



ARTIGO ORIGINAL

Jacqueline Aparecida Malvestiti<sup>1\*</sup>  
Marcio Roberto Soares<sup>2</sup>  
José Carlos Casagrande<sup>2</sup>

## Potencial de extratos vegetais de cana-de-açúcar na neutralização da acidez do solo por método laboratorial

*Plant extracts potential for neutralize acidity of soil by laboratory method*

<sup>1</sup> Universidade de Campinas – UNICAMP, Faculdade de Tecnologia, Rua Paschoal Marmo, 1888, 13484-332, Limeira, SP, Brasil  
<sup>2</sup> Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Departamento de Recursos Naturais e Proteção Ambiental – DRNPA, Rodovia Anhanguera, km 174, 13600-970, Araras, SP, Brasil

\*Autor Correspondente:

E-mail: jacque.edf@gmail.com

### PALAVRAS-CHAVE

Extratos vegetais  
Cana-de-açúcar  
Colheita mecanizada  
Toxidez por Al  
Compostos orgânicos

### KEYWORDS

Plant extracts  
Sugarcane  
Mechanized harvest  
Al toxicity  
Organic compounds

**RESUMO:** Os ácidos orgânicos provenientes da decomposição de resíduos vegetais são capazes de interagir com elementos da solução do solo, formando complexos orgânicos com alumínio, cálcio e magnésio, atenuando assim, a toxidez por alumínio e aumentando a mobilidade de cátions em seu perfil. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de extratos vegetais de 3 variedades de cana-de-açúcar, na neutralização da acidez e mobilidade de cátions no perfil do solo por método laboratorial. Foram avaliadas as seguintes variáveis: teor de cátions, conteúdo de grupos funcionais, condutividade elétrica, conteúdo e concentração de ácidos orgânicos. O delineamento experimental empregado foi o inteiramente casualizado, com cinco repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância e a diferença entre médias de tratamentos foi avaliada pelo teste de Tukey a 5%. O extrato vegetal da palhada da variedade RB867515 apresentou concentração de grupos funcionais, teor de cátions básicos, CE e quantidade de ácidos orgânicos estatisticamente superiores aos demais extratos estudados, indicando, maior capacidade de neutralização da acidez, do Al fitotóxico e de mobilização de cátions ao longo do perfil do solo.

**ABSTRACT:** Organic acids from residues decomposition of sugarcane, are able to interact with elements of the soil solution, creating organic complexes with aluminum, calcium and magnesium, thus reducing the toxic aluminum (Al) and increasing cation mobility profile. The objective of this study was to evaluate the efficiency of plant extracts of three varieties of sugarcane, in neutralizing acidity and cation mobility in the soil profile by laboratory method. The following variables were evaluated: cations content, content of functional groups, electrical conductivity, content and concentration of organic acids. The experimental design was completely randomized, with five replications. The results were submitted to analysis of variance and the difference between treatment means was assessed by 5% Tukey test. The plant extract the variety RB867515 presented concentration of functional groups, basic cations content, EC and amount of organic acids statistically superior to the other studied extracts, indicating greater neutralization capacity phytotoxic Al and mobilization of cations throughout the soil profile.

## 1 Introdução

O atual cenário econômico tem gerado uma demanda crescente por fontes renováveis de energia, ao mesmo tempo em que mostra a falta de sustentabilidade do uso de combustíveis fósseis. Das diversas fontes de bioenergia disponíveis atualmente, a cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) se destaca pelo superior custo-benefício (Alves Filho et al., 2012), além de ser um combustível alternativo ao petróleo em larga escala (Crespi et al., 2011).

Para atender às perspectivas de crescimento na produção da cultura, de demanda de novas fontes de energia renovável (biomassa e biocombustível) e do mercado de carbono, as áreas de produção de cana-de-açúcar continuam com progressivo aumento.

