



## Caracterização espectroscópica de solos sob adição de resíduos

Aline Savi<sup>1</sup> Renan Augusto Weschenfelder Tavares<sup>2</sup> Nathalie Merlin<sup>3</sup>  
Anne Raquel Sotiles<sup>4</sup> Larissa Macedo dos Santos<sup>5</sup>

07 abr. 2015

Resumo – O tratamento de esgoto nas propriedades rurais é de suma importância para a manutenção da qualidade de vida das pessoas que habitam estes locais. Várias técnicas de tratamento vêm sendo estudadas e vê-se a necessidade de uma destinação adequada para o efluente gerado pelas mesmas. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos da adição do efluente de fossa séptica biodigestora, sobre um solo cultivado sob sistema de plantio direto, por meio de técnicas espectroscópicas. Para isto foi realizada a caracterização da fração ácido húmico, obtida após a extração dos solos segundo a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. As técnicas espectroscópicas utilizadas foram o infravermelho com transformada de Fourier e a absorção de luz na região do UV-visível, as quais possibilitam inferir sobre o grau de aromaticidade e humificação da matéria orgânica. Os resultados obtidos por infravermelho mostraram que a adição do efluente de fossa séptica biodigestora não promoveu alterações qualitativas nas características estruturais da matéria orgânica do solo, apesar do espectro do efluente apresentar-se bastante distinto dos espectros dos solos. A espectroscopia de infravermelho também permitiu identificar os grupos funcionais presentes na matéria orgânica do solo e no efluente. Os resultados obtidos por meio da espectroscopia de absorção de luz na região do UV-visível indicaram maior grau de humificação para a amostra de AH extraída do solo sem a adição do efluente, contudo não foi possível observar um comportamento gradual em função dos tratamentos por meio desta técnica.

Palavras-chave: absorção de luz ultravioleta visível. ácido húmico. infravermelho com transformada de Fourier. fossa séptica biodigestora.

### 1. INTRODUÇÃO

O acesso da população ao sistema de esgotamento sanitário é essencial para o controle e a redução de doenças e para a preservação dos recursos ambientais. Segundo os Indicadores de Desenvolvimento

Sustentável - Brasil 2010, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), este se trata de um indicador muito importante para a caracterização básica da qualidade de vida da população residente em um território.

1 savialine@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

2 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

3 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

4 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

5 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.



Contudo, apesar da importância deste indicador, dados do mesmo instituto mostram a deficiência no atendimento da população brasileira a sistemas de tratamento de esgoto (IBGE-2010). Problema este que fica ainda mais evidente na zona rural, devido, principalmente, à maior dispersão das unidades de moradia e a oneração deste modo na implementação de sistemas convencionais.

Contudo, alternativas importantes e que viabilizam o tratamento de esgoto doméstico de comunidades rurais vêm sendo apresentadas na literatura, tais como o sistema de tratamento por filtros anaeróbios com recheio de bambu associado a um filtro de areia, que diminuiria a necessidade de operação e manutenção do sistema (TONETTI et al., 2010), e o sistema de reatores anaeróbios de manta de lodo (SILVA et al., 2007).

Dentre estas alternativas, o sistema de fossas sépticas biodigestoras, desenvolvido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), é destacado no presente trabalho. Estas fossas consistem em um tratamento biológico do esgoto por ação de digestão fermentativa, utilizando-se de esterco bovino como meio inoculante de bactérias. Após a completa biodigestão e fermentação, 35 dias aproximadamente, tem-se então o resíduo, o qual é caracterizado como um efluente desinfetado (NOVAIS et al., 2002).

Este resíduo, além da baixa taxa microbiana, apresenta elevado teor de matéria orgânica e nutrientes, principalmente fósforo (P) e nitrogênio (N), o que torna viável a sua disposição no solo como fertilizante (BINDER et al., 2002). Contudo, apesar da viabilidade econômica, agrônômica e ambiental, esta prática ainda não é muito difundida, em decorrência, principalmente, da deficiência de resultados científicos que deem suporte a mesma. Como consequência, poucos são os trabalhos encontrados na literatura que tratam da aplicação de resíduos oriundos do tratamento de esgoto doméstico por fossa séptica biodigestora sobre o solo.

