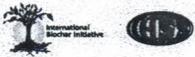
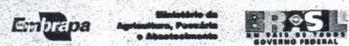




VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

Matéria Orgânica Ambiental e Sustentabilidade
2009 | Pelotas | RS

Realização:



Patrocínio:



Apoio:



USO DA ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA NO PROCESSO DE COMPOSTAGEM DE PODA DE ÁRVORES ASSOCIADA A MATERIAIS DA AGROINDÚSTRIA

Washington Luiz de Barros Melo¹, Davi Ambrozio Lóio², Lucimar Lopes Fialho³, Wilson Tadeu L. Silva⁴, Ladislau Martin Neto⁵,

Resumo

Trata-se da aplicação da técnica de Espectroscopia Fotoacústica (PAS) para acompanhar o processo de compostagem de poda de árvores associada a outros materiais. Quatro leiras foram montadas compostas por poda de árvores, L1, enquanto as leiras L2, L3 e L4 são as misturas de poda de árvore com esterco bovino, com bagaço de laranja e com torta de filtro de usina de cana-de-açúcar, respectivamente. Recolheu-se por leira cerca de 1,0 kg de material para secar, moer e peneirar numa granulometria abaixo de 500 μ m a cada 30 dias a partir do dia da montagem das leiras, sendo t_0 , t_{30} , t_{60} , t_{90} , t_{120} , t_{150} , t_{180} e t_{210} as designações dos períodos. Para os espectros fotoacústicos (PA), usou-se cerca de 0,15g de cada material repeneirado (250 μ m) para formar pastilhas. O número de pastilhas por leira e por período variou de quatro a oito, cujos espectros PA foram obtidos no intervalo espectral de 300 a 1000nm. Em seguida, determinaram-se as áreas sob as curvas espectrais médias versus períodos. Ajustou-se a equação logística de Verhulst modificada aos valores dessas áreas para obter, principalmente, as taxas de crescimento do processo de compostagem e os fatores de eficiência das leiras. A equação se ajustou muito bem aos dados de L1 e L4. Esta última apresentou maior índices de eficiências na transformação e maior velocidade no processo, enquanto a L2 e L3 tiveram comportamento diferenciado das demais (*overshoot*), pois não se ajustou apropriadamente à equação logística, tendo que adicionar um termo para descrever o transiente.

Introdução

A compostagem, processo de decomposição aeróbia, tem como principal produto o húmus. Esse material pode melhorar as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Deve ter características e propriedades que não tornem o produto inadequado ao uso agrícola. O estado de maturação do composto é de fundamental importância como condicionador de solos e principalmente fornecedor de nutrientes às plantas e ao crescimento destas (KIEHL, 1998).

A fim de caracterizar as substâncias húmicas, diversas técnicas espectroscópicas são usadas, como as espectroscopias de fluorescência no UV-visível, de Infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), entre outras. Um método para obter o grau de humificação se baseia na determinação da concentração de radicais livres orgânicos por EPR. A concentração destes radicais aumenta enquanto o processo avança (MARTIN-NETO et al, 1998; OLK, et al., 2000) e pode ser um parâmetro de qualificação de adubos orgânicos. Para usá-las, é necessário extrair a matéria orgânica (MO), o que dificulta análise sistemática. Esse é um processo moroso, destrutivo e de alto custo.

As técnicas fototérmicas são largamente usadas nos estudos de espectroscopia óptica e de caracterização térmica de materiais nos diversos estados, especificamente em sólidos (MELO,

¹ Embrapa Instrumentação Agropecuária, R. XV de Novembro, 1452, S. Carlos/SP, wlbmelo@cnpdia.embrapa.br.