Nas regiões tropicais, os atributos químicos do solo são os componentes que mais interferem na produtividade das culturas. Principalmente nas condições de Cerrado, os solos se caracterizam por possuírem severas limitações em termos de fertilidade e por apresentarem reação ácida, que promove a remoção de cátions básicos do solo e sua substituição por  $Al^{3+}$  e  $H^+$ . Disto resultam a alta saturação por Al (m%), a toxidez por Al, Mn e H, a baixa reserva de nutrientes (baixa saturação por bases (V%)), a baixa capacidade de troca de cátions (CTC), a deficiência de N, K, Ca, Mg, Mo e a baixa disponibilidade de P, devido a adsorção do fosfato por oxi-hidróxidos de Fe e Al, que limitam a produtividade agrícola (Landell et al., 2003; Rossetto et al., 2004).

A política pública de proibição da despalha à fogo e o desenvolvimento de máquinas colhedoras têm proporcionado um crescimento no Brasil da cana colhida “crua”, sendo similar a prática do plantio direto (Martins et al., 1999), com reduzido revolvimento de solo. Apesar da sulcagem do solo, o reduzido preparo, contando com a presença de palhada como cobertura e o menor trânsito de maquinário garantem melhores produtividades e pouca degradação do solo (Garbiate et al., 2011).

A decomposição de resíduos vegetais promove a liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis que podem formar complexos orgânicos com Al, mobilizar cátions (Ca, Mg e K) ao longo do perfil e aumentar o pH do solo (Franchini et al., 2001).

A intensidade das alterações químicas que estes resíduos promovem no solo depende da qualidade e quantidade dos ligantes orgânicos presentes nos mesmos. Com isto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de extratos vegetais da palhada das variedades RB855453, RB966928 e RB867515 de cana-de-açúcar, em condições de laboratório para testar a capacidade de mobilização de cátions e atenuação do Al tóxico.

## 2 Material e Métodos

### 2.1 Caracterização química dos extratos vegetais

Foram coletadas subamostras de palhada de cana-de-açúcar em campo, após a colheita crua, em área de Usina da região de Araras-SP. As subamostras foram extraídas da entrelinha como forma de padronização, e constituíram amostras compostas. O material vegetal coletado foi seco em estufa a 65 °C durante 48h, moído e passado em peneira de malha de 1 mm, sendo posteriormente armazenado em sacos de papel, seguindo-se a

metodologia de Miyazawa et al. (1993). Os extratos vegetais foram obtidos pelo seguinte procedimento: 3 g do material seco foram adicionados a 150 mL de água destilada, na proporção de 1:50. As soluções foram agitadas por quatro horas a 250 rpm e filtradas em papel filtro quantitativo. Estas amostras foram utilizadas para análises dos compostos hidrossolúveis presentes nos extratos vegetais, seguindo-se as metodologias de Cassiolo et al. (2002) e de Franchini et al. (2003). Todas as determinações foram realizadas com cinco repetições.

### 2.2 Determinações analíticas dos extratos vegetais

#### 2.2.1 Ácidos Orgânicos Tituláveis (AOT) e pH

Este método determina os grupos funcionais R-COOH, R-OH e aminoácidos responsáveis pela neutralização de  $H^+$  e  $Al^{3+}$  do solo (Miyazawa et al., 1993; Cassiolo et al., 2002), expressos através do volume de NaOH consumido para neutralizar os íons  $H^+$  do extrato das plantas.

Transferiu-se 25 mL da amostra para um becker de 150 mL, com posterior adição de 25 mL de  $H_2O$ . Acidificou-se o extrato vegetal com a solução de HCl 2,0 mols  $L^{-1}$  para pH inferior a 3,0 e titulou-se com a solução de NaOH 0,1 mol  $L^{-1}$  padronizado, no intervalo de pH entre 3,0 e 7,0, utilizando pHmêtro com eletrodo combinado de vidro. A acidificação da solução com HCl evita solubilização do gás  $CO_2$  da atmosfera na solução.

#### 2.2.2 Condutivimetria

A condutividade elétrica (CE) é definida como sendo a habilidade que o solo tem em transmitir corrente elétrica (Kitchen et al., 1996), sendo dependente do conteúdo de água, teores de argila e matéria orgânica, e a concentração de íons na solução do solo (Fernández-Escobar et al., 2012).