Dentro deste contexto, e com a finalidade de contribuir para as pesquisas nesta área, o presente

trabalho teve como objetivo gerar resultados inéditos acerca da caracterização da matéria orgânica de solos sob a adição de resíduos oriundos do tratamento de esgoto doméstico por meio do sistema de fossas sépticas biodigestoras, partindo da utilização da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e da absorção de luz na região do UV-visível.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Área experimental

O experimento foi instalado em uma propriedade particular, localizada na Comunidade Anita Garibaldi, na região rural do Município de Coronel Vivida-PR. As coordenadas geográficas da área são: latitude 25°97'43,3" S, longitude 52°41'36,3" W e 772 m de altitude (Figura 1).

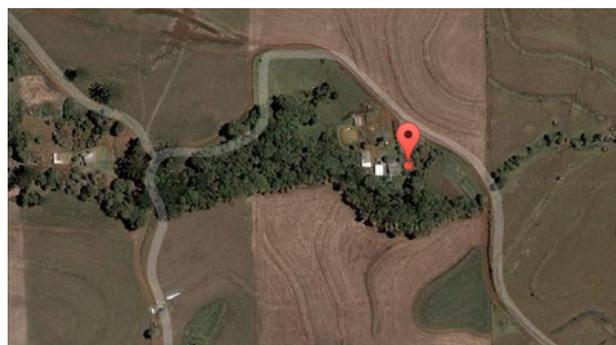


Figura 01 – Foto aérea da propriedade onde foi instalado o experimento.

Fonte: Imagens © 2014 CNES/ Astrium, DigitalGlobe, Dados do mapa © 2014 Google.

### 2.2. Tratamentos

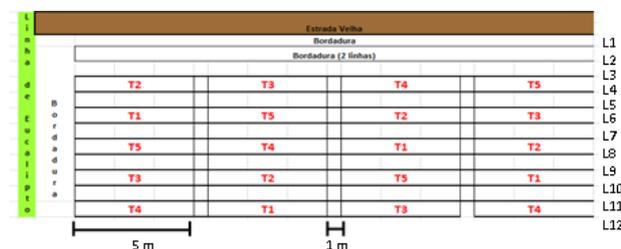


Figura 02 – Ilustração do delineamento experimental.

O delineamento estatístico adotado foi o de parcelas subdivididas em blocos ao acaso, com cinco repetições. As parcelas foram constituídas pelos tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5, os quais



constituem a adição de 0, 5, 10, 15 e 20 kg ha<sup>-1</sup> de efluente, respectivamente (Figura 2). O sistema de manejo adotado é o plantio direto e a cultura o milho.

### **2.3. Coleta das amostras de solo e resíduo da fossa séptica biodigestora**

As amostras de solo, submetidas à adição de efluente doméstico proveniente do tratamento por meio de fossas sépticas biodigestoras, foram coletadas no dia 10/01/2014, aproximadamente três meses após a aplicação do resíduo ao solo (26/09/2013). A coleta foi realizada por meio de trado holandês, na camada de 0-10 cm. Cada amostra consiste na mistura de amostras oriundas de cinco pontos do tratamento/linha.

O efluente adicionado ao solo também foi analisado. A coleta do mesmo foi realizada em triplicata com o auxílio de um recipiente esterilizado.

### **2.4. Preparo das Amostras**

Depois de coletadas, as amostras de solo foram secas em estufa a 40 °C, moídas em moinho de facas e peneiradas em peneira com malha de 2 mm. As amostras de efluente foram congeladas e posteriormente liofilizadas.