² Engenharia Ambiental, USP/São Carlos, davi.sc.usp@gmail.com

³ Embrapa Instrumentação Agropecuária, R. XV de Novembro, 1452, S. Carlos/SP, lucimar@cnpdia.embrapa.br

⁴ Embrapa Instrumentação Agropecuária, R. XV de Novembro, 1452, S. Carlos/SP, wilson@cnpdia.embrapa.br

⁵ Embrapa Instrumentação Agropecuária, R. XV de Novembro, 1452, S. Carlos/SP, martin@cnpdia.embrapa.br

1992). A fotoacústica (PA) faz parte desta família, tornando-se amplamente conhecida a partir da década de 70 após os trabalhos de Rosencwaig e Gersho (1976) em sólidos. É baseada no *efeito fotoacústico* que surge quando a luz modulada incide sobre uma amostra dentro de uma câmara fechada e cheia de gás. A luz é absorvida pela amostra que se aquece periodicamente causando um fluxo periódico de calor dela para o gás, resultando numa variação de pressão neste. Essa variação de pressão é detectada por um microfone dentro da câmara fotoacústica sendo proporcional aos coeficientes de absorção dos cromóforos que compõem a amostra. Também contribuem para o efeito fotoacústico a expansão térmica da amostra, além de outros fenômenos. O custo de operação desta técnica é baixo comparada a aquelas técnicas citadas anteriormente e com menor tempo para a obtenção dos resultados, isto por possibilitar a análise da matéria bruta. A técnica PA não é destrutiva e não requer tratamento prévio da amostra como o processo de extração da MO. Assim, a PA é uma forte candidata a auxiliar na elucidação do processo de compostagem.

Neste trabalho, usou-se a técnica fotoacústica para determinar a evolução do processo de compostagem ocorrido em podas de árvores e materiais da agroindústria. Tendo como finalidade, demonstrar a potencialidade desta técnica nos estudos da MO.

Material e métodos

Foram usadas amostras de compostos preparadas por Fialho (2007) em seu doutorado. Para isso, montou-se algumas leiras com diferentes composições, sendo: **Leira 1 (L1)**, poda de árvores; **Leiras 2, 3 e 4 (L2), (L3) e (L4)**, poda de árvores com esterco bovino fresco, com bagaço de laranja e torta de filtro de usina de cana-de-açúcar, respectivamente. A preparação das leiras ocorreu na fazenda Santa Cândida (São Carlos/SP) entre Outubro de 2004 e Maio de 2005.

A partir do dia da montagem das leiras, tempo (t_0), coletou-se cerca de 1,0 kg de material do interior das leiras, repetindo-se a cada 30 dias durante 210 dias. Também foram preparadas amostras intactas de poda de árvore, do esterco, do bagaço e da torta de filtro. As amostras coletadas mensalmente foram secas em estufa a 60°C até a massa constante, depois trituradas em moinho de facas e peneiradas para granulometria abaixo de 500 μm .

Para obter os espectros fotoacústicos, repeneirou-se o material para a granulometria abaixo de 250 μm . Fez-se de 4 a 8 pastilhas com cerca de 0,15 g cada por intervalo de tempo e por leiras. As pastilhas foram inseridas, uma por vez, na câmara fotoacústica do espectrômetro fototérmico montado na Embrapa Instrumentação Agropecuária. Obtiveram-se os espectros PA no intervalo de comprimento de onda de 300 a 1000 nm. Eles foram normalizados em relação ao carvão vegetal prensado a fim de remover a influência do espectro da lâmpada de xenônio no espectro da amostra.

Resultados e discussão

Para analisar o comportamento espectral das leiras, resolveu-se determinar as áreas sobre as curvas espectrais médias. Ajustou-se a equação logística de Verhulst (KATO et al., 2009) modificada (Eq.1) aos pontos representando as áreas. Esta equação trata do crescimento de uma população sujeita a flutuações causadas por diversos fatores bióticos ou abióticos. Assim, as taxas de natalidade e mortalidade variam em função da própria população e da capacidade suporte do meio.

$$y(t) = \frac{K}{1 + \left(\frac{K}{N} - 1\right) e^{-\frac{t}{r}}} + y_0 \quad (\text{Eq.1})$$

sendo K a população máxima conforme a capacidade suporte do meio, às vezes chamado de capacidade do meio para o crescimento, N é a população inicial, r é a constante de tempo,

enquanto $1/r$ é a taxa de crescimento ou de declínio da população, t é o tempo e y_0 é o *offset* fototérmico do sinal fotoacústico. A medida que o material é decomposto pelos microrganismos, alterações estruturais ocorrem causando mudanças espectroscópicas, as quais são captadas e convertidas em sinais fotoacústicos.