A partir do extrato vegetal, a CE da solução foi determinada por condutivimetria, em  $\mu S\ cm^{-1}$ , segundo metodologia descrita por Miyazawa et al. (2000). Os valores da CE podem correlacionar-se com a soma dos cátions determinados por absorção atômica.

#### 2.2.3 Soma de cátions (Ca, Mg e K)

A determinação de teores Ca e Mg do extrato foi feita por absorção atômica e a de K por fotometria de chama. Os resultados foram expressos em  $mgL^{-1}$ , de forma individual para cada elemento e na forma de soma de cátions ( $\Sigma$  Ca, Mg e K).

#### 2.2.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A determinação dos ácidos orgânicos de baixa massa molecular solúveis em água, presentes nos extratos vegetais das variedades, foi realizada segundo metodologia descrita por Franchini et al. (2003), em que 3 g da amostra de matéria seca foi agitada em 250 mL de água destilada a 250 osc  $min^{-1}$ , durante quatro horas, com posterior passagem da suspensão por filtro de papel quantitativo.

Os ácidos orgânicos foram extraídos com 10 mL de acetato de etila, adicionado ao extrato e aquecido em chapa a 45 °C até o ponto de secura parcial, sendo então redissolvido em 1mL de água destilada; sendo, identificados e quantificados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) nas seguintes condições: coluna C-18, injeção de 20  $\mu L$ , UV a

230nm, fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> e fase móvel água com 1% de ácido fosfórico. Posteriormente, foi realizada a filtragem final com filtro de membrana de nitrocelulose 0,45 µm, para posterior injeção no HPLC. Os picos correspondentes a cada ácido foram identificados pelo tempo de retenção, utilizando-se como comparação os tempos de retenção dos padrões, sendo o ácido oxálico de 2,60 min, o ácido málico de 3,8 min, o ácido acético de 5,03 min, o ácido cítrico de 9,17 min, o ácido succínico de 9,59 min, o ácido fumárico de 12,30 min e o ácido trans-aconítico de 17,9 min. Padrões também foram utilizados para estimativa do fator de concentração de cada ácido através de elaboração da curva de concentração. Os padrões utilizados foram os ácidos puros ou na forma protonada, com K ou Na, todos de marca comercial Sigma-Aldrich (Figura 1).

### 2.2.5 Delineamento experimental

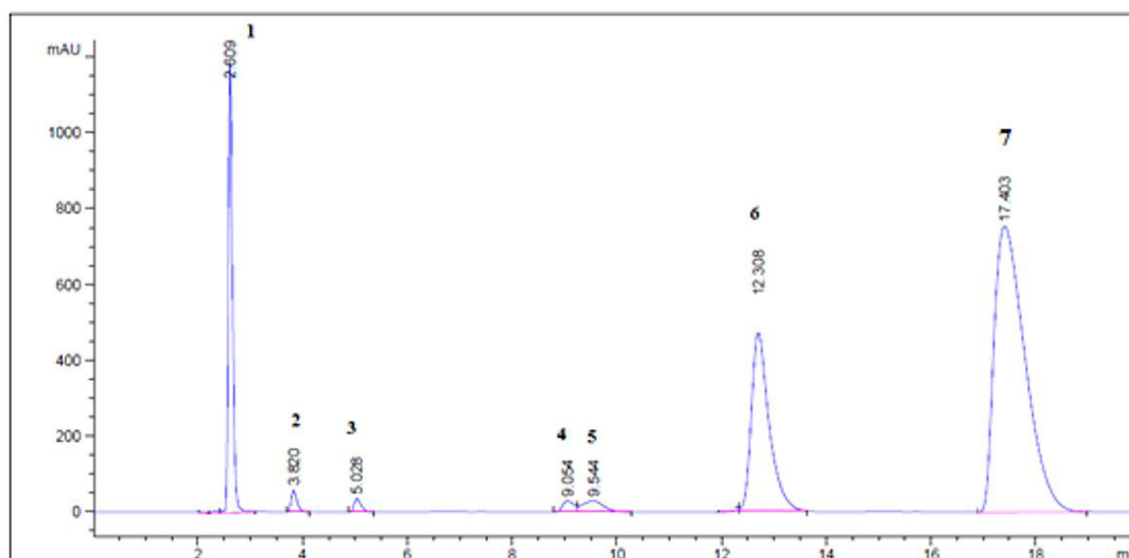
O delineamento experimental empregado foi o inteiramente casualizado, com cinco repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância e a diferença entre médias de tratamentos foi avaliada pelo teste de Tukey a 5%.

