramento C=C aromático, foram observadas bandas espectrais, que se manifestaram também com a mesma intensidade para todos os tratamentos analisados no ácido húmico e da MOS "in situ". A presença de uma pequena banda de absorção na zona de 1510-1540 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação axial de C=C aromático, podendo sugerir também a presença de amidas. Para as amostras da MOS "in situ", a presença desses picos não foi evidenciada devido à sobreposição de bandas nessa faixa de absorção para todos os tratamentos.

Segundo Stevenson (1994), as bandas de absorção entre 1400-1390 cm^{-1} podem ser características de deformação OH, estiramento de fenóis OH, deformações de grupos CH_2 e CH_3 e ou estiramento anti-simétrico de COO^- . Foram observados picos para as amostras de ácidos húmicos e da MOS "in situ", entretanto, não foi possível detectar diferenças entre os tratamentos.

No comprimento de onda 1280 a 1200 cm^{-1} surgem picos característicos de estiramento C-O e deformações OH de COOH , estiramento C-O-C de aril éter e fenóis. Nas amostras de ácidos húmicos os picos foram mais intensos nas amostras de NPK, Mata, LB0, LB1 e LB2, mostrando-se com menor intensidade para LB4 e LB8. Não foi possível detectar diferenças entre os tratamentos para as amostras da MOS "in situ".

Na região de 1100-1000 cm^{-1} surgem picos característicos de polissacarídeos presentes nos ácidos húmicos, sendo menos evidentes na amostra que recebeu a maior dose de lodo de esgoto (LB8). Para as amostras de MOS "in situ" a dose acumulada de 30 Mg ha^{-1} de lodo promoveu um pico de maior intensidade nessa região em relação ao tratamento testemunha (LB0),

enquanto, com o aumento das doses até 240 Mg ha⁻¹, houve uma redução na intensidade dos picos. Possivelmente, a diferença observada para as amostras de MOS “in situ” deve-se ao fato de que esses compostos orgânicos estão associados a outros compartimentos mais lábeis, que não as substâncias húmicas.

A faixa espectral de 900-500 cm⁻¹ é característica de deformação causada pela presença de impurezas minerais, sendo, dessa forma, possível destacar a intensidade dos picos para as amostras da MOS “in situ”, uma vez que esse material não sofreu a purificação.

Em geral, nos espectros da MOS “in situ” os picos foram poucos pronunciados, provavelmente pelo alto teor de argila do Latossolo em estudo (450 g kg⁻¹), que pode oferecer uma maior proteção à matéria orgânica intragregado, fazendo com que o sinal de absorção da argila se misture com o da MOS “in situ”, resultado, que causa a presença de bandas largas de absorção impedindo a identificação dos compostos. Essas conclusões se assemelham às feitas por Dick et al. (2003) que ao analisar amostras de matéria orgânica “in situ” de Latossolo, os quais verificaram uma redução dos picos característicos dos grupos funcionais devido à proteção física das argilas sobre a matéria orgânica.

Foi realizada análise semi-quantitativa dos espectros de infravermelho para as amostras de ácidos húmicos, utilizando o índice de hidrofobicidade (IH) com a finalidade de determinar a recalcitrância dessas substâncias. Os grupamentos -CH₃ em cadeias alquílicas são, caracteristicamente, mais recalcitrantes, enquanto os grupamentos C-O de polissacarídeos são mais suscetíveis à oxidação; dessa forma, quanto maior o IH de uma molécula orgânica, maior deverá ser sua resistência à degradação (Freixo, 2000).

Os índices de hidrofobicidade para as amostras de ácidos húmicos são apresentados na Tabela 3.1. O IH expressa a relação entre a área de absorbância

da banda de absorção em 2929 cm^{-1} e a em 1050 cm^{-1} , fornecendo as bases para a identificação da natureza do material húmico quanto à sua resistência ao ataque de microrganismos do solo (Freixo et al., 2002). Os dados obtidos mostram que a aplicação de lodo até 60 Mg ha^{-1} não interferiu no IH dos ácidos húmicos analisados em razão dos valores serem estatisticamente iguais ao obtido para a testemunha (sem lodo de esgoto), não sendo notadas diferenças também em relação ao IH das amostras oriundas da mata e do tratamento NPK. Para as doses de lodo de esgoto maiores que 60 Mg ha^{-1} , há um aumento no IH em relação à testemunha, e esse maior valor de IH nas amostras de solo adubadas com as maiores doses de lodo é um indicativo da maior recalcitrância do material húmico, indicando, segundo Ladd (1993) e Freixo et al. (2002), a maior utilização de compostos orgânicos facilmente decomponíveis pelos microrganismos e enriquecimento relativo no solo de frações orgânicas mais recalcitrantes. Esse maior IH nos tratamentos LB4 e LB8 pode estar relacionado também com o maior aporte ao solo, pelo lodo de esgoto, de materiais orgânicos menos recalcitrantes, favorecendo o aumento da atividade microbiana, resultando numa degradação mais rápida das frações mais biodisponíveis, o que aumenta a presença no solo de materiais mais recalcitrantes. Do mesmo modo, esse maior aporte de material orgânico mais resistente à degradação pode estar diretamente ligado à aplicação de lodo de esgoto, sem que seja necessário a atuação da microbiota do solo na decomposição da matéria orgânica.

TABELA 3.1 Índice de hidrofobicidade (IH) de ácidos húmicos extraídos de latossolo (0-10 cm) adubado com doses crescentes de lodo de esgoto de Barueri (LB).

