

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE
DIGESTÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

LEÔNIDAS CARRIJO AZEVEDO MELO

2007

LEÔNIDAS CARRIJO AZEVEDO MELO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPARAÇÃO DE
MÉTODOS DE DIGESTÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

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
2007

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

Melo, Leônidas Carrijo Azevedo

Caracterização físico-química e comparação de métodos de digestão de
resíduos orgânicos / Leônidas Carrijo Azevedo Melo. – Lavras: UFLA, 2007.
72 p. : il.

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

1. Resíduo orgânico. 2. Caracterização química. 3. Métodos de digestão. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.86

LEÔNIDAS CARRIJO AZEVEDO MELO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E COMPARAÇÃO DE
MÉTODOS DE DIGESTÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

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 12 de fevereiro de 2007

Prof. Dr. Ruy Carvalho

UFLA

Prof. Dr. Valdemar Faquin

UFLA

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva - UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

A Deus, pela vida e por sempre guiar meus passos.
Aos meus avós, Jaime e Ana (*in memoriam*) pelo
exemplo de vida,

OFEREÇO.

Aos meus pais, Antônio e Zilda, pelo amor,
exemplo e dedicação, imprescindíveis em todas
as etapas de minha vida.

Às minhas irmãs, Mariana e Zildinha, pelo
carinho e apoio,

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A toda a minha família, pelo incentivo e solidariedade.

A Patrícia, pelo amor, carinho, compreensão e apoio, muito importantes nesta fase e em outras vindouras.

Aos colegas de curso, em especial ao Fabiano, Ivana, Fabiana, Carlos Nick, Bruno Dias, Otacílio, Sandro, Euzelina, Toninho, Adriana e Fernanda, pelos bons momentos compartilhados durante essa caminhada.

Aos funcionários do DCS, em especial ao João Gualberto, Roberto, Delanne, José Roberto “Pezão”, Humberto e Leninha.

Aos colegas, Heitor, Fabiano, Bruno e Daniela, pela ajuda durante a execução do trabalho.

Ao professor Vicente Gualberto, pela primeira orientação e incentivo.

Ao professor Carlos Alberto, pela orientação, incentivo, amizade e ensinamentos transmitidos, muito importantes para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos membros da banca, professores Ruy Carvalho e Valdemar Faquin.

Ao professor João José, pela orientação em diferentes etapas do trabalho e por disponibilizar o Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental.

À Fapemig, pelo financiamento do projeto: “Caracterização química e avaliação dos potenciais de suprimento de nutrientes e de risco de poluição do ambiente de resíduos e adubos orgânicos” (Processo CAG 1776/06).

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Ao DCS, pela oportunidade de realização do curso e a todos os professores que muito contribuíram para minha formação.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
RESUMO GERAL.....	ii
GENERAL ABSTRACT.....	iv
CAPÍTULO 1.....	1
Introdução geral.....	1
Referências bibliográficas.....	5
CAPÍTULO 2: Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversas.....	7
Resumo.....	7
Summary.....	8
Introdução.....	9
Material e métodos.....	14
Resultados e discussão.....	19
Conclusões.....	38
Referências Bibliográficas.....	39
CAPÍTULO 3: Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos.....	44
Resumo.....	44
Summary.....	45
Introdução.....	46
Material e métodos.....	50
Métodos de digestão.....	51
Digestão nítrico-perclórica (DNP).....	51
Digestão com água-régia (DAR).....	52
Digestão em forno de microondas (DMIC).....	53
Digestão em forno tipo mufla (DMU).....	54
Análise multielementar.....	54
Análise estatística.....	55
Resultados e discussão.....	55
Conclusões.....	66
Referências Bibliográficas.....	67
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS

AF	Ácido fúlvico
AH	Ácido húmico
AOBMM	Ácido orgânico de baixa massa molar
CE	Condutividade elétrica em deci Siemens por m (dS m^{-1})
C-FAF	Carbono na fração ácido fúlvico
C-FAH	Carbono na fração ácido húmico
C-Lábil	Carbono lábil oxidado com $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de KMnO_4
C/N	Relação entre o carbono e o nitrogênio total
COT	Carbono orgânico total
CRA	Capacidade de retenção de água
CSH	Carbono em substâncias húmicas
CTC	Capacidade de troca de cátions
GP	Grau de polimerização
IH	Índice de humificação
MO	Matéria orgânica
N-mineral	Nitrogênio mineral: $\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$
N-NH_4^+	Nitrogênio na forma de amônio
N-NO_3^-	Nitrogênio na forma de nitrato
N-total	Nitrogênio total
PAH	Porcentagem de ácido húmico
RH	Razão de humificação
SH	Substâncias húmicas
DNP	Digestão nítrico-perclórica
DAR	Digestão com água-régia
DMIC	Digestão em forno de microondas
DMU	Digestão em forno tipo mufla

RESUMO GERAL

MELO, Leônidas Carrijo Azevedo. **Caracterização físico-química e comparação de métodos de digestão de resíduos orgânicos**. 72 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

A disposição de resíduos em áreas agrícolas pode ser uma alternativa viável, do ponto de vista econômico e ambiental. Entretanto, torna-se necessária uma caracterização adequada para a definição correta da dose de aplicação dos resíduos orgânicos, visando aumentar a sua eficiência, bem como evitar a contaminação ambiental. Este estudo teve por objetivo caracterizar a matriz orgânica e avaliar diferentes métodos de digestão, em combinação com massas de amostras, visando à caracterização química de resíduos orgânicos. As análises foram realizadas no Departamento de Ciência do Solo/UFLA. Foram utilizados os seguintes resíduos orgânicos: lodo de esgoto, esterco de aves, suíno, codorna e bovino, composto orgânico, substrato orgânico comercial e material húmico comercial, com predominância de ácido húmico. Para fins de avaliação do valor agronômico, foram analisados o pH, a capacidade de retenção de água (CRA), a condutividade elétrica (CE), a capacidade de troca de cátions (CTC), os teores de N-total e mineral (amônio e nitrato), a matéria orgânica, o carbono orgânico total (COT) e as frações de COT: C-fração ácido húmico (C-FAH), C-fração ácido fúlvico (C-FAF), carbono solúvel em água (CSA), C-lábil e teor e diversidade de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM). Foram testadas 2 massas de amostras (100 e 200 mg) em combinação com 4 métodos de digestão dos resíduos orgânicos: 1) digestão nítrico-perclórica ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) em bloco digestor; 2) digestão com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1) em bloco digestor; 3) digestão em microondas com ácido nítrico e 4) digestão

¹Comitê Orientador: Carlos Alberto Silva (Orientador) - UFLA, Ruy Carvalho - UFLA, Valdemar Faquin - UFLA.

em forno tipo mufla com solubilização da cinza residual com ácido nítrico. Os elementos químicos foram quantificados pelo uso de aparelho de absorção atômica simples, colorímetro, fotômetro de chama e por titulometria. Verificou-se que, quanto maior o teor de C-FAH, mais elevada é a CTC dos resíduos orgânicos. De acordo com o índice de humificação (IH), a razão de humificação (RH) e a CTC, os esterco de suíno, bovino, galinha e de codorna, a amostra de composto e o lodo de esgoto 1 podem ser classificados como resíduos ainda não completamente humificados. O fator de conversão utilizado para converter COT em MO em resíduos orgânicos difere daqueles utilizados em solo. Em geral, o método de digestão nítrico-perclórica, utilizando a massa de 200 mg de amostra, é o que recupera maiores teores de nutrientes para a maioria dos resíduos orgânicos estudados. O método de digestão nítrico-perclórica apresenta baixa recuperação de K nas duas massas de amostras (100 e 200 mg), em relação aos demais métodos.

GENERAL ABSTRACT

MELO, Leônidas Carrijo Azevedo. **Physical-chemical characterization and comparison of digestion methods of organic residues.** 2007. 72 p. Dissertation (M.Sc. in Soils and Plant Nutrition) - Federal University of Lavras, MG.¹

The use of residues in agriculture can be a viable alternative from the point of view of the environment and economics purposes. However, it is necessary characterize in an adequate way the different residues available, in order to establish correct application rate, improve use efficiency, and avoid environmental pollution. The objective of this work was to characterize the organic matrix and evaluate the different methods of digestion, using two samples mass, commonly used for chemical characterization of organic residues. Physical and chemical analyses were accomplished at the Department of Soil Science/UFLA. It was analyzed samples of sewage sludge, poultry manure, commercial compost, pig manure, quail manure, bovine manure, commercial organic substrate and commercial humic material with predominance of the humic acid. To evaluate the agronomic value, the samples were analyzed for: pH, electric conductivity, cation exchange capacity (CEC), concentration of N-total and N-mineral, organic matter (OM), total organic carbon (TOC) and the following fractions of the TOC: C-fraction humic acid (C-FHA); C- fraction fulvic acid (C-FFA), water soluble carbon (WSC), C-labile and concentration and types of low mass molecular organic acids. Two samples mass (100 and 200 mg) were used, in combination with four different organic residues digestion methods: 1) nitric-perchloric digestion ($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$); 2) aqua-regia digestion ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1); 3) microwave digestion with nitric-acid; 4) dry ashing with solubilization of final extract with nitric-acid. The higher the C-humic acid

Guidance Committee: Carlos Alberto Silva (Adviser) – UFLA, Ruy Carvalho – UFLA, Valdemar Faquin – UFLA

fraction, the more elevated is the CEC of the organic residues. According to the humification index (HI), humification reason (HR) and the CEC, samples of pig manure, bovine manure, poultry manure, quail manure, organic compost and sludge sewage 1 could be classified as residues not completely humified. The factor utilized to convert TOC to OM is different of that used for soils. Nitric-perchloric digestion method, in combination with 200 mg of sample mass, recovers the higher nutrients contents, for the majority of organic residues analyzed. The nitric-perchloric method, using 100 and 200 mg of sample mass, recovered the lowest levels of K, comparing to the others digestion methods tested. In this case, digestion method using aqua-regia and microwave are technically more adequate for quantifying K contents.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é o maior exportador mundial de frangos e um dos maiores produtores de carne bovina, de suínos, etc., o que, necessariamente, implica na geração de grande volume de esterco. Além disso, nos últimos anos, devido à necessidade de tratar adequadamente os resíduos gerados nas cidades, está ocorrendo um aumento no número de estações de tratamento de esgoto do país e de usinas de compostagem de lixo. Isso implica em maiores quantidades ofertadas de lodo de esgoto e composto de lixo nas cidades brasileiras. Em relação à indústria, do mesmo modo, é maior a oferta de resíduos com potencial agrônomo, contudo, são poucas as informações relativas à composição desses materiais.

No Sul de Minas Gerais, onde é grande a produção de aves, suínos e bovinos e crescente a oferta de esterco e outros insumos orgânicos, a situação de expansão de oferta de resíduos orgânicos é bem parecida com a que ocorre no restante do país. Assim, é comum a presença, nessa região, de criatórios com grande concentração de aves e suínos, sendo comum o descarte de elevadas quantidades de efluentes no ambiente, uma vez que a extensão de terras no entorno das granjas não comporta a massa de esterco e águas residuárias produzidas nas fazendas. Nesses locais, o risco de poluição ambiental é grande, sendo comum a eutrofização de águas com N e P principalmente, contaminação microbiana do lençol freático, proliferação de insetos, presença de odores desagradáveis nos esterco, poluição do ar, etc.