## 3 Resultados e Discussão

### 3.1 Ácidos orgânicos tituláveis (AOT), soma de cátions (Ca, Mg e K), pH e condutividade elétrica (CE)

Na Tabela 1 estão indicados os volumes de NaOH consumidos na titulação dos extratos vegetais na faixa de pH 3,0 a 7,0, os teores de cátions hidrossolúveis e seu somatório, o pH e a condutividade elétrica (CE) dos extratos dos resíduos vegetais das três variedades estudadas.

O maior volume de NaOH consumido na titulação do extrato vegetal indica maior concentração de grupos funcionais R-COOH e R-OH (cargas negativas) responsáveis pela neutralização de H<sup>+</sup>. Cassiolato et al. (2002), fazendo uso de titulação potenciométrica, realizaram a determinação de ácidos alifáticos e aromáticos simples, com NaOH 0,05 mol L<sup>-1</sup>, titulando amostras de extrato de plantas do pH 3,0 a 7,0, onde, concluíram que a eficácia na neutralização de Al tóxico e mobilização de nutrientes no solo está relacionada ao volume de NaOH necessário para elevar o pH de 3,0 a 7,0.



**Figura 1.** Cromatograma do padrão de ácidos orgânicos, sendo 1- oxálico, 2-málico, 3-acético, 4-cítrico, 5-succínico, 6-fumárico e, 7-trans-aconítico.

**Figure 1.** Chromatogram of the organic acid standard, being 1-oxalic, 2-malic, 3-acetic, 4-citric, 5-succinic, 6-fumaric and 7-trans-acyclic.

**Tabela 1.** Volumes de NaOH, teores de cátions, somatório de cátions e valores de pH e de condutividade elétrica (CE) nos extratos dos resíduos vegetais das três variedades estudadas.

**Table 1.** NaOH volumes, cations contents, cations sum and values of pH and electrical conductivity (EC) in the extracts of the vegetal residues of the three varieties studied.

Extrato vegetal	NaOH	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Σ Cátions	pH	C.E.
	mL						
RB855453	10,0 b	184,5 b	4,5 b	0,9 c	188,9 b	6,0 a	792,3 b
RB966928	12,0 b	176,7 c	5,4 ab	1,9 b	184,0 c	6,0 a	678,8 c
RB867515	15,0 a	197,8 a	6,2 a	3,2 a	207,2 a	6,1 a	804,5 a
Fcal	73**	170**	5,5*	268**	634**	4 ns	41243**
DMS	1,2	3,6	1,8	0,3	193,3	0,1	1,5
CV%	4,2	0,7	13,9	6,0	0,4	0,5	0,1

Médias seguidas de letras minúsculas iguais não diferem pelo teste de Tukey a 5%. \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade; \*significativo ao nível de 5% de probabilidade.

**Tabela 2.** Médias do conteúdo de ácido málico, acético, cítrico, succínico, fumárico e trans-aconítico presentes nos extratos vegetais das variedades de cana-de-açúcar.**Table 2.** Means of the content of malic, acetic, citric, succinic, fumaric and trans-aconitic acids present in plant extracts of sugarcane varieties.

Variedades	AM	AA	AC	AS	AF	ATA
	-----mg.L <sup>-1</sup> -----					
RB855453	51,34 b	6,07 b	29,05 c	42,60 c	139,55 b	215,53 c
RB966928	46,26 b	6,84 b	58,80 b	71,52 b	131,02 b	278,95 b
RB867515	107,06 a	20,50 a	79,16 a	170,32 a	223,83 a	373,23 a
F calc	17,98**	19,22**	39,30**	110,03**	26,97**	26,54**
DMS	29,9	6,98	15,15	24,06	37,24	58,06
CV(%)	26,08	37,18	16,14	15,05	13,4	11,91

Médias seguidas de letras minúsculas iguais não diferem pelo teste de Tukey a 5% . \*\*significativo ao nível de 1% de probabilidade.