### **2.5. Extração de Substâncias Húmicas do Solo**

O fracionamento químico, para obtenção da fração ácido húmico (AH), foi realizado somente nas amostras de solo, seguindo-se a metodologia proposta pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996). Primeiramente, foram pesados 20 g de solo e adicionados 200 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, submetendo a agitação durante 1 hora e, em seguida, repouso por 4 horas para separar o sobrenadante do resíduo por decantação. O sobrenadante (primeira parcela de ácidos fúlvicos) foi retirado e, ao precipitado, foram adicionados 200 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, deixando novamente sob agitação durante 4 horas. Após este período, o conjunto foi deixado em repouso por 16 horas e, depois, o sobrenadante foi separado do precipitado

(humina). O sobrenadante coletado foi centrifugado durante 10 minutos para eliminação da argila e, posteriormente, acidificado com 8 mL de solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e deixado em repouso por 12 horas. Em seguida, o sobrenadante (segunda parcela de ácidos fúlvicos) foi retirado. O precipitado obtido consiste na fração de AH, a qual foi liofilizada e posteriormente caracterizada neste trabalho.

### **2.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**

As amostras de AH, obtidas após o fracionamento químico, e a amostra de efluente foram caracterizadas por FTIR. O método para a obtenção dos espectros de FTIR das mesmas foi baseado na metodologia sugerida por Stevenson (1994). Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, a partir de pastilhas preparadas com 1,5 mg de amostra e 150 mg de KBr. As medidas foram realizadas utilizando-se o espectrômetro Frontier da Perkin Elmer FT-IR da Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco. Após a obtenção dos espectros foi realizado o ajuste da linha de base, utilizando-se o software do próprio equipamento.

O índice de aromaticidade foi calculado a partir dos dados de FTIR das amostras de AH e resíduo. O cálculo consiste na divisão entre a intensidade de absorção em torno de 1630 cm<sup>-1</sup>, referente aos grupos aromáticos, e a intensidade em 2920 cm<sup>-1</sup>, atribuída aos grupos alifáticos (CHEFTEZ et al., 1996), conforme a Equação 1.

$$\text{Razão } I_{1630}/I_{2920} = \frac{\text{intensidade de absorbância em } 1630 \text{ cm}^{-1}}{\text{intensidade de absorbância em } 2920 \text{ cm}^{-1}} \quad (1)$$

### **2.7. Espectroscopia de absorção de luz na região do UV-visível**

A caracterização por meio da absorção de luz na



região do UV-visível foi realizada somente para as amostras de AH, segundo a metodologia descrita por Chen (1997). Foram preparadas soluções a partir da diluição de 2 mg de AH em 10 mL de NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol/L, e pH em torno de 8. As medidas de absorvância foram realizadas em duplicata nos comprimentos de onda 465 e 665 nm. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Lambda 40 pertencente à Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco. Posteriormente, foi determinada a razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>, conforme a Equação 2.

$$\text{Razão } E_4/E_6 = \frac{\text{absorvância em 465 nm}}{\text{absorvância em 665 nm}} \quad (2)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3a são mostrados os espectros de FTIR das amostras de AH extraídas dos solos submetidos à aplicação de diferentes doses de efluente doméstico proveniente do tratamento com fossas sépticas biodigestoras, coletados na profundidade de 0-10 cm. Na Figura 3b é mostrado o espectro de FTIR da amostra de efluente.

De modo geral, os espectros de FTIR das amostras de AH apresentaram bandas semelhantes quando comparados entre si (Figura 3a). Isto sugere que o efluente adicionado ao solo não promoveu alterações significativas nas características qualitativas da matéria orgânica, uma vez que a amostra submetida ao tratamento T1, sem a adição do efluente, apresentou perfil similar às amostras submetidas aos demais tratamentos, T2, T3, T4 e T5. Esse resultado é provavelmente devido ao curto tempo do experimento em campo, apenas um ano.