Entre as opções disponíveis para o destino destes resíduos estão: aterros controlados, incineração, reciclagem, etc. (Ayuso et al., 1996). Entretanto, devido aos problemas ambientais e também a aspectos econômicos, torna-se

crescente a necessidade de utilizar para fins agrícolas os diferentes resíduos orgânicos, a fim de promover uma maior reciclagem de carbono e de nutrientes presentes nessas matrizes, o que implica em duplo benefício, ou seja, redução da poluição ambiental e menor uso de fertilizantes minerais, cujas matérias-primas são caras e não renováveis. Além disso, a fração orgânica dos resíduos pode ser usada como condicionadora de solos, principalmente aqueles com baixo teor de matéria orgânica (Ayuso et al., 1996). Assim, assume grande importância um manejo correto da adubação orgânica de acordo com critérios técnicos e, para isso, é necessário determinar a carga de nutrientes, dado que há uma grande variação nos teores de elementos presentes nesses materiais, além do grau de estabilização química dos resíduos que são gerados no campo, nas cidades e indústrias.

Sob o ponto de vista agrônômico, torna-se importante analisar a composição da matéria orgânica dos resíduos em geral, já que é nessa matriz que ocorre a retenção de água e nutrientes. Também, devido à grande variação nos valores de atributos ligados à matéria orgânica, Moral et al. (2005) concluíram que não se podem generalizar as frações orgânicas prevalentes em cada resíduo, daí a necessidade de se caracterizar a matriz orgânica antes da sua adição ao solo.

Os resíduos orgânicos são fontes importantes de nutrientes para as plantas, contudo, existem riscos de contaminação ambiental inerentes à prática de adubação orgânica. Isso ocorre em função de muitos materiais orgânicos conterem níveis proibitivos de metais pesados, sódio e outros poluentes orgânicos. Nos municípios sul mineiros, por exemplo, quase não há coleta seletiva de lixo e, nas usinas de compostagem de lixo urbano, não há um controle adequado dos materiais que são usados no processo de compostagem, de modo que, muitas vezes, pode ocorrer contaminação do composto por metais pesados oriundos de pilhas, plásticos, latas, etc., gerando materiais

potencialmente tóxicos ao ambiente. Assim, a avaliação das cargas de poluentes contidas nos resíduos orgânicos é importante para evitar a acumulação de elementos potencialmente tóxicos, que podem entrar na cadeia trófica (Abreu et al., 1996) e para o direcionamento dos materiais mais perigosos para áreas que não representam riscos à saúde humana, como na recuperação de áreas degradadas (Pascual et al., 1997). Além disso, contribui para a implementação de mudanças nos processos de produção dos resíduos, no sentido de gerar menos poluentes, na definição de dose e no monitoramento de cargas de poluentes adicionadas nas áreas de plantio e, também, como subsídios aos órgãos de controle ambiental que elaboram leis e estabelecem normas para o uso desses materiais na adubação das lavouras.

A análise da composição química, de fato, possibilita estimar os efeitos que a aplicação do resíduo pode causar nas diversas propriedades do solo, avaliar a sua capacidade de suprir nutriente e os riscos de contaminação do solo. Entretanto, nos laboratórios brasileiros, não há uma padronização quanto às metodologias empregadas para análise de resíduos, sendo, na maioria das vezes, utilizadas as mesmas marchas analíticas para análise de solo e ou tecido foliar. Um assunto recorrente para a pesquisa é o que trata dos métodos de digestão dos materiais orgânicos, tema que é aqui estudado, uma vez que é preciso elucidar se, para uma gama de resíduos orgânicos, é possível utilizar um único procedimento analítico para a digestão das amostras. Do mesmo modo, torna-se útil elucidar a composição química e física dos materiais aplicados, já que essas características exercem influência sobre a marcha de liberação de nutrientes no solo e, por conseguinte, sobre a nutrição das culturas.

Grande parte dos laboratórios de análises locais não oferta serviços voltados à caracterização química dos resíduos orgânicos. Desse modo, é preciso que, localmente e em outras regiões do país, sejam ofertadas, pela pesquisa e pelos serviços laboratoriais, mais opções de análises, que devem ser precisas, de

baixo custo, de fácil execução e que contenham informações agronômicas que possibilitem o uso criterioso desses materiais na adubação de lavouras.

Em função de tudo que foi discutido, nas lavouras mineiras, em geral, os materiais orgânicos são descartados de modo inadequado ou utilizados, sem muito critério técnico, como fonte de nutrientes para as culturas, principalmente para o cafeeiro. Em geral, desconhece-se a composição química dos resíduos aplicados nas lavouras, o que se explica pelo pouco treinamento de técnicos em assuntos e critérios técnicos ligados ao uso desses materiais como adubos.

Em razão de todas as demandas de pesquisa elencadas, neste estudo, foram abordados os temas sobre a avaliação do potencial agronômico de resíduos orgânicos e comparação das metodologias mais usadas atualmente na análise desses materiais. Para tanto, caracterizou-se a matriz orgânica dos resíduos e avaliaram-se as relações entre as diferentes frações, no sentido de avaliar o seu grau de humificação e sua susceptibilidade à decomposição. Também foram avaliados diferentes métodos de digestão para averiguar quais as marchas analíticas que possibilitam uma análise prática, com resultados confiáveis, para determinar os teores de macro e micronutrientes.

Foram avaliados nove resíduos orgânicos de origens diferentes e características variáveis, sendo os mesmos coletados em cidades do estado de Minas Gerais e São Paulo, São eles: lodos de esgoto 1 e 2, esterco de galinha, suíno, codorna e bovino, além de composto orgânico, substrato orgânico e material húmico comercial. Os resultados foram gerados no Departamento de Ciência do Solo da UFLA, sendo as determinações analíticas realizadas no Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (LEMOS), no Laboratório de Cromatografia e no Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental. Este trabalho foi organizado em capítulos, tendo sido editados na forma de artigos científicos, cujas normas de publicação obedecem ao periódico a que foram submetidos para apreciação do mérito científico.

Assim, as hipóteses do presente estudo são: 1) é possível inferir algumas propriedades dos resíduos orgânicos, bem como determinar o seu estágio de decomposição e grau de humificação, a partir de atributos de fácil e rápida análise, notadamente os associados à matriz orgânica desses materiais e 2) o sistema fechado (microondas) de digestão, em relação à mufla e ao bloco digestor, é o que proporciona a maior recuperação dos teores de elementos químicos presentes nos resíduos orgânicos e a massa de amostra de 200 mg é a que propicia a maior exatidão e precisão na caracterização química e determinação da composição multielementar dos resíduos orgânicos. Os objetivos do trabalho foram: i) caracterizar as frações orgânicas, em termos de proporções de substâncias húmicas e de teores e biodisponibilidade do carbono e nitrogênio, bem como avaliar o grau de correspondência entre os atributos analisados, em resíduos orgânicos de origens diversas e ii) avaliar os métodos de digestão e as massas de amostras de maior eficiência na caracterização química e na recuperação de teores de macro e micronutrientes presentes nos resíduos orgânicos analisados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. F.; BERTON, R. S.; ANDRADE, J. C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 5/8, p. 1125-1135, 1996

AYUSO, M.; PASCUAL, J. A.; GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T. Evaluation of urban wastes for agricultural use. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v.42, n. 1, p.105-111, 1996.

MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PERREZ-MURCIA, M. D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; RUFETE, B.; PAREDES, C. Characterization of the organic matter pool in manures. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 96, n. 2, p. 153-158, Jan. 2005.

PASCUAL, J. A.; AYUSO, M.; GARCIA, C.; HERNÁNDEZ. T.
Characterization of urban wastes according to fertility and phytotoxicity
parameters. **Waste Management & Research**, London, v. 15, n. 1, p. 103-112,
Feb. 1997.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ ORGÂNICA DE RESÍDUOS DE ORIGENS DIVERSAS ¹

(Preparado de acordo com as normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo)

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo caracterizar a matriz orgânica de amostras de lodo de esgoto, esterco de galinha, suíno, codorna e bovino, composto, substrato orgânico comercial e material húmico comercial. Analisaram-se o pH, a capacidade de retenção de água (CRA), a condutividade elétrica (CE), a capacidade de troca de cátions (CTC), os teores de N-total e N-mineral, a matéria orgânica, o carbono orgânico total (COT) e as frações de COT: C-fração ácido húmico (C-FAH), C-fração ácido fúlvico (C-FAF), carbono solúvel em água (CSA), C-lábil e teor e formas (tipos) de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM). Quanto maior o teor de C-fração ácido húmico, mais elevada é a capacidade de adsorver cátions dos resíduos orgânicos. À medida que se eleva o teor de carbono solúvel em água, há um acréscimo no teor de C-fração ácido fúlvico. Ao se considerar o índice de humificação (IH), a razão de humificação (RH) e a CTC, e seus respectivos valores críticos (19%, 28% e $67 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) para separar materiais decompostos daqueles suscetíveis à decomposição, os esterco de suíno, bovino, galinha e codorna, a amostra de composto e o lodo de esgoto 1 podem ser classificados como resíduos ainda não completamente humificados. O teor de C-lábil não se mostrou adequado para prever a biodisponibilidade e a suscetibilidade à decomposição dos resíduos

orgânicos avaliados. Em relação ao teor de C avaliado pelo método da digestão com dicromato, o teor de matéria orgânica quantificado pelo método da queima em mufla foi superestimado para a amostra de lodo de esgoto 2. Não foi possível utilizar um fator único para conversão de COT determinado pelo método de oxidação com dicromato em MO quantificada por queima em mufla. Os esterco de galinha e de codorna foram os resíduos mais ricos em ácidos orgânicos, notadamente em ácido butírico.

Temos para indexação: substâncias húmicas, carbono solúvel em água, capacidade de troca de cátions, nitrogênio.

SUMMARY: CHARACTERIZATION OF THE ORGANIC MATRIX OF RESIDUES FROM DIFFERENT ORIGINS

The objective of this work was to characterize the organic matrix of sewage sludge, poultry manure, commercial compost, pig manure, quail manure, bovine manure, commercial organic substrate and commercial humic samples. The samples were analyzed for: pH, water capacity retention, electric conductivity, cation exchange capacity (CEC), concentration of N-total and N-mineral, organic matter, total organic carbon (TOC) and the following fractions of the TOC: C-fraction humic acid (C-FHA); C- fraction fulvic acid (C-FFA), water soluble carbon (WSC), C-labile and the concentration and types of low mass molecular organic acids. The higher the C-humic acid fraction, the more elevated is the cation exchange capacity of the organic residues. The humification index, humification ratio (HR) and the CEC critical values (19%, 28% and 67 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, respectively) were used to classify decomposed materials from the residues not completely humified. Based on these

indexes, samples of pig manure, bovine manure, poultry manure, quail manure, organic compost and sludge sewage 1 residues can be classified as not completely decomposed. The C-labile content was not appropriate to predict the availability and the susceptibility decomposition of the analyzed organic residues. The organic matter determined in furnace with high temperature was overestimated for the sewage sludge 2 sample, compared to the C determined with dichromate oxidation. It was not possible to establish a factor to convert the TOC determined with dichromate oxidation to OM measured in the furnace. The poultry and quail manures were the residues with the highest levels of low mass molecular organic acids, mainly butyric acid.