As Figuras 1 a 4 mostram os pontos médios que correspondem aos valores das áreas sob as curvas espectrais das leiras, L1, L2, L3 e L4 versus períodos de processamento. As curvas contínuas são os melhores ajustes obtidos usando a Equação 1, exceto para a L2 e L3 que apresentaram comportamento diferente das demais. A curva contínua na Figura 2 é a associação da Equação 1 e a equação de um pulso apresentada na legenda interna à figura, sendo A a amplitude, a o deslocamento e b a largura do transiente.

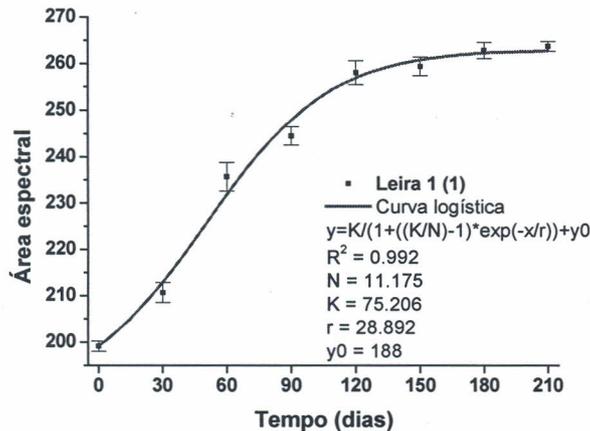


Figura 1 – Evolução do processo de compostagem da Leira 1.

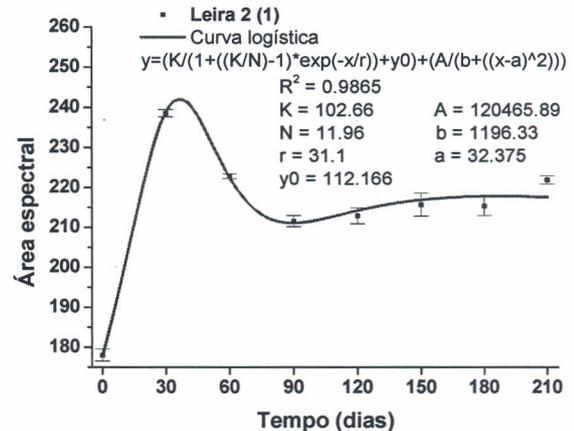


Figura 2 – Evolução do processo de compostagem da Leira 2.

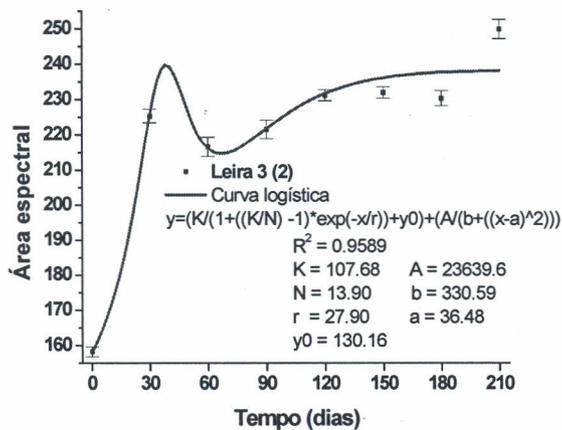


Figura 3 – Evolução do processo de compostagem da Leira 3.

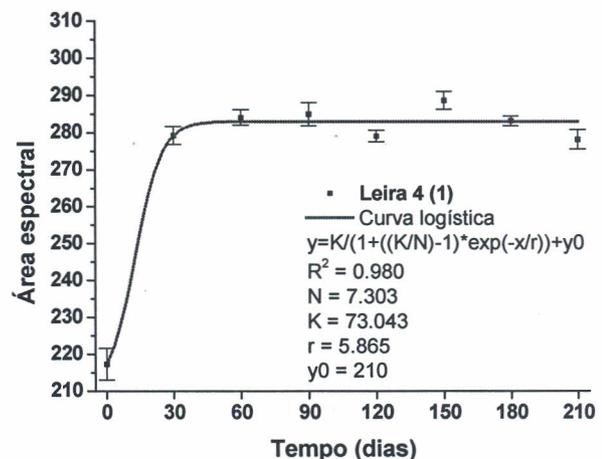


Figura 4 – Evolução do processo de compostagem da Leira 4.