Deste modo, para todas as amostras de AH (Figura 3a), foi observado um pico em 3699 cm<sup>-1</sup>, característico de deformação axial de O-H (STEVENSON, 1994), e uma banda larga e intensa em torno de 3412 cm<sup>-1</sup> decorrente do estiramento O-H e N-H (STEVENSON, 1994). O sinal em 1619 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento C=C de grupos

aromáticos e C=O do íon carboxilato, amidas e quinonas (STEVENSON, 1994). Para todas as amostras também foi observada a presença do sinal em 1032 cm<sup>-1</sup>, o qual pode ser devido ao estiramento C-O de polissacarídeos (STEVENSON, 1994), e em 911 cm<sup>-1</sup> decorrente de vibrações de C-H e de -CH<sub>2</sub>-, aromático e alifático, respectivamente (STEVENSON, 1994). Os sinais em números de onda menores e de baixa intensidade são decorrentes de impurezas minerais (STEVENSON, 1994).

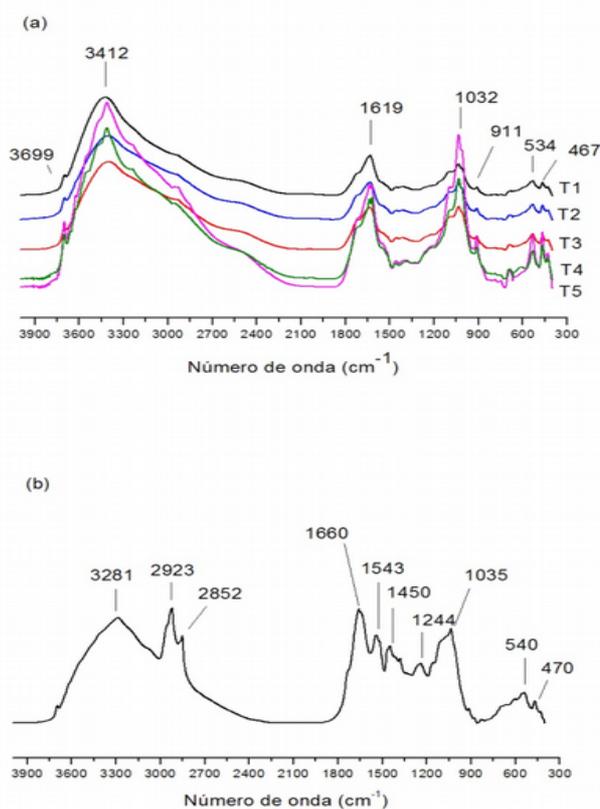


Figura 03 – Espectros de FTIR das amostras de (a) AH extraídas dos solos coletados na camada de 0-10 cm e submetidos aos tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5 e (b) efluente proveniente da fossa séptica biodigestora.

O espectro de FTIR obtido após análise do efluente (Figura 3b) mostrou-se distinto dos espectros de AH (Figura 3a). Esse resultado sugere diferenças qualitativas nas características da matéria orgânica do solo e do efluente. Dentre as quais se destacam os sinais em 2923 e 2852 cm<sup>-1</sup>, observados somente nos espectros de FTIR do efluente, e que são decorrentes do estiramento C-H de grupos alifáticos (STEVENSON, 1994). Os sinais em torno de 2923 e



2852  $\text{cm}^{-1}$  também foram observados por Santos et al. (2010) para os espectros de FTIR de AH de resíduo, onde são mais evidentes que em AH extraído de solos, indicando assim que as características de alifaticidade do efluente diferem das do solo.

Com base nos espectros mostrados acima (Figura 3a e 3b), é possível inferir que os resultados similares, quanto ao perfil dos espectros e quanto a não variação dos mesmos em função da adição de resíduo, não são devido à similaridade entre os mesmos, mas provavelmente devido ao curto tempo do experimento a campo, apenas um ano. Uma vez que Santos et al. (2010) também não observaram variações qualitativas para solos sob a adição de lodo de esgoto durante sete anos consecutivos. Contudo, estes detectaram variações significativas no grau de humificação dos mesmos por meio de outras técnicas espectroscópicas. Segundo Cheftetz et al. (1996), a espectroscopia de FTIR também permite inferir sobre o grau de aromaticidade da matéria orgânica. Os autores supracitados sugerem a razão entre a intensidade de absorção em  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente aos grupos aromáticos, e a intensidade de absorção em  $2920 \text{ cm}^{-1}$ , referente aos grupos alifáticos, para a determinação do índice de aromaticidade ( $I_{1630}/I_{2920}$ ). Desta forma, de acordo com Dick et al. (2008) e Rosa et al. (2008), o índice de aromaticidade informa sobre o grau de insaturação/saturação das amostras, tornando possível expressar a proporção entre tais grupos. Na Tabela 1 são mostrados os valores de  $I_{1630}/I_{2920}$  calculados para as amostras de AH extraídas dos solos coletados na camada de 0-10 cm e submetidos aos tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5 e para a amostra de efluente.