Index terms: humic substances, water soluble carbon, cation exchange capacity, nitrogen.

INTRODUÇÃO

O aumento do custo dos fertilizantes comerciais e a crescente poluição ambiental fazem do uso de resíduos orgânicos na agricultura uma alternativa atrativa do ponto de vista econômico, em razão da ciclagem de carbono e nutrientes. São muitos os resíduos orgânicos de origens urbana, industrial e agrícola que podem ser usados na agricultura, como por exemplo, esterco de bovino, de galinha, de suíno, torta de filtro, torta de mamona, adubos verdes, turfa, lodo de esgoto, resíduos oriundos da fabricação de álcool e açúcar, composto, subprodutos da agroindústria, etc. Esses resíduos apresentam composição química variada, uma vez que os teores de matéria orgânica, de nutrientes e a carga de poluentes neles presentes se mostram dependentes da origem, do

processamento de matérias-primas, espécie vegetal, regime de arração de animais, do tipo de processamento e ou do período de compostagem do resíduo em usinas, fazendas, indústrias, etc. (Glória, 1992). Em relação à matéria orgânica, o teor de substâncias húmicas e, por conseguinte, o estágio de humificação dos resíduos de uso agrônomo são, do mesmo modo, bastante variáveis e exercem influência sobre a biodisponibilidade desses materiais em solo (Moral et al., 2005).

O grau de humificação, que representa as proporções de C-substâncias húmicas em relação ao C total no resíduo, depende do estágio de decomposição das substâncias nele presentes, e isso se mostra determinante do papel dos resíduos no solo, que podem atuar como fonte de nutrientes e ou como condicionador de solo. A humificação ocorre em razão da compostagem ou da decomposição natural dos resíduos adicionados ao solo. Ela consiste na síntese de ácido fúlvico, ácido húmico, humina e outros materiais húmicos, a partir da degradação de compostos diversos presentes nos resíduos, por meio de reações de síntese e ressíntese, mediadas pelos organismos decompositores (Hsu & Lo, 1999).

De acordo com Stevenson (1994), ácido fúlvico pode ser definido como grupo de substâncias húmicas (SH) solúvel em meio ácido e básico, cuja massa molar está compreendida entre 500 e 10.000 Da (g/mol). Ácido húmico é definido como grupo de SH solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido ($\text{pH} < 2,0$) e com massa molar variando de 10.000 a 100.000 Da. Humina é um grupo de SH com elevado grau de polimerização, teor de carbono em torno de 60% e massa molar

compreendida entre 300.000 e 1.000.000 Da. Portanto, são materiais insolúveis, tanto em meio ácido como em meio básico.

Dependendo do tempo de compostagem, da natureza dos materiais compostados ou do tempo de adição de resíduos ao solo, o grau de humificação ou o teor de C-substâncias húmicas nos materiais orgânicos podem variar de um material ou área agrícola para outra, em relação à matéria orgânica total (Wu & Ma, 2002). Isso implica na aplicação, nas lavouras, de resíduos orgânicos com diferentes graus de suscetibilidade à decomposição, o que se explica pela ausência ou compostagem incompleta dos materiais empregados como adubos, uso de resíduos vegetais recentemente colhidos, etc. Isso pode representar, em curto e médio prazos, a possibilidade de imobilização de nutrientes pela microbiota do solo, principalmente se se tratar de resíduos menos lábeis e com baixo teor de N (Aita et al., 2001).

No caso dos solos brasileiros, o uso de resíduos orgânicos, que, em geral, contêm altos teores de matéria orgânica, contribui para um maior armazenamento de C no solo, aumento da CTC, maior complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, melhoria da estrutura, maior infiltração e retenção de água e aumento da aeração e da atividade e diversidade microbianas (Ceretta et al., 2003; Rocha et al., 2004; Simonete, 2001). Assim, contituem componentes fundamentais para o aumento da capacidade produtiva do solo.

Por se tratarem de fontes importantes de matéria orgânica, há também a necessidade de se conhecer melhor as diferentes frações orgânicas presentes nesses resíduos, dado que o grau de humificação e a presença de moléculas orgânicas de maior biodisponibilidade são fatores

determinantes da capacidade desses materiais em adsorver cátions e de liberar nutrientes para as plantas (Pascual et al., 1997). O êxito da aplicação agrícola de resíduos sólidos, como adubo orgânico, irá depender da estabilidade da matéria orgânica e das propriedades físicas, químicas e biológicas do material (Silva et al., 2002) e da quantificação dos teores de N mineral e de N potencialmente mineralizável presentes nos resíduos orgânicos, que são critérios importantes para se definir as doses de resíduos a serem adicionadas nas lavouras (Abreu Júnior et al., 2005).

Em estudo amplo, que visou caracterizar a matriz orgânica de esterco de diversas origens, Moral et al. (2005) verificaram que os teores de matéria orgânica nos resíduos variaram de 39,6% a 69,7%; os de N total, de 1,5% a 2,9%; a relação C/N encontrava-se dentro da faixa de 11,1 a 20,8; o teor de C solúvel em água variou de 0,78% a 2,15% e os teores de carboidratos variaram de 0,10% a 0,24%. Quando as substâncias húmicas desses mesmos materiais foram caracterizadas, os teores de C-fração ácido fúlvico medidos situaram-se dentro da faixa de 0,93%-2,55% e os de C-fração ácido húmico variaram de 0,43% a 1,35%, com predominância na maioria dos esterco de C- fração ácido fúlvico sobre o C- fração ácido húmico, o que indica que a matéria orgânica desses esterco não se encontrava completamente decomposta (Moral et al., 2005). Visando à caracterização de esterco, lodo de esgoto, composto e outros materiais orgânicos, Unsal & Ok (2001) verificaram ampla variação nos teores de C-total (6,9% a 46,9%), de N-total (1,36% a 3,10%) e da relação C/N (4,4 a 23,3). Os teores de C orgânico na forma de ácido húmico variaram de 0,98% a 7,03%, o que sinaliza para grandes diferenças no grau de humificação dos materiais estudados.

A importância de se caracterizar as substâncias húmicas (SH) presentes nos resíduos se explica pelo fato de essas substâncias interagirem com íons metálicos, elevarem a capacidade tampão do solo, além de modificarem diversas características físicas do solo. Além disso, as SH podem contribuir para o aumento da capacidade de a matéria orgânica atuar como fonte de cargas elétricas e como matriz potencial de nutrientes para plantas (Stevenson, 1994).

Outro ponto importante diz respeito ao estágio de humificação de materiais orgânicos. Em geral, diversos atributos podem ser analisados para se avaliar o estágio de humificação de resíduos, de modo que, para inferir sobre esse estágio nos resíduos orgânicos, o ideal é que vários fatores sejam analisados de modo conjunto (Jouraiphy et al., 2005). Características físicas, tais como cor, odor e temperatura, fornecem uma idéia geral do estágio de decomposição atingido, mas produzem pouca informação sobre o grau de humificação dos resíduos. Por isso, métodos químicos são amplamente utilizados, incluindo a determinação da relação C/N, o teor de N inorgânico, a capacidade de troca de cátions, bem como o uso de índices do grau de humificação da matéria orgânica (Bernal et al., 1998a). DeVleeschauwer et al. (1981) e Tomati et al. (2000) sugeriram o uso de diferentes índices de maturação ou de estabilidade química de resíduos, como relação C/N, índice de humificação e índice de germinação de sementes e a avaliação do teor e relação de ácidos húmicos e fração humina, e de diversos índices de humificação obtidos a partir da quantificação do C associado a essas frações da matéria orgânica.

Em razão da grande variação nos valores de atributos ligados à matéria orgânica, Moral et al. (2005), após caracterizarem essa matriz,

concluíram que não é possível fazer generalizações quanto às frações orgânicas predominantes e à velocidade de liberação de nutrientes por cada resíduo, daí a necessidade de se caracterizar a matriz orgânica antes da adição desses materiais ao solo. Assim, este estudo teve por objetivo caracterizar as frações orgânicas, em termos de proporções de substâncias húmicas e teores e biodisponibilidade do carbono e nitrogênio, bem como avaliar o grau de correspondência entre os atributos analisados, em resíduos orgânicos de origens diversas.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, tendo as determinações analíticas sido realizadas nos Laboratórios de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (LEMOS) e de Cromatografia. Os materiais orgânicos foram coletados em municípios do Sul de Minas Gerais e no estado de São Paulo, sendo analisados os seguintes resíduos: amostras de lodo de esgoto (1 e 2) oriundas das estações de tratamento de esgoto de duas cidades de médio porte, localizadas em municípios de SP e MG, esterco de aves (Lavras, MG), composto comercial (Passos, MG), esterco de suíno (Oliveira, MG), esterco de codorna (Lavras, MG), esterco de bovino (Lavras, MG), substrato orgânico comercial e material húmico comercial com predominância de ácido húmico. Após a etapa de coleta, as amostras foram secas (70°C), peneiradas (<0,25 mm) e armazenadas em dessecador para posterior análise.

A matéria orgânica (MO) foi determinada por perda de massa da amostra analisada, em ignição a 500°C, durante 2 horas em forno do tipo mufla, por meio da pesagem de 2 g de cada resíduo (seco em estufa a 100°C), em cadinhos de porcelana, considerando-se como a MO contida nos resíduos, o material perdido pela queima das amostras nas temperaturas entre 100°C e 500°C. A determinação do C-orgânico total (COT) foi realizada utilizando-se o procedimento analítico proposto por Yeomans & Bremner (1988), com digestão via úmida em H₂SO₄ p.a., oxidação com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,167 mol L⁻¹ a quente e titulação do dicromato remanescente com solução de sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O) 0,4 mol L⁻¹.

Para a quantificação do N-total, as amostras foram digeridas durante três horas em bloco digestor, por meio da pesagem em tubo de vidro de 0,1 g de cada material, adicionando-se, em cada tubo, 3 mL de H₂SO₄ concentrado e uma mistura de K₂SO₄ + CuSO₄ + selênio p.a. O teor de N-total foi determinado por meio da destilação em aparelho semimicro *Kjedhal* das amostras digeridas, com o uso de solução de ácido bórico como indicador e de HCl (0,07143 mol L⁻¹) como solução titulante. Foram determinados também os teores de N inorgânico (amônio e nitrato), sendo essas formas de N extraídas com solução de KCl 2 mol L⁻¹, por meio da pesagem de 10 g da amostra e adição de 100 mL do extrator, agitando-se durante uma hora e deixando-se em repouso por meia hora. A seguir, foi retirada uma alíquota do sobrenadante (30 mL), que foi destilada primeiro com MgO, para a quantificação do N-NH₄⁺ e, em seguida, com liga de devarda em pó, a fim de se avaliar o N-NO₃⁻. Após essa etapa, os teores de amônio e nitrato foram quantificados por

titulometria, com o uso de HCl 0,07143 mol L⁻¹ como solução titulante (Bremner & Keeney, 1966).