A determinação da soma de cátions solúveis nos extratos vegetais é uma importante variável, pois, a mesma pode correlacionar-se com os efeitos dos materiais vegetais no aumento do pH, Ca e Mg trocável e, na diminuição do Al trocável do solo (Miyazawa et al., 1993; Franchini et al., 1999; Meda et al., 2001; Cassiolato et al., 2002). Os cátions Ca, Mg e K ligados nos compostos orgânicos são substituídos por H<sup>+</sup> ou Al<sup>3+</sup>, formando compostos estáveis protonados ou complexos Al-orgânico (Miyazawa et al., 2000), evitando sua adsorção aos colóides do solo e, liberando Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em profundidade. Sendo assim, quanto maior a quantidade de cátions no extrato vegetal, maior o potencial de neutralização da acidez e mobilidade de cátions trocáveis no solo.

Houve neste estudo, correlação significativa entre o aumento da condutividade elétrica dos extratos vegetais das variedades estudadas, com a soma de cátions. Foram obtidos resultados semelhantes em outros trabalhos (Miyazawa et al., 2000; Cassiolato et al., 2002).

Entre os extratos vegetais estudados, a variedade RB867515 apresentou concentração de grupos funcionais, teor de cátions básicos e CE estatisticamente superiores aos demais, indicando, maior capacidade de neutralização do Al fitotóxico e de mobilização de cátions ao longo do perfil do solo em relação aos demais extratos.

### 3.2 Análise de ácidos orgânicos por cromatografia líquida de alta eficiência

A análise de variância aplicada aos valores de concentração dos ácidos orgânicos presentes nos extratos vegetais das três variedades de cana-de-açúcar demonstrou alta significância estatística para os ácidos málico (AM), acético (AA), cítrico (AC), succínico (AS), fumárico (AF) e trans-aconítico (ATA) (Tabela 2).

Os extratos vegetais da palhada das três variedades de cana-de-açúcar apresentaram conteúdo de ácidos orgânicos estatisticamente diferentes. Houve predomínio do ácido trans-aconítico para todos extratos vegetais da palhada das variedades testadas, sendo seguido pelos ácidos fumárico, málico e succínico, na variedade RB855453, pelos ácidos fumárico, succínico e cítrico, na RB966928, e pelos ácidos fumárico, succínico e málico, na RB867515. Estes resultados são semelhantes aos de Gutierrez & Ferrari (1988), que determinaram

ácidos orgânicos presentes em folhas de cana-de-açúcar, sendo os ácidos trans-aconítico, málico e glutárico presentes em maior proporção.

Os ácidos trans-aconítico, fumárico, málico e succínico constituíram cerca de 96% do total de ácidos orgânicos encontrados nos extratos vegetais das três variedades de cana-de-açúcar. Os resultados foram semelhantes aos observados por Clark (1969) para folhas de cevada, milho, centeio e sorgo.

A variedade RB867515 apresentou conteúdo total de ácidos orgânicos de alta atividade de complexação estatisticamente superior às variedades RB855453 e RB966928 (Tabela 2), implicando em maior capacidade de neutralização do Al fitotóxico e de mobilidade de cátions trocáveis ao longo do perfil do solo.

## 4 Conclusões

Para as condições experimentais em que este estudo foi conduzido, conclui-se que:

- Os compostos orgânicos extraídos do extrato vegetal da palhada da cana-de-açúcar da variedade RB867515 apresentam maior potencial de transporte de cátions trocáveis e de complexação do Al fitotóxico ao longo do perfil do solo;
- O método laboratorial aliado a cromatografia líquida de alta eficiência fornecem de maneira rápida a estimativa da quantidade de H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> que pode ser neutralizada pelo material vegetal.

## Referências

- ALVES FILHO, E. G.; SILVA, L. M. A.; CHOZE, R.; LIÃO, L. M.; HONDA, N. K.; ALCANTARA, G. B. Discrimination of sugarcane according to cultivar by <sup>1</sup>HNMR and chemometric analyses. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, n. 2, p. 273-279, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532012000200012>.
- CASSIOLATO, M. E.; MIYAZAWA, M.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A. A laboratory method to estimate the efficiency of plant extract to neutralize soil acidity. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 45, n. 2, p. 183-187, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132002000200009>.