Tabela 01 – Resultados das razões  $I_{1630}/I_{2920}$  e  $E_4/E_6$ .

Tratamentos	$I_{1630}/I_{2920}$	$E_4/E_6$
T1	$1,05 \pm 0,02$	$1,9 \pm 0,5$
T2	$1,09 \pm 0,14$	$3,4 \pm 0,2$
T3	$0,96 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,2$
T4	$1,00 \pm 0,03$	$2,2 \pm 0,4$
T5	$1,08 \pm 0,03$	$3,0 \pm 0,2$
Efluente	$0,95 \pm 0,05$	-

Através da Tabela 1 é possível observar que o menor

$I_{1630}/I_{2920}$  foi obtido para o efluente, indicando que, dentre todas as amostras, esta é a que apresenta a maior proporção de grupamentos alifáticos em relação aos aromáticos. Consequentemente, pode-se concluir que o grau de humificação do efluente é menor que o das amostras de solo, justamente por este ser constituído de matéria orgânica fresca. Por outro lado, ao serem avaliados os valores de  $I_{1630}/I_{2920}$  calculados para as amostras de AH, observa-se que não houve variação gradual ao longo dos tratamentos (Tabela 1), indicando que a adição do efluente não interferiu no grau de humificação da matéria orgânica do solo.

Além da FTIR, a espectroscopia de absorção de luz na região do UV-visível, também fornece informações sobre o grau de humificação da matéria orgânica. Segundo Chen et al. (1977), a razão entre as intensidades de absorção em 465 e 665 nm fornece a razão  $E_4/E_6$ , a qual pode ser relacionada ao peso e o tamanho destes compostos. A Tabela 1 também apresenta os valores da razão  $E_4/E_6$  obtidos para as amostras de AH dos cinco tratamentos avaliados.

A partir dos resultados da razão  $E_4/E_6$  não é possível observar um comportamento gradual desta em função dos tratamentos. Contudo, o menor valor foi observado para o solo sem a adição do efluente, fato que indica maior condensação dos anéis aromáticos das substâncias húmicas, maior peso e tamanho das moléculas (STEVENSON 1994; CHEN et al., 1977). Portanto, dentre as amostras de AH, esta é a que apresenta o maior grau de humificação. Contudo, apesar da coerência no resultado obtido sugere-se que os resultados provenientes desta técnica sejam comparados com os de outras técnicas espectroscópicas, devido, principalmente, as limitações da técnica frequentemente discutidas na literatura (SAAB; MARTIN-NETO, 2007).

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados de FTIR foi possível observar que, de modo geral, os espectros de FTIR são similares, independente do tratamento ao qual o solo



foi submetido, contudo apresentam intensidades distintas, o que sugere diferenças quantitativas. Variações qualitativas somente foram observadas entre os espectros de AH e efluente, e estas indicam o baixo grau de humificação do resíduo quando comparado ao solo. Fato que foi comprovado através do cálculo do índice de aromaticidade (I1630/I2920).

A partir da razão E4/E6 não foi possível observar um comportamento gradual em função dos tratamentos. Por outro lado, o menor valor desta razão foi obtido para a amostra de AH extraída do solo sem a adição

do efluente, indicando que, dentre todas as amostras, esta foi a que apresentou o maior grau de humificação.

#### **Agradecimento**

À Central de Análises e ao Laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco pela infraestrutura. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro (processo: 484934/2011-2).