Avaliou-se o pH em CaCl₂ e o pH em água (Tedesco et al., 1995). Foram transferidos 10 g do material para béquer de 100 mL e foram adicionados 50 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, agitando-se com bastão de vidro durante 1 minuto, aguardado-se 30 minutos, na temperatura ambiente, medindo-se, em seguida, o pH. O mesmo procedimento foi feito para a determinação do pH em água. A condutividade elétrica (CE) foi determinada utilizando-se 15 g de amostra (base seca) mais 30 mL de água deionizada, agitando-se por 30 minutos. Após 16 horas de repouso, as amostras foram filtradas e as determinações feitas no extrato aquoso, com o auxílio de condutivímetro calibrado com uma solução padrão de KCl 0,01 mol L⁻¹ (CE igual a 1,412 dS m⁻¹ a 25°C).

Para a caracterização e a quantificação dos teores de C-substâncias húmicas (CSH) presente nos resíduos, foi utilizado o método de extração e fracionamento quantitativo, descrito por Benites et al. (2003). Este método se baseia na solubilidade diferenciada das substâncias húmicas em meios alcalino (\pm pH 13,0) e ácido (\pm pH 2,0), determinando-se os teores de carbono nas frações obtidas, no caso, a fração ácido húmico (C-FAH) e a fração ácido fúlvico (C-FAF), respectivamente, de acordo com Yeomans & Bremner (1988). Diferentes índices de humificação foram calculados de acordo com Jouraiphy et al. (2005), a saber: IH, ou índice de humificação: C-FAH/COT x 100; RH, ou razão de humificação: CSH/COT x 100, em que o CSH representa o C presente nas substâncias

húmicas (C-FAH + C-FAF); PH, ou porcentagem de ácido húmico: C-FAH/CSH x 100; GP - grau de polimerização: C-FAH/C-FAF.

O teor de C-lábil nas amostras orgânicas foi determinado seguindo-se a marcha analítica que preconiza a oxidação das amostras de resíduos orgânicos com permanganato de potássio $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ e leitura dos extratos em espectrofotômetro a 565 nm (Mendonça & Matos, 2005). O carbono solúvel em água (CSA) foi determinado seguindo-se protocolo descrito em Mendonça & Matos (2005), com algumas modificações. Foram adicionados 20 mL de água bidestilada em 10 g de resíduo, agitados e, posteriormente, centrifugados (1500 rpm), sendo o extrato de análise obtido por meio da filtragem com membrana celulósica ($0,45 \mu\text{m}$). O C-solúvel no extrato analítico foi oxidado com solução de pirofosfato-Mn ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KMnO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Após a adição dos reagentes, as amostras permaneceram em repouso por 18 horas, sendo, em seguida, medido o seu teor, em função da análise dos extratos em espectrofotômetro a 495 nm.

A técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) foi utilizada na identificação e na quantificação de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM). Para a extração dos ácidos, pesaram-se 10 g de cada material finamente moído ($<0,25 \text{ mm}$), em três repetições, e adicionou-se água bidestilada, de acordo com a capacidade de retenção de água de cada material, permanecendo o material incubado por três dias. Posteriormente, os extratos foram centrifugados, a 9.000 rpm, durante 10 minutos, sendo filtrados, a seguir, em membrana celulósica com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro, para a obtenção dos sobrenadantes, que foram analisados utilizando-se uma coluna cromatográfica da marca Supelco, modelo

Supelcogel C-610H, 30 cm x 7,8 mm. Como padrões, foram utilizados ácidos orgânicos de baixa massa molar puros para análise da marca Merck. Os tempos de eluição de cada ácido orgânico utilizado para a confecção de curvas-padrão, assim como os cromatogramas, são apresentados na Figura 1.

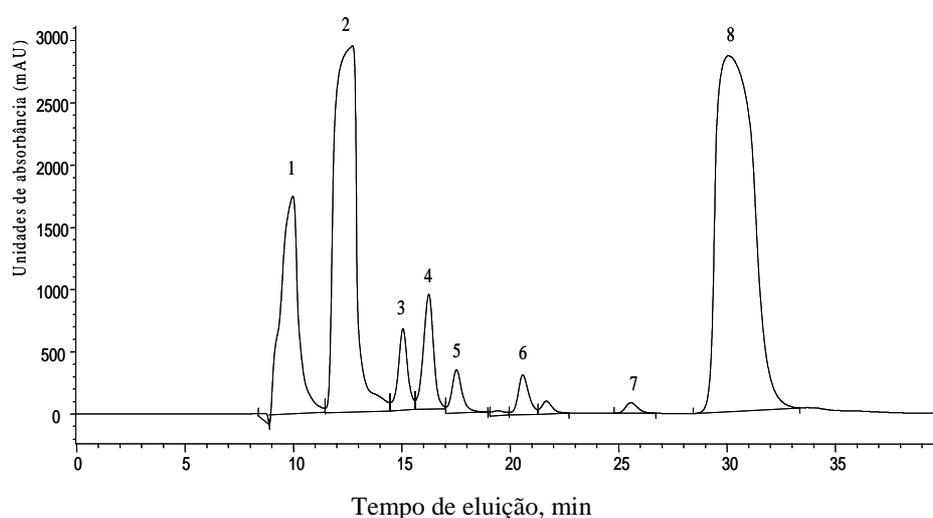


FIGURA 1. Tempos de eluição e absorvância de padrões de ácidos orgânicos de baixa massa molecular analisados pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). ¹ ácido oxálico; ² ácido maleico; ³ ácido cítrico; ⁴ ácido málico; ⁵ ácido láctico; ⁶ ácido fórmico; ⁷ ácido fumárico; ⁸ ácido butírico.

Foi utilizada a solução de H_3PO_4 0,1% como eluente, a um fluxo de 0,5 mL/min, com injeção de 30 μ L de amostra. O tempo de aquisição dos cromatogramas foi de 35 minutos, com intervalo de 1 minuto entre uma corrida e outra.

A capacidade de troca de cátions (CTC) dos materiais orgânicos foi determinada segundo o método analítico descrito em Williams (1984), com adaptações, ou seja, com uso de ácido clorídrico para saturação dos

sítios de troca, adição de carvão ativado à amostra, para prevenir perdas de material orgânico passível de solubilização e substituição da solução de acetato de bário por acetato de cálcio. A capacidade de retenção de água (CRA) dos diferentes resíduos foi avaliada por meio da pesagem de 50 g de cada material seco e acondicionado em funil de vidro com filtro de papel. Em seguida, foram adicionados em cada funil, 100 mL de água destilada, de modo gradual, sendo observado um período de 24 horas para a drenagem da água em excesso, portanto, não retida pelos resíduos orgânicos. A CRA foi calculada de acordo com a seguinte equação: $CRA = (100 - \text{volume de água drenada do funil}) / 50 \text{ g de resíduo seco}$.

Por se tratar de um estudo de caracterização, as médias dos diferentes atributos analisados foram apresentadas com seus respectivos desvios-padrões e, em todas as análises, foram utilizadas quatro repetições. A análise de correlação simples de Pearson foi utilizada com o objetivo de se avaliar o grau de correspondência e também se realizou a análise de regressão, para determinar modelos matemáticos que relacionem os atributos analisados. As análises estatísticas foram realizadas por meio do uso do programa de análise estatística SAEG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados relativos aos atributos avaliados na caracterização dos resíduos orgânicos estudados são apresentados no Quadro 1. Os valores de pH em água variaram de 3,4 a 9,6 e os de pH em solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, de 3,3 a 8,5. Esses últimos valores são mais baixos que os valores de pH em água, de forma semelhante ao que ocorre em

medidas do pH do solo. Comparando-se as duas medições de pH, constatou-se que os valores de pH em CaCl_2 foram, em média, de 0,1 a 1,1 unidade inferiores aos valores medidos em água.

De acordo com Sharma et al. (1997), são admitidos, para uso nas lavouras, materiais com pH em água na faixa de 6 a 8,5. Assim, o esterco de bovino e o composto, se aplicados ao solo, em doses elevadas, poderiam modificar o valor de pH, para uma faixa acima daquela considerada adequada ao pleno crescimento das culturas. Do mesmo modo, o material húmico e o lodo de esgoto 1, aplicados no solo em altas doses, podem acidificar o mesmo, prejudicando a cultura existente ou a ser implantada.

Não foram verificadas grandes variações na capacidade de retenção de água (CRA) dos resíduos que foram, em geral, elevadas. Considerando tratar-se de materiais normalmente ricos em grupamentos amina e carboxila, é razoável supor que a capacidade retentora de água da matéria orgânica seja devido à facilidade de formação de ligações de hidrogênio entre os dipolos elétricos das moléculas de água e aqueles dos referidos grupamentos (Shriver & Atkins, 2003). Apenas o lodo de esgoto 2 apresentou baixa CRA, o que se explica pelo seu baixo teor de carbono orgânico total (Quadro 2).

A condutividade elétrica variou dentro de uma ampla faixa (0,7 a $11,6 \text{ dS m}^{-1}$). Segundo Sharma et al. (1997), valores entre 0,64 a $6,85 \text{ dS m}^{-1}$ são considerados normais para o uso de resíduos em áreas agrícolas.

Quadro 1. Atributos avaliados para a caracterização dos resíduos orgânicos.

Material orgânico	pH (H ₂ O)	pH (CaCl ₂)	CRA ⁽¹⁾ %	CE ⁽²⁾ dS m ⁻¹	CTC cmol _c kg ⁻¹	N-NH ₄ ⁺ -----mg kg ⁻¹ -----	N-NO ₃ ⁻	NH ₄ /NO ₃
Esterco de suíno	7,2± 0,1 ⁽³⁾	6,5± 0,1	80± 3,5	0,7± 0,02	20,4± 2,2	28± 3	13± 3	2,2
Esterco de bovino	9,1± 0,1	8,0± 0,1	82 ±4,0	3,2± 0,12	25,9± 2,3	27± 3	30± 3	0,9
Esterco de galinha	7,9± 0,1	7,4± 0,1	81± 1,5	9,5± 0,02	45,8± 0,4	608± 21	58± 16	10,5
Esterco de codorna	8,4± 0,1	7,9± 0,1	80± 1,1	11,6± 0,10	44,1± 1,4	533± 14	17± 1	31,4
Composto orgânico	9,6± 0,1	8,5± 0,1	81± 1,8	5,8± 0,04	31,1± 0,6	27± 3	135± 11	0,2
Material húmico	4,3± 0,1	4,2± 0,1	63± 5,1	5,0± 0,10	97,3± 4,1	251± 8	187± 26	1,3
Substrato orgânico	5,8± 0,1	5,4± 0,1	82± 1,3	3,9± 0,04	67,4± 3,1	15± 1,8	87± 13	0,2
Lodo de esgoto 1	3,4± 0,1	3,3± 0,1	74± 1,2	3,9± 0,04	62,5± 2,1	207± 14	566± 50	0,4
Lodo de esgoto 2	7,6± 0,1	7,3± 0,1	33± 1,6	5,1± 0,10	4,9± 0,9	335± 13	360± 16	0,9

⁽¹⁾ CRA – Capacidade de retenção de água; ⁽²⁾ CE – Condutividade elétrica; ⁽³⁾ Média /± - desvio padrão.

Os esterco de galinha e de codorna, no estágio de maturação em que foram analisados e conforme a carga e a frequência que forem adicionados ao solo, podem contribuir para a salinização do mesmo, em razão de seus elevados valores de CE.