Nota-se na Figura 1 que o processo começou lentamente e depois acelerou até o ponto de inflexão da curva, em seguida tendeu a estabilização fototérmica. Ajustando a Equação 1 aos dados fotoacústicos de L1, determinou-se os valores de K e N , que podem ser relacionados a concentração de cromóforos que contribuíram para o sinal fotoacústico. Com esses valores, pode-se calcular o índice de eficiência percentual desta leira, o qual foi cerca de 86%, mas a taxa de crescimento ($1/r$) foi aproximadamente de $0,034 \text{ dia}^{-1}$. A taxa máxima de decomposição na leira (t_m) ocorreu em cerca de 53 dias.

Para as leiras L2 e L3, observa-se que nestas os sinais fotoacústicos sofreram o efeito de *overshoot*, indicando que a presença do esterco e do bagaço causaram mudanças significante no espectro no início do processo, tendendo a estabilização só depois de 120 dias. Biologicamente, um *overshoot* acontece quando um sistema ultrapassa a capacidade de suporte do meio, ocorrendo um decréscimo da população até tender a estabilizar, conforme essa capacidade. Nota-se que tal efeito foi mais acentuado em L2 do que em L3, acredita-se que seja por causa das diferenças estruturais de cada composto. Com base nos valores de K e N encontrados para as duas leiras, pode-se estimar os índices de eficiência e as taxas de crescimento, as quais são 88%, 0,032 dia⁻¹ e 87%, 0,036 dia⁻¹ para L2 e L3, respectivamente. Como não houve pontos experimentais entre os trinta primeiros dias, então não ficou bem definido o efeito. Considerou-se que os fenômenos de *overshoot* e de decomposição fossem independentes.

Pode-se notar, pela Figura 4, o crescimento rápido, comprovado pelos valores obtidos do ajuste pela Equação 1 para a L4. O parâmetro $1/r$ médio foi cerca de 0,145 dia⁻¹, indicando que a taxa de crescimento é a mais alta de todas anteriores. O índice de eficiência médio percentual é cerca de 90%. A taxa máxima de decomposição na leira (t_m) deu-se em aproximadamente 16 dias, a mais baixa entre as leiras estudadas. Nota-se que o parâmetro N é próximo daquele de L1, que provavelmente outros agentes, além do biológico, estiveram envolvidos no processo.

Conclusões

O processo de decomposição ocorreu dentro dos primeiros períodos, sendo mais rápido na L4. O efeito de *overshoot* ocorreu em L2 e L3 dificultando a determinação de parâmetros importantes. O uso da espectroscopia fotoacústica aliada a equação logística de Verhulst permitiu determinar a taxa de crescimento ou de evolução da compostagem, sua eficiência e ainda identificar fenômenos não perceptíveis por outras técnicas. Sem contar que não foi necessário fazer qualquer tratamento prévio, tal como extração que é uma tarefa morosa e dispendiosa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa, à FAPESP e ao CNPq pelos apoios estrutural, financeiro além de bolsa de doutorado e iniciação científica.

Referências

- KIEHL E. J. 1998. Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto. Piracicaba, 172p.
- MARTIN-NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. 1998, Correlation of spectroscopy indicators of humification with mean annual rainfall along a grassland climosequence. *Geoderma*, v. 81, 305-311.
- OLK, D.C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. 2000, Decrease in Humification of Organic Matter with Intensified Lowland Rice Cropping: A Wet Chemical and Spectroscopic Investigation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 1337-1347.
- MELO, W. L. B. 1992, Contribuições às técnicas de espectroscopias fototérmicas e aplicações a materiais poliméricos, Tese de doutorado, IFQSC/USP.
- ROSENCWAIG, A; GERSHO, A; 1976, Theory of the Photoacoustic Effect with Solids, *J. Appl. Phys.*, 47, 64.
- FIALHO, L. L. 2007, Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos. Tese de doutorado, IQSC/USP.
- KATO, L.A.; BELLINI, M. 2009, Atribuição de significados biológicos às variáveis da equação logística: uma aplicação do cálculo nas ciências biológicas. *Ciência & Educação*, v. 15, n. 1, p. 175-88.