- CLARK, R. B. Organic acids from leaves of several crop plants by gas chromatography. *Crop Science*, v. 9, n. 3, p. 341-343, 1969. <http://dx.doi.org/10.2135/cropsci1969.0011183X000900030028x>.
- CRESPI, M. S.; MARTINS, Q. V.; ALMEIDA, S. V.; BARUD, S. H.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A. Characterization and thermal behavior of residues from industrial sugarcane processing. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, n. 3, p. 753-757, 2011. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1397-9>.
- FERNÁNDEZ-ESCOBAR, R.; GARCÍA-NOVELO, J. M.; MOLINA-SORIA, C.; PARRA, M. A. An approach to nitrogen balance in olive orchards. *Scientia Horticulturae*, v. 135, p. 219-226, 2012.
- FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in acid Oxisol. *Plant and Soil*, v. 231, n. 1, p. 55-63, 2001. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010338917775>.
- FRANCHINI, J. C.; HOFFMANN-CAMPO, C. B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Organic composition of green manures during growth and its effect on cation mobilization in an acid Oxisol. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 34, n. 13-14, p. 2045-2058, 2003. <http://dx.doi.org/10.1081/CSS-120023237>.
- FRANCHINI, J. C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, n. 3, p. 533-542, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06831999000300006>.
- GARBIATE, M. V.; VITORINO, A. C. T.; TOMASINI, B. A.; BERGAMIN, A. C.; PANACHUKI, E. Erosão entre sulcos em área cultivada com cana crua e queimada sob colheita manual e mecanizada. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, n. 6, p. 2145-2155, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000600029>.
- GUTIERREZ, L. E.; FERRARI, S. E. Ácidos orgânicos de folhas de três variedades de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp) em quatro estádios de maturidade. *Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz*, v. 45, p. 441-452, 1988.
- KITCHEN, N. R.; SUDDUTH, K. A.; DRUMMOND, S. T. Mapping of sand deposition from 1993 midwest floods with electromagnetic induction measurements. *Journal of Soil and Water Conservation*, v. 51, p. 336-340, 1996.
- LANDELL, M. G. A.; PRADO, H.; VASCONCELOS, A. C. M.; PERECIN, D.; ROSSETTO, R.; BIDOIA, M. A. P.; SILVA, M. A.; XAVIER, M. A. Oxisol subsurface chemical attributes related to sugarcane productivity. *Scientia Agricola*, v. 60, n. 4, p. 741-745, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162003000400020>.
- MARTINS, D.; VELINI, E. D.; MARTINS, C. C.; SOUZA, L. S. Emergência em campo de dicotiledôneas infestantes em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. *Planta Daninha*, v. 17, n. 1, p. 151-161, 1999. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-83581999000100014>.
- MEDA, A. R.; CASSIOLATO, M. E.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. Alleviating soil acidity through plant organic compounds. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 44, n. 2, p. 185-189, 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132001000200012>.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 17, p. 411-416, 1993.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; FRANCHINI, J. C. Neutralização da acidez do perfil do solo por resíduos vegetais. Piracicaba: Potafos, 2000.
- ROSSETTO, R.; SPIRONELLO, A.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Calagem para a cana-de-açúcar e sua interação com a adubação potássica. *Bragantia*, v. 63, n. 1, p. 105-119, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S0006-87052004000100011>.

**Contribuição dos autores:** Jacqueline Aparecida Malvestiti realizou os experimentos e a escrita científica; José Carlos Casagrande contribuiu com a revisão bibliográfica e a escrita científica; Marcio Roberto Soares contribuiu com a escrita científica e com a revisão bibliográfica, ortográfica e gramatical do trabalho.

**Agradecimentos:** À Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo, por concessão de bolsa.

**Fonte de financiamento:** Bolsa da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, processo número 2012/24174-5.

**Conflito de interesse:** Os autores declaram não haver conflito de interesse.