Os elevados teores de N-NH_4^+ e N-NO_3^- observados nos resíduos indicam que alguns materiais poderiam atuar como fonte imediata de N, uma vez que o nitrato e o amônio são formas prontamente disponíveis para as plantas. Do mesmo modo, se o N mineral não for usado com eficiência, é grande a chance de haver lixiviação de amônio e nitrato no solo, principalmente se se considerar o manejo dos resíduos com elevados teores de N mineral.

Os teores de amônio foram muito superiores aos de nitrato nos esterco de galinha e de codorna, o que, segundo Zuconi & de Bertoldi (1987), indica alta suscetibilidade dos resíduos à decomposição, uma vez que, em materiais com elevado grau de decomposição, o N-amoniaco não excede a 0,04%. Bernal et al. (1998a) estabeleceram um limite de relação N-amônio:N-nitrato de 0,16:1, como valor de corte para a separação de resíduos de elevado grau de decomposição dos menos decompostos. À medida que os materiais orgânicos apresentam maior estágio de humificação, há uma tendência de diminuição do N-amoniaco e aumento do N-nítrico, devido à atuação das bactérias nitrificadoras: *Nitrosomonas*, que transforma NH_4^+ em NO_2^- e *Nitrobacter*, que transforma NO_2^- em NO_3^- (Sanches-Monedero et al., 2001). Considerando somente esse critério, a maioria dos materiais avaliados poderia ser caracterizada como resíduos com baixo grau de humificação (Quadro 1). As exceções são o material húmico e o substrato orgânico,

cujos teores de C em substâncias húmicas não se enquadram nos padrões observados em resíduos orgânicos naturais, por serem processados em indústrias e, portanto, não se enquadram nos critérios que separam materiais orgânicos quanto ao grau de humificação.

A capacidade de troca de cátions (CTC) dos resíduos variou de 4,9 (Lodo de esgoto 2) a 97,3 (material húmico) $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, refletindo a grande variação na capacidade desses materiais orgânicos em adsorver cátions. Esse atributo reflete também grandes diferenças no grau de humificação dos resíduos, uma vez que Iglesias-Jimenez & Perez-Garcia (1992) estabeleceram o valor mínimo de 67 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ para um composto de lixo urbano ser considerado decomposto, ou seja, estável do ponto de vista bioquímico. Dessa forma, a aplicação de resíduos humificados poderia contribuir para aumentar a CTC do solo e, portanto, otimizar a adsorção e a liberação de nutrientes aplicados via adubação, contribuindo para aumentar a eficiência de uso dos fertilizantes.

Os valores referentes aos teores de matéria orgânica, C orgânico, relação C/N, índice de humificação e carbono de diferentes frações da matéria orgânica dos resíduos são apresentados no Quadro 2. A maioria dos materiais orgânicos apresentou uma reduzida relação C/N, havendo um predomínio de valores abaixo de 15, que são considerados baixos e que poderiam indicar maior potencial de suprimento de N a partir da decomposição desses resíduos. Porém, em doses altas, caso os materiais sejam ricos em N total e mineral, pode haver um maior risco de contaminação do lençol freático, em função da lixiviação de nitrato (Oliveira, 2000) ou de volatilização de N durante a decomposição do resíduo no solo.

Quadro 2. Teores de matéria orgânica (MO), C-orgânico total (COT), relação C/N e C, em frações da matéria orgânica dos diversos resíduos orgânicos estudados.

Material orgânico	Fração orgânica							
	MO	COT	N-total	C/N	C-FAH ⁽¹⁾	C-FAF ⁽²⁾	C-lábil	CSA ⁽³⁾
	-----%-----				-----g kg ⁻¹ -----			mg kg ⁻¹
Esterco de suíno	39,5± 0,2	22,8± 0,8	1,9± 0,1	12	3,9± 0,5	6,0± 0,9	6,1± 0,2	131± 5
Esterco de bovino	25,5± 0,1	12,2± 1,1	1,1± 0,1	11	4,7± 0,3	9,0± 0,5	4,9± 0,5	453± 22
Esterco de galinha	45,3± 0,3	19,2± 0,7	4,6± 0,1	4	11,5± 0,4	35,7± 0,3	4,1± 0,3	1.181± 23
Esterco de codorna	46,6± 0,7	22,7± 1,4	3,3± 0,2	7	15,3± 1,2	28,3± 0,6	5,5± 0,6	585± 10
Composto orgânico	24,5± 0,2	13,6± 0,8	1,2± 0,1	11	2,5± 0,5	3,7± 0,4	4,5± 0,4	316± 27
Material húmico	43,5± 0,1	18,4± 0,3	1,1± 0,1	17	71,5± 2,3	4,9± 0,5	6,1± 0,5	31± 2
Substrato orgânico	62,8± 1,3	31,3± 0,4	0,6± 0,1	52	2,3± 0,4	6,9± 0,6	9,5± 0,5	42± 3
Lodo de esgoto 1	44,5± 1,1	21,7± 0,6	2,5± 0,1	9	22,3± 0,5	25,9± 0,4	8,9± 0,3	246± 2
Lodo de esgoto 2	11,3± 0,2	2,3± 0,3	0,8± 0,1	3	0,2± 0,0	3,1± 0,4	2,3± 0,2	26± 2

⁽¹⁾ C-FAH – carbono-fração ácido húmico; ⁽²⁾ C-FAF – carbono-fração ácido fúlvico; ⁽³⁾ CSA – carbono solúvel em água.

A aplicação de resíduos com relação C/N alta pode resultar em imobilização temporária de N pelos microrganismos presentes no solo. Contudo, é preciso considerar, também, o teor de N total no material, para que a inferência de predomínio do processo de imobilização sobre a mineralização seja correta. Segundo Bernal et al. (1998a), a adição de materiais com relação C/N abaixo de 15 não altera o equilíbrio microbiológico do solo, não havendo, portanto, imobilização de N. Sob esse aspecto, somente o material húmico e o substrato orgânico apresentaram relação C/N acima deste limite. Porém, para esses materiais, esse tipo de observação não se aplica em razão de os mesmos serem oriundos da indústria, tratando-se, assim, de materiais estáveis do ponto de vista bioquímico, em razão da grande presença de substâncias húmicas em suas composições.

Os teores de carbono solúvel em água (CSA) foram bastante variáveis, indicando diferenças quanto à estabilidade química dos resíduos orgânicos. Os valores encontrados neste trabalho foram menores que aqueles encontrados por Zmora-Nahum et al. (2005), em estudo que avaliou o carbono orgânico dissolvido em compostos produzidos a partir de resíduos sólidos, esterco bovino e biosólido. Esses autores verificaram teores que variavam de 1 a 28 g kg⁻¹ e estabeleceram um limite de 4 g kg⁻¹ como indicativo do término do processo de cura dos compostos. Segundo Bernal et al. (1998b) e Hue & Liu (1995), à medida que aumenta o grau de compostagem do resíduo orgânico, há uma diminuição no teor de CSA, uma vez que esses compostos são consumidos pelos organismos decompositores.

Nos materiais estudados, é difícil estabelecer um valor limite de CSA que indique corretamente o grau de estabilidade química, pelo fato de os mesmos serem derivados de fontes muito diferentes. Entretanto, pode-se inferir que os materiais com maiores teores de CSA, como os esterco de galinha e codorna, são mais instáveis, do ponto de vista bioquímico, ou seja, possuem menor grau de humificação, sendo, desse modo, mais suscetíveis à decomposição. Isso ocorre em razão de o CSA ser mais facilmente metabolizado pela biomassa decompositora, diminuindo os seus teores à medida que é consumido pelos microrganismos (Bernal et al., 1998b).

O teor de C-lábil oxidado com $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de KMnO_4 , que corresponde à fração de carbono facilmente mineralizável, variou nos materiais estudados e não se correlacionou com o CSA. Portanto, nesse caso, parece não ser um atributo adequado para a avaliação do processo de cura dos resíduos. Maia & Cantarutti (2003) verificaram correlações significativas do N oxidado com 333 mmol L^{-1} de KMnO_4 com o C-lábil, C-total, N mineral e N-biodisponível, em solo sob aplicação de resíduos, e sugeriram que esse atributo pode ser utilizado como índice de disponibilidade de N em solo.

No Quadro 3, são apresentados vários índices de humificação. Os teores C na forma de SH se apresentaram bastante variáveis, o que fornece uma idéia da complexidade e grande variabilidade em composição química dos resíduos estudados.

Quadro 3. Teores de C em substâncias húmicas (CSH) e índices de humificação calculados para os diferentes resíduos orgânicos estudados.

Material orgânico	CSH ⁽¹⁾	IH ⁽²⁾	RH ⁽³⁾	PAH ⁽⁴⁾	GP ⁽⁵⁾	C-lábil/COT	CSH/MO	CTC/COT
	g kg ⁻¹	-----%	-----%	-----%	-----%	-----%	-----%	mmol _c g ⁻¹
Esterco de suíno	9,9	1,7	4,4	39,3	0,6	0,03	2,5	0,89
Esterco de bovino	13,7	3,9	11,4	34,2	0,5	0,04	5,4	2,12
Esterco de galinha	47,1	6,0	24,6	24,3	0,3	0,02	10,4	2,39
Esterco de codorna	43,7	6,7	19,2	35,1	0,5	0,02	9,4	1,94
Composto orgânico	6,2	1,9	4,6	40,6	0,7	0,03	2,5	2,29
Material húmico	76,4	38,9	41,5	93,6	14,5	0,03	17,6	5,29
Substrato orgânico	9,2	0,7	2,9	25,0	0,3	0,03	1,5	2,15
Lodo de esgoto 1	48,2	10,3	22,2	46,2	0,9	0,04	10,8	2,88
Lodo de esgoto 2	3,3	0,1	13,4	6,0	0,1	0,10	2,9	2,13

⁽¹⁾ CSH - C em substâncias húmicas: C-FAH+C-FAF; ⁽²⁾ IH - índice de humificação: C-FAH/COT x 100; ⁽³⁾ RH - razão de humificação: CSH/COT x 100; ⁽⁴⁾ PH - porcentagem de ácido húmico: C-FAH/CSH x 100; ⁽⁵⁾ GP - grau de polimerização: C-FAH/C-FAF.

Se se considerar o índice de humificação (IH), que corresponde ao carbono da fração ácido húmico em relação ao carbono orgânico total, a razão de humificação (RH), que estabelece a porcentagem de substâncias húmicas (C-FAH + C-FAF) em relação ao carbono orgânico total e a porcentagem de ácidos húmicos (PAH), apresentado como a porcentagem de carbono da fração ácido húmico em relação ao total das substâncias húmicas, os resíduos analisados apresentaram baixo estágio de humificação. Isso de acordo com os limites de 19%, 28% e 69 %, respectivamente, estabelecidos por Jouraiphy et al. (2005), em estudo da compostagem de lodo de esgoto com resíduos de plantas após 135 dias, para separar materiais compostados dos parcialmente decompostos.