Tratamento ⁽¹⁾	IH ⁽²⁾
LB0	0,47 (0,09) b
LB1	0,32 (0,05) b
LB2	0,37 (0,01) b
LB4	0,66 (0,08) a
LB8	0,53 (0,04) a
Mata	0,38 (0,11) b
NPK	0,44 (0,08) b

⁽¹⁾ LB0 (Testemunha), LB1: (30 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto), LB2: (60 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto), LB4: (120 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto) e LB8: (240 Mg ha⁻¹ de lodo de esgoto); NPK: (adubação mineral com formulado NPK); ⁽²⁾ Valores entre parênteses referem-se ao erro padrão da média. Médias seguidas de mesma letra não diferiram entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

A análise espectroscópica de infravermelho possibilitou a identificação de compostos presentes nas amostras de ácidos húmicos e da MOS “in situ”, entretanto não foi possível determinar grandes variações na natureza química dos ácidos húmicos de MOS “in situ” dos diferentes tratamentos testados. Não foi possível calcular o índice de condensação das moléculas húmicas analisadas em razão da ausência de sinais e bandas necessários ao cálculo desse atributo, que é utilizado na análise do grau de condensação/humificação do húmus. Por outro lado, o índice de hidrofobicidade mostrou que a aplicação de lodo de esgoto, principalmente quando adicionado em doses sucessivas e elevadas (LB4 e LB8), aumenta a resistência do material húmico do solo à degradação microbiana, o que pode ser um indício, em função do uso continuado de lodo, do maior acúmulo em solo de substâncias orgânicas mais recalcitrantes. Os dados obtidos mostraram a necessidade de purificar o material húmico antes da análise em FTIR em razão da baixa qualidade dos espectros obtidos quando a MOS teve a sua composição química avaliada “in situ”.

4 CONCLUSÕES

As amostras de ácidos húmicos analisadas quanto à natureza química apresentam grupos aromáticos, -OH fenólicos, -COOH, estruturas alifáticas, carboidratos e impurezas minerais. Esses grupos funcionais também estão presentes nas amostras da MOS "in situ", não sendo possível observar as bandas dos grupamentos aromáticos e carboxílicos.

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi eficaz em determinar a natureza química da matéria orgânica, principalmente quando o material analisado foi o ácido húmico purificado.

O índice de hidrofobicidade do ácido húmico é maior nas áreas que receberam doses de lodo de esgoto superiores a 60 Mg ha^{-1} , em relação à área não adubada com esse resíduo, o que sinaliza para a preservação seletiva nas áreas intensamente adubadas com esse resíduo de moléculas orgânicas de menor biodisponibilidade.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREOLI, C.V.; PEGORINI, E.S. Gestão de biossólidos: situação e perspectivas. In: SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BIOSSÓLIDOS DO MERCOSUL, 1., 1998, Curitiba. **Anais...Curitiba**, 1998, 11-18 p.
- BENITES, V.M. et al. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um latossolo vermelho-amarelo e de um podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, n.2, p.543-551, jul./set. 1999.
- BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólidos: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 191p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. Reciclagem de lodo de esgoto na agricultura. In: MELO, I.S. et al. (Ed.). **Biodegradação**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente. 2001. p.93-113.
- CANELLAS, L.P. et al. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos sólidos urbanos I. Métodos espectroscópicos (IV, UV e RMN ¹³C) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, n.4, p.741-750, out./dez. 2000.
- CANELLAS, L.P. **Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos**. 1999. 162p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.
- CERETTA, C.A. et al. Métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F. A.O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese. 1999. p.293-330.
- DICK, D.P.; SANTOS, J.H.Z.; FERRANTI, E.M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.29-39, jan./fev. 2003.
- FERREIRA, D.F. **SISVAR** software: versão 4.6. Lavras: DEX/UFLA, 2003. Software.

FREIXO, A.A. Caracterização da matéria orgânica de latossolo sob diferentes sistemas de cultivo através de fracionamento físico e espectroscopia de infravermelho. 2000. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

FREIXO, A.A.; CANELLA, L.P.; MACHADO, P.L.O.A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve-intra-agregado de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.2, p. 445-453, abr./jun. 2002

KÖGEL-KNABER, I.; ZECH, W.; HATCHER, P.G. Chemical composition of the organic matter in forest soil II. The humus layer. **Zeitschrift für Pflanzenernahrung und Bodenkunde**, v.151, p.331-340, 1988.

LABRADOR, J. **La matéria orgânica em los agroecosistemas.** Madrid, Ministério da Agricultura, Pesca y Alimentación. 1996. 174 p.

LADD, J.N.; FOSTER, R.C.; SKJEMSTAD, J.O. Soil structure: carbon and nitrogen metabolism. **Geoderma**, Amsterdam, v.56, p. 401-434. mar. 1993.

LAL, R.; KIMBLE, J.M.; LEVINE, E. **Soil management and greenhouse effect.** New York: Lewis, 1995. 385 p.

MACHADO, P.L.O. **Método para a extração de substâncias húmicas do solo: ácido húmico e ácido fúlvico.** Rio de Janeiro: Embrapa, 1999. 4 p. (Comunicado Técnico, 01).

PICCOLO, A. Characterization of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment. **Soil Science**, Beltimore, v.146, p.418-426, 1988.

ROVIRA, S.P.A. et al. Comparative chemical and spectroscopic characterization of humic acids from sewage sludges and sludge-amended soils. **Soil Science**, Beltimore, v.167, n.4, p.235-245, Apr. 2002.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** New York: J. Wiley & Sons, 1982. 443p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** New York, J. Wiley & Sons, 1994. 496p.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. (Ed.). **Methods of soil analysis : pt.3: chemical methods.** Madison: SSSA, 1996. p.1011-1069. (Book Series, 5)

ZECH, W. et al. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v.79, p.117-161, set. 1997.