## Spectroscopic characterization of soils under waste addition

**Abstract** – Sewage treatment in rural properties is very important to preserve people's quality of life in these places. Several treatment techniques have been studied and so has been the need for an appropriate destination for the effluent generated by the systems. The objective of this study was to employ spectroscopic techniques to evaluate the effects of the addition of effluent from a septic cesspool biodigester to the soil under no-tillage system. For this characterization, the humic acid fraction obtained after extraction of the soils according to the methodology suggested by the International Humic Substances Society was analyzed. The spectroscopic techniques used were transform infrared spectroscopy and the light absorption UV-Vis spectroscopy, which infer the organic matter degree of aromaticity and humification. The results obtained through infrared showed that the addition of effluent from the septic biodigester did not promote qualitative changes in the structural characteristics of the soil organic matter, although the present spectrum of the effluent to was quite distinct from the spectra of the soil. Infrared spectroscopy also identified the functional groups present in the organic matter in the soil and the effluent. The results obtained through the UV-vis spectroscopy indicated higher degree of humification for the HA sample extracted from the soil without the addition of the effluent, but no gradual behavior was observed as a function of the treatment through this technique.

**Keywords:** light absorption UV-Vis spectroscopy. humic acid. transform infrared spectroscopy. septic cesspool biodigester.

#### **REFERÊNCIAS**

BINDER, D. L.; DOBERMANN, A.; SANDER, D. H.; CASSMAN, K. G. Biosolids as nitrogen source for irrigated maize and rainfed sorghum. *Soil Science Society of America Journal*, v. 66, p. 531–543, 2002.

CHEFETZ, B.; HATCHER, P. G.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality*, v. 25, p. 776–785, 1996.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. *Soil Science Society of*

*America Journal*, v. 41, p. 352–358, 1977.

DICK, D. P.; GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KFGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 2289–2296, 2008.

INDICADORES DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. *Brasil 2010*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, p. 188–194, 2010.

NOVAES, A. P.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; CRUVINEL,



- P. E.; SANTANA, A.; NOVOTNY, E. H.; SANTIAGO, G.; ARAÚJO, A. R. A. **Utilização de uma Fossa Séptica Biodigestora para Melhoria do Saneamento Rural e Desenvolvimento da Agricultura Orgânica**. São Carlos: Embrapa, 2002. (Comunicado Técnico 46).
- ROSA, C. M.; CASTILHOS, M. V.; DICK, D. P.; PAULETTO, E. A.; GOMES, A. S. Teor e qualidade de substâncias húmicas de planossolo sob diferentes sistemas de cultivo. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1589–1595, 2008.
- SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E4/E6: Estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de <sup>13</sup>C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, v. 30, p. 260–263, 2007.
- SANTOS, L. M.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L.; PEREIRA-FILHO, E. R.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Fluorescence of Organic Matter from Oxisols under Sewage Sludge Applications. **Soil Science Society of America**. v. 74, p. 1–10, 2010.
- SILVA, M. E. R.; AQUINO, M. D.; SANTOS A. B. Pós-tratamento de efluentes provenientes de reatores anaeróbios tratando esgotos sanitários por coagulantes naturais e não-naturais. **Revista Tecnologia**, v. 28, p. 178–190, 2007.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**: Genesis, composition, reactions, 2. ed., New York: John Wiley e Sons, 1994.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, Donald L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: Chemical methods. part 3. Madison: Soil Science Society America, p. 1011–1070, 1996.
- TONETTI, A. L.; FILHO, B. C., BERTONCINI, E. I.; OLIVEIRA, R. A.; STEFANUTTI, R.. Avaliação de um sistema simplificado de tratamento de esgotos visando a utilização em áreas rurais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, p. 227–234, 2010.

Correspondência:

Aline Savi

savialine@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

Recebido: 30/07/2014

Aprovado: 07/04/2015

Como citar: SOBRENOME1, A. Autor.. SOBRENOME2, B. Bautor. Caracterização espectroscópica de solos (NBR 6023) sob adição de resíduos. **Syn. Scy. UTFPR**, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 44–50, jan./mar. 2015. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Artigos convidados da SIMTEQ 2014, Pato Branco-PR. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: “em processo de registro”

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.