Pelo grau de polimerização (GP), que representa a relação entre o C-FAH e o C-FAF, o C-FAF foi maior que o C-FAH, para todos os resíduos, com exceção apenas do material húmico, o que indica que a matéria orgânica desses resíduos não se encontrava completamente decomposta (Moral et al., 2005). O valor de 1,9 foi proposto por Iglesias-Jimenez & Perez-Garcia (1992) como um índice para separar composto de lixo e lodo de esgoto estáveis daqueles não completamente curados. Considerando-se esse atributo, os materiais estudados possuem baixo grau de humificação. Esse índice é apontado por vários autores (Sanches-Monedero et al., 1999 e Tomati et al., 2000) como o mais sensível para monitorar o processo de humificação. O aumento nesse índice é explicado pela formação de moléculas complexas (AH) a partir de moléculas simples (AF) ou pela biodegradação de componentes facilmente decomponíveis da fração ácido fúlvico, seguidas pela formação de

estruturas húmicas mais policondensadas, à medida que avança o processo de decomposição e de humificação (Jouraiphy et al., 2005).

Em se tratando do estágio de humificação dos resíduos, há, nos materiais estudados, algumas exceções, a saber: o material húmico e o substrato orgânico, cujas observações, nesse caso, não se aplicam, por se tratarem de materiais oriundos da indústria, cuja matriz orgânica e teores de materiais húmicos não representam os materiais presentes na natureza. É o caso também do lodo de esgoto 2, cujo teor de carbono orgânico encontrado foi muito baixo, podendo não ser considerado um resíduo orgânico. Outro material com características peculiares foi o esterco de suíno, pois, mesmo se tratando de material semi-decomposto, os seus teores de CSA (Quadro 2) e AOBMM (Quadro 5) foram baixos, o que pode ser explicado pelas condições de coleta, tendo sido retirado de lagoa de decantação de resíduos. Portanto, as frações de carbono mais solúveis foram lixiviadas nesse material.

A relação CTC/COT parece ser o índice mais sensível para indicar o estágio de humificação do material (Iglesias-Jimenez & Perez-Garcia, 1992; Sanches-Monedero et al., 1999). No presente estudo, foi possível observar que esse parâmetro foi maior que 1,7 e 1,9 $\text{mmol}_c \text{g}^{-1}$ para todos os resíduos estudados, menos para o esterco de suíno, sendo esses valores os limites para descrever, respectivamente, esterco e lodo de esgoto e composto de lixo bem humificados (Iglesias-Jimenez & Perez-Garcia, 1992; Roig et al., 1988). Para todos os resíduos, apenas uma pequena fração do C encontra-se na forma lábil, ou seja, na forma prontamente disponível. Os materiais que apresentaram maior proporção de C na forma de substâncias húmicas em relação à matéria orgânica total foram

os esterco de galinha e de codorna, o lodo de esgoto 1 e o material húmico, sendo esse último devido ao maior teor de ácido húmico e os primeiros devido aos maiores teores de ácido fúlvico presentes nesses materiais.

Os coeficientes de correlação entre os diferentes atributos avaliados são apresentados no Quadro 4. Foi verificada correlação significativa entre vários atributos. A matéria orgânica (MO) determinada pelo método de ignição à alta temperatura apresentou correlação alta com o carbono orgânico total (COT) determinado pelo método químico.

Segundo Rodela & Alcarde (1994), este método de determinação da MO deve ser empregado com cautela, pois, em materiais nos quais é maior a presença da fração mineral em relação a orgânica, é provável que alguns de seus componentes, como caulinita e outros minerais, possam ser volatilizados também, em razão de altas temperaturas. Essa perda de massa resultante da volatilização desses materiais é contabilizada juntamente com a massa de compostos orgânicos perdidos na forma de CO₂, o que implica em superestimação do teor de matéria orgânica da amostra. Esse fato está de acordo com os resíduos avaliados nesse estudo (Tabela 2), uma vez que, no caso do lodo de esgoto 2, em que o teor de COT é baixo (2,3%) e, portanto, há um aumento da fração mineral, o teor de MO determinado por queima foi superestimado (11,3%).

Quadro 4. Coeficientes de correlação simples (análise de Pearson), em função do grau de associação dos atributos avaliados para os diversos resíduos orgânicos.

	MO ⁽¹⁾	COT ⁽²⁾	C-lábil	CSA ⁽³⁾	C-FAF ⁽⁴⁾	C-FAH ⁽⁵⁾	CTC ⁽⁶⁾	N-total	pH	CTC/COT
	-----%-----		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	-----g kg ⁻¹ -----		cmol _c kg ⁻¹	%		mmol _c g ⁻¹
MO	1									
COT	0,96**	1								
C-lábil	0,78**	0,82**	1							
CSA	ns	ns	-0,30*	1						
C-FAF	0,40**	0,30*	ns	0,81**	1					
C-FAH	ns	ns	ns	ns	ns	1				
CTC	0,70**	0,58**	0,61**	ns	ns	0,80**	1			
N-total	0,32*	ns	ns	0,87**	0,93**	ns	ns	1		
pH	-0,49**	-0,42*	0,70**	0,43**	ns	-0,60**	-0,71**	ns	1	
CTC/COT	-0,61**	-0,75**	-0,51**	-0,34*	-0,34*	ns	ns	-0,37*	ns	1

*, **: significativo a $p < 0,05$ e $0,01$, respectivamente. ns: não significativo. ⁽¹⁾ MO: matéria orgânica; ⁽²⁾ COT: carbono orgânico total; ⁽³⁾ CSA: carbono solúvel em água; ⁽⁴⁾ C-FAF: carbono fração ácido fúlvico; ⁽⁵⁾ C-FAH: carbono fração ácido húmico; ⁽⁶⁾ CTC: capacidade de troca de cátions.

Segundo Pascual et al. (1997), no caso de resíduos orgânicos, o fator de 1,724, que é normalmente utilizado para estimar o teor de matéria orgânica em solo a partir do teor de carbono total, não é adequado para resíduos orgânicos. É mais aconselhável utilizar o fator de 2,05 nesses casos. Os resultados encontrados nesse estudo concordam com esse fator, uma vez que, nos materiais avaliados, à exceção do lodo de esgoto 2, o fator médio para a relação MO/COT foi de 2,06; entretanto, os valores oscilaram entre 1,80 a 2,36. Dessa forma, no caso de resíduos de origens diferentes, torna-se difícil estabelecer um fator confiável para se estimar a MO a partir do COT, e vice-versa.

A matéria orgânica também apresentou boa correlação com o C-lábil e com a CTC dos resíduos. O COT teve correlação alta e significativa com o C-lábil e com a CTC/COT, tendo, nesse caso, sido observada uma relação inversa. O CSA apresentou boa correlação com o C-FAF e com o N-total. Esses resultados concordam com Bernal et al. (1998a), que obtiveram alta correlação entre CSA e C-FAF, em estudo de compostagem com uma ampla variedade de resíduos. O C-FAH apresentou alta correlação com a CTC, resultado que discorda do obtido por Bernal et al. (1998a), que não encontraram correlação significativa entre esses parâmetros. Essa alta correlação entre esses parâmetros indica que o aumento do grau de humificação implica em um aumento na densidade de cargas dos colóides dos resíduos.

O pH correlacionou-se negativamente com o C-FAH e com a CTC, demonstrando que, à medida que os materiais se tornam mais humificados, há uma diminuição do pH, provavelmente, devido à maior quantidade de grupamentos ácidos das frações mais humificadas.

Na Figura 2 são apresentadas as equações de regressão para alguns atributos, cujos resultados apresentaram altas correlações pela análise de Pearson. A relação entre COT e MO e também entre N-total e C-FAF apresentou um comportamento linear e positivo; já para os demais parâmetros apresentados nessa figura, houve relação quadrática e crescente.

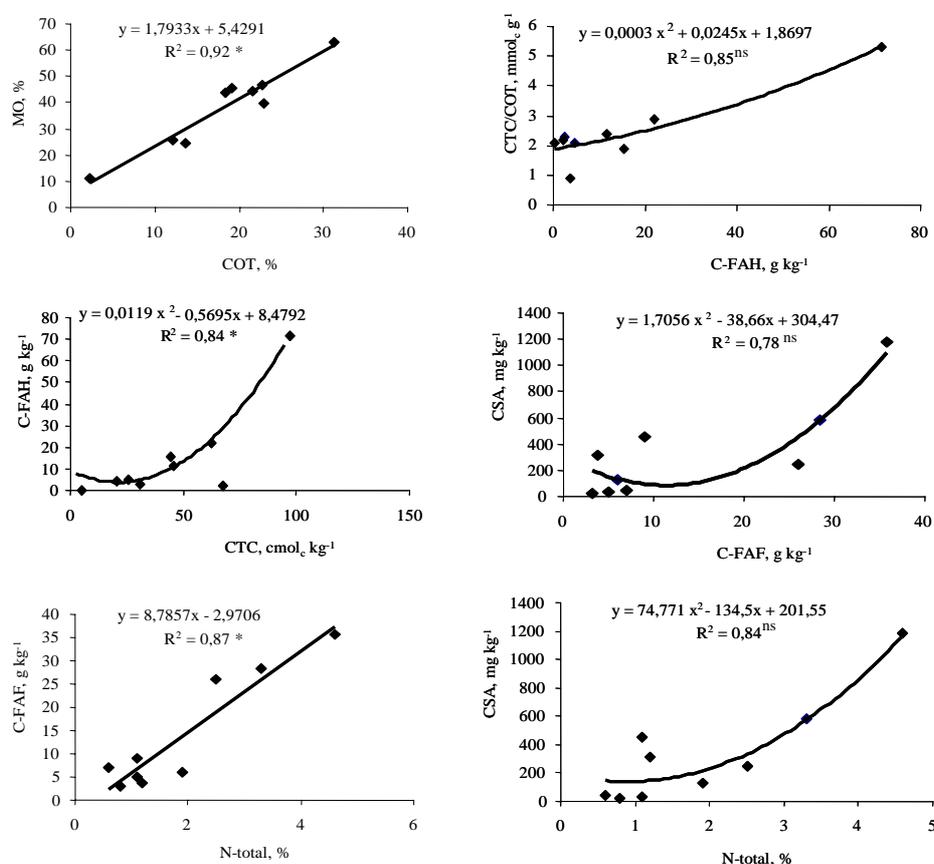


Figura 2. Equações de regressão que relacionam a média dos atributos químicos determinados nos resíduos orgânicos (n = 9). * significativo pelo teste de t (p<0,05). ns – não significativo. MO – matéria orgânica; COT – carbono orgânico total; CTC – capacidade de troca de cátions; C-FAH – carbono fração ácido húmico; C-FAF – carbono fração ácido fúlvico; CSA – carbono solúvel em água.

Os teores de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) determinados nos resíduos são apresentados no Quadro 5. No esterco de bovino e lodo de esgoto 2, não foram encontrados teores significativos de AOBMM. Os estercos de galinha e de codorna apresentaram teores similares de alguns ácidos, como málico, butírico e láctico, tendo o ácido butírico sido encontrado em grandes concentrações nesses estercos. Isso, provavelmente, está relacionado ao baixo grau de humificação desses materiais, conforme foi indicado por outros atributos avaliados, uma vez que esses ácidos compõem o carbono solúvel em água.

O esterco de suíno, o composto, o material húmico e o substrato orgânico apresentaram baixa diversidade e baixa concentração de AOBMM, à exceção dos teores elevados de ácido oxálico verificados no material húmico. Isso demonstra que, à medida que os materiais se tornam mais humificados, há uma tendência de diminuição da concentração e na diversidade desses ácidos. No lodo de esgoto 2 e no esterco de bovino, não foi possível identificar AOBMM, provavelmente, devido ao baixo teor dos mesmos presentes nesses resíduos.

Quadro 5. Teores de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) nos resíduos estudados.

Material orgânico	Oxálico	cítrico	málico	fumárico	butírico	maleico	lático	fórmico
	$\mu\text{g g}^{-1}$							
Esterco de suíno	- ⁽¹⁾	-	-	-	-	3,3± 0,3	-	-
Esterco de galinha	52,5± 2,6	591± 52	451±13	-	47.594± 665	14,0± 0,1	977± 67	318± 13
Esterco de codorna	182± 4,4	158± 2,9	634±12	-	30.191± 205	-	907± 29	-
Composto orgânico	-	-	-	-	-	18,8± 0,7	-	-
Material húmico	1509± 25	-	-	-	-	-	-	-
Substrato orgânico	-	7,8± 0,7	-	-	-	-	-	-
Lodo de esgoto 1	63± 2,8	476± 31	-	2,7± 0,2	800± 64	-	98± 3,8	340± 24

⁽¹⁾ - valor não detectado

Os cromatogramas que apresentam os respectivos ácidos orgânicos encontrados nos resíduos estudados são apresentados nas Figuras 2 e 3.

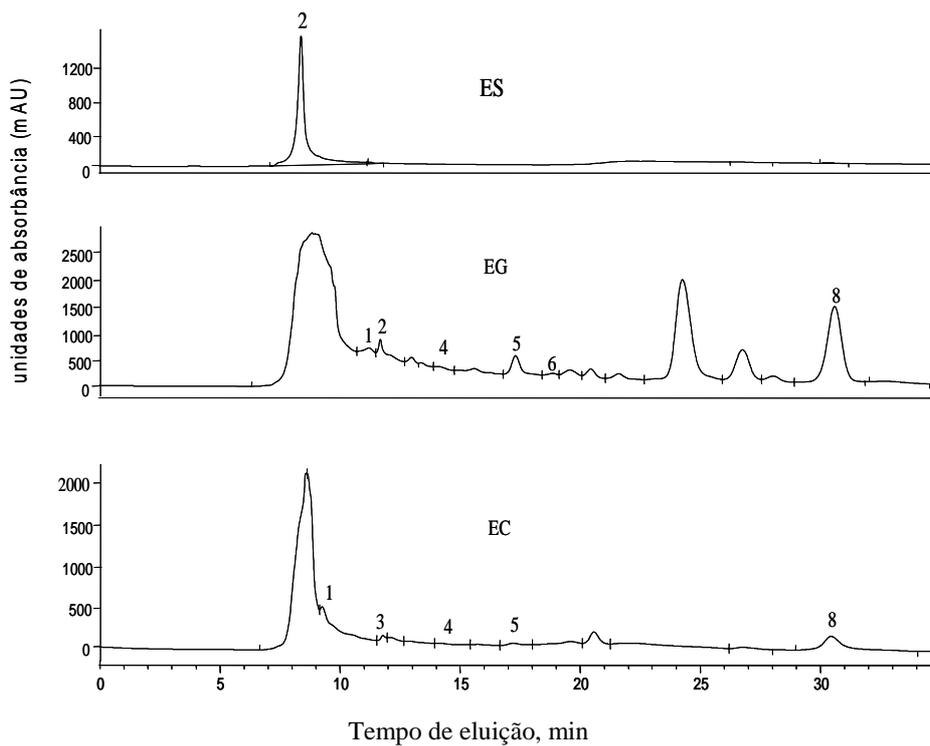


Figura 2. Cromatogramas de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) identificados em amostras de resíduos orgânicos de origens diversas ES: esterco de suíno, EG: esterco de galinha, EC: esterco de codorna. Ácidos orgânicos: (1) oxálico; (2) maleico; (3) cítrico; (4) málico; (5) láctico; (6) fórmico; (7) fumárico; (8) butírico.

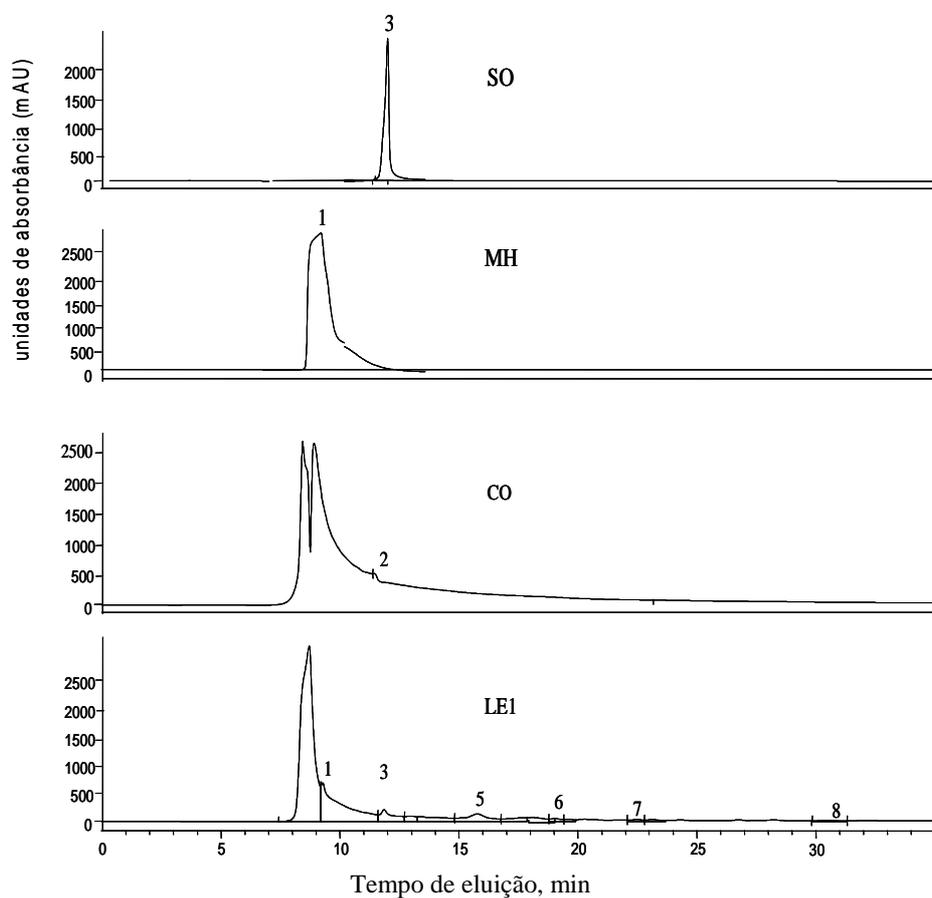


Figura 3. Cromatogramas de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) identificados em amostras de resíduos orgânicos de origens diversas. SO: substrato orgânico, MH: material húmico, CO: composto orgânico, LE1: lodo de esgoto. 1. Ácidos orgânicos: (1) oxálico; (2) maleico; (3) cítrico; (4) málico; (5) láctico; (6) fórmico; (7) fumárico; (8) butírico.

Estudos de Chefets et al. (1998) e Wershall et al. (1996) mostram que a composição de frações da matéria orgânica dissolvida (MOD), que inclui os AOBMM, de diversos tipos de compostos, é diferente e a compostagem prolongada muda a composição dessas frações significativamente. Segundo esses autores, a matéria orgânica dissolvida

em água nos estágios finais de compostagem contém poucas moléculas biodisponíveis e mais macromoléculas relacionadas às substâncias húmicas, o que sinaliza para o consumo desses ácidos à medida que avança a compostagem, havendo, simultaneamente, síntese de moléculas húmicas.

CONCLUSÕES

1. Quanto maior o teor de C-fração ácido húmico, mais elevada é a capacidade de adsorver cátions dos resíduos orgânicos.
2. À medida que se eleva o teor de carbono solúvel em água, há um acréscimo no teor de C-fração ácido fúlvico.
3. Ao se considerar o índice de humificação (IH), a razão de humificação (RH) e a CTC, e seus respectivos valores críticos (19%, 28% e $67 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) para separar materiais decompostos daqueles ainda suscetíveis à decomposição, os esterco de suíno, bovino, galinha e de codorna, a amostra de composto e o lodo de esgoto 1 podem ser classificados como resíduos ainda não completamente humificados.
4. O teor de C-lábil não se mostrou adequado para prever a biodisponibilidade e a suscetibilidade à decomposição dos resíduos orgânicos avaliados.
5. Em relação ao teor de C avaliado pelo método da digestão com dicromato, o teor de matéria orgânica quantificado pelo método da queima em mufla foi superestimado para a amostra de lodo de esgoto 2. Não foi possível utilizar um fator único para conversão

de COT pelo método de oxidação com dicromato em MO determinada por queima em mufla.

6. Os esterco de galinha e de codorna foram os resíduos mais ricos em ácidos orgânicos de baixa massa molar, notadamente em ácido butírico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. C. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes p. propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 354-390, 2005

AITA, C.; BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; GONÇALVES, C. N.; DA ROS, C. O. C. Plantas de cobertura de solo como fontes de nitrogênio ao milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 157-1165, 2001.

BENITES, V. M.; MÁDARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo p.** um procedimento simplificado e de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa, 2003. 7 p. (Comunicado Técnico, 16).

BERNAL, M. P.; NAVARRO, A. F.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGARRA, J. Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. **Soil Biology & Biochemistry** Oxford, v. 30, n. 3, p. 305–313, Mar. 1998a.

BERNAL, M. P.; PAREDES, C.; MONEDERO, M. A.; CEGARRA, J. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 63, n. 1, p. 91-99, Jan. 1998b.

BREMNER, J. M.; KEENEY, D. R. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 32, n. 5, p. 482-485, 1965.

CERETTA, C. A.; DURIGON, R.; BASSO, C. J.; BARCELLOS, L. A. R.; VIEIRA, F. C. B. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 6, p. 729-735, jun. 2003

CHEFETZ, B.; HATCHER, P. G.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 62, n. 2, p. 326-332, Mar./Apr. 1998.

DEVLEESCHAUBER, D.; VERDONCK, O.; ASSCHE, P. Phytotoxicity of refuse compost. **Biocycle**, Emmaus, v. 22, n. 1, p. 44-46, 1981.

GLÓRIA, N. A. Uso agronômico de resíduos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 22., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 195-212.

HSU, J. H.; LO, S. L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 104, n. 2, p. 189-196, 1999.

HUE, N. V.; LIU, J. Predicting compost stability. **Compost Science and Utilization**, v. 3, p. 8-15, 1995.

IGLESIAS-JIMENEZ, E.; PEREZ-GARCIA, V. Determination of maturity indices for city refuse composts. **Agricultural Ecosystems Environmental**, Amsterdam, v. 38, n. 4, p. 331-343, Mar. 1992.

JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; EL GHAROUS, M.; REVEL, J.; HAFIDI, M. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. **International Biodeterioration Biodegradation**, Oxford, v. 56, n. 2, p. 101-108, Sept. 2005.

MAIA, C. E.; CANTARUTTI, R. B. Disponibilidade de nitrogênio pela oxidação do carbono lábil com permanganato de potássio. **Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 7, n. 3, p. 489-493, set./dez. 2003.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Viçosa: UFV, 2005. 107 p.

MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PERREZ-MURCIA, M. D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; RUFETE, B.; PAREDES, C. Characterization of the organic matter pool in manures. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 96, n. 2, p. 153-158, Jan. 2005.

OLIVEIRA, F. C. **Disposição de “resíduo orgânico” e composto de lixo urbano num latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar.** 2000. 247 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

PASCUAL, J. A.; AYUSO, M.; GARCIA, C.; HERNÁNDEZ, T. Characterization of urban wastes according to fertility and phytotoxicity parameters. **Waste Management & Research**, London, v. 15, n. 1, p. 103-112, Feb. 1997.

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 biosólido. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 4, p. 623-639, jul./ago. 2004.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Science Agricola**, Piracicaba, v. 51, n. 3, p. 556-562, set./dez. 1994.

ROIG, A.; LAX, A.; CEGARRA, J.; COSTA, F.; HERNANDEZ, M. T. Cation exchange capacity as a parameter for measuring the humification degree of manures. **Soil Science**, Baltimore, v. 146, n. 5, p. 311-316, Nov. 1988.

SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGERRA, J.; BERNAL, M. P. Relationships between water soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 70, n. 2, p. 193–201, Nov. 1999.

SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGERRA, J.; BERNAL, M. P. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 78, n. 3, p. 301–308, July 2001.

SHARMA, V. K.; CANDITELLI, M.; FORTUNA, F.; CORNACCHIA, G. Processing of urban and agro-industrial residues by aerobic composting: review. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 453-478, Mar. 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. rd. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p.

SILVA, F. C.; BERTON, R. S.; CHITOLINA, J. C.; BALESTEIRO, S. D. **Recomendações técnicas para o uso agrícola de composto de lixo urbano no estado de São Paulo**. Campinas: MAPA/Embrapa, 2002. 17 p. (Circular Técnica, 3).

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. 89 p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba.

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

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim técnico, n. 5).

TOMATI, U.; MADEJON, E.; GALLI, E. Evaluation of humic acid molecular weight as an index of compost stability. **Compost Science and Utilization**, Emmaus, v. 8, n. 2, p. 108–115, Spring 2000.

UNSAL, T.; OK, S. S. Description of characteristics of humic substances from different waste materials. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 78, n. 3, p. 239–242, July 2001.

WERSHAW, R. L.; LLAGUNO, E. C.; LEENHEER, J. A. Mechanism of formation of humus coatings on mineral surfaces. 3. Composition of adsorbed organic acids from compost leachate on alumina by ¹³C NMR. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 96, p. 213–223, 1996.

WILLIAMS, S. (Ed.) **Official methods of analysis of the association of official analytical chemists**. Arlington: AOAC, 1984. 1141 p.

WU, L.; MA, Q. C. Relationship between compost stability and extractable organic carbon. **Journal of Environment Quality**, Madison, v. 31 n. 4, p. 1323–1328, July/Aug. 2002.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988.

ZMORA-NAHUM, S.; MARKOVITCH, O.; TARCHITZKY, J.; CHEN, Y. Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity. **Soil Biology Biochemistry**, Oxford, v. 37, n. 11, p. 2109–2116, Nov. 2005.

ZUCONI, F.; DE BERTOLDI, M. Compost specification for the production and characterization of compost from municipal solid waste. In: DE BERTOLDI, M.; FERRANTI, M.; L'HERMITE, P.; ZUCONI, F. (Ed.) **Compost, production, quality and use**. London: Elsevier, 1987. p. 30-50.

CAPÍTULO 3

INFLUÊNCIA DE MÉTODOS DE DIGESTÃO E MASSA DE AMOSTRA NA RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES EM RESÍDUOS ORGÂNICOS

(Preparado de acordo com as normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo)

RESUMO

Este estudo teve por objetivo avaliar os métodos de digestão e as massas de amostras de maior eficiência na caracterização química e na recuperação de teores de macro e micronutrientes presentes em resíduos orgânicos de origens diversas. Foram utilizadas amostras de lodo de esgoto, esterco de aves, suíno, codorna e bovino, composto orgânico, além de substrato orgânico e material húmico comerciais. Foram testadas duas massas de amostras (100 e 200 mg) em combinação com quatro métodos de digestão: 1) digestão nítrico-perclórica ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$) em bloco digestor; 2) digestão com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1) em bloco digestor; 3) digestão em microondas com ácido nítrico e 4) digestão em forno tipo mufla com solubilização da cinza residual com ácido nítrico. Em geral, o método de digestão nítrico-perclórica, utilizando a massa de 200 mg de amostra, é o que recupera maiores teores de nutrientes para a maioria dos resíduos orgânicos estudados. O método de digestão nítrico-perclórica apresenta baixa recuperação de K nas duas massas de amostras (100 e 200 mg), em relação aos demais métodos. A massa de 100 mg permite maior recuperação dos macronutrientes, para o esterco de bovino e de P, para o esterco de suíno e material húmico.

Termos para indexação: digestão, recuperação, teores de nutrientes.

SUMMARY: INFLUENCE OF THE DIGESTION METHODS AND SAMPLE MASS ON THE RECOVERY OF NUTRIENT IN ORGANIC RESIDUES

The objective of this work was evaluate the efficiency of different digestion methods and sample mass to characterize and in the recovery of nutrients present in organic residues from different origins. It was studied the following residues: sludge sewage, poultry, swine, quail and bovine manures, organic compost, organic substrate and commercial humic material. Four digestion methods were evaluated: nitric-perchloric ($\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$), aqua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$, 3:1), dry ashing and microwave using nitric acid (EPA 3051) and, for each method, two sample mass were tested: 100 and 200 mg. In general, nitric-perchloric method with 200 mg of sample mass recovery the higher nutrients contents, for the majority of the organic residues. The nitric-perchloric method recovery low levels of K using 100 and 200 mg of sample mass, comparing to the others methods. The 100 mg of sample mass provide higher recovery of major nutrients in bovine manure and P, in pig manure and humic material.

Index terms: chemical digestion, recovery, nutrient contents.

INTRODUÇÃO

O uso eficiente de resíduos orgânicos como fertilizantes na agricultura depende do conhecimento da composição química desses materiais, quando se visa à determinação correta da dose a ser aplicada e a avaliação do potencial desses materiais em suprirem nutrientes e de contaminar o ambiente. Na caracterização dos resíduos orgânicos, em geral, são usadas marchas analíticas específicas para análise de solo e tecido foliar, daí a necessidade de se testarem os protocolos de uso atual e estabelecer métodos padronizados, rápidos e de fácil operação e amplamente aceitos na caracterização de materiais orgânicos, cujas propriedades físicas, químicas e biológicas são bastante variáveis e distintas daquelas associadas às amostras de solo e folha.

Uma das etapas mais críticas da caracterização é a digestão das amostras. Nessa fase, para o aquecimento e a abertura da matriz orgânica das amostras, é comum o uso de chapas aquecedoras, fornos de microondas, muflas, bombas de digestão pressurizadas, banho de areia, etc. (McGrath et al., 1995). Desse modo, são utilizados sistemas fechados e abertos de digestão, com o emprego de diferentes combinações de ácidos, quase sempre com índices variáveis de recuperação dos elementos químicos presentes nos resíduos, o que se explica devido à grande variação no grau de polimerização, natureza química e presença nos resíduos orgânicos de moléculas mais e menos resistentes ao ataque químico (Hseu, 2004).

Uma mistura ácida muito utilizada na digestão é a nítrico-perclórica que, comumente, é empregada também na digestão de tecido

foliar (Tedesco et al., 1995). Muitos procedimentos com oxidação úmida requerem o uso de uma combinação de oxidantes, de forma que os mais comumente usados são os ácidos: nítrico, sulfúrico, clorídrico e perclórico e o peróxido de hidrogênio (Hoenig, 1995).

Em estudo comparativo entre a digestão em recipiente aberto com HNO_3 concentrado e digestão em microondas com $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, para a análise de metais em amostras de cereais e troncos de coníferas, Rodushkin et al. (1999) verificaram que ambos os procedimentos garantem uma preparação rápida de várias amostras, mas a digestão em recipiente aberto tem a vantagem do baixo custo de equipamento e menor necessidade de pré-tratamento de amostras. Zheljzakov & Warman (2002) compararam os métodos de digestão com ácido nítrico, mistura nítrico-perclórica e em mufla, para analisar 17 elementos químicos em seis compostos oriundos do Canadá. Foi verificado que o ácido nítrico proporcionou a maior recuperação de As, Mo, Ni e Se e que a digestão com mistura nítrico-perclórica propiciou a maior recuperação de Co e a mufla, de Mn.

Em geral, as técnicas de dissolução convencionais por via úmida consomem muito tempo e algumas marchas analíticas são potencialmente suscetíveis à contaminação e à perda de elementos químicos por volatilização. A queima das amostras em mufla pode fazer com que alguns elementos químicos sejam perdidos por volatilização ou adsorvidos na parede do forno (Azcue & Mudrock, 1994). A digestão assistida por microondas apresenta vantagens, pois reduz o tempo de preparação, bem como os riscos associados aos métodos clássicos, tais como contaminação e perda dos elementos químicos voláteis. Por outro

lado, segundo Sastre et al. (2002), os sistemas abertos de digestão permitem a análise simultânea de um número maior de amostras, facilitam a evaporação de ácido e a secagem dos extratos digeridos e reduzem os problemas analíticos em etapas subseqüentes à digestão. Ainda de acordo com esses autores, na maioria das vezes, a água régia é a solução oxidante mais utilizada na digestão de amostras orgânicas, tanto em sistemas de refluxo quanto nos métodos que usam microondas, entretanto, uma demanda recorrente é a ligada à avaliação dos índices de recuperação de elementos químicos, proporcionados pelas diferentes combinações de mistura de ácidos com sistemas de aquecimentos das amostras na digestão.

A obtenção de resultados confiáveis no laboratório inicia-se com a adequada “abertura” das amostras para as posteriores determinações analíticas (Ministério da Agricultura, 2001). Em muitos casos, recomenda-se realizar uma pré-digestão das amostras, geralmente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou aquecimento a $550^\circ C$ (Egreja Filho, 1993). Porém, quando não é realizada a pré-digestão, a massa de amostra utilizada passa a exercer um papel importante, visto que a destruição total da matéria orgânica deve ser realizada durante o processo de digestão.

Em estudo sobre a digestão de resíduos orgânicos diversos, Boeira et al. (2004) testaram diferentes massas de amostra (50, 100 e 200 mg) e métodos de digestão (nítrico-perclórica; água-régia e ácido sulfúrico + H_2O_2) e verificaram que a massa de 200 mg com ácido sulfúrico + H_2O_2 recuperou maiores teores de Ca, Mg e K. Com o objetivo de dimensionar o tamanho ideal da amostra para digestão, Alkanani et al. (1994) testaram, do mesmo modo, diferentes massas (200, 400 e 800 mg) de material

certificado de leite em pó (A-11 *milk powder*), em método de digestão que foi utilizado o microondas, para a determinação dos teores de diversos elementos químicos. Estes autores verificaram que o acréscimo da massa de amostra não aumentou o grau de recuperação dos elementos químicos avaliados.

De fato, conforme a quantidade de material utilizado na digestão pode haver um transbordamento do material digerido nos tubos de ensaio, em casos de digestão no bloco, e uma maior dificuldade para a abertura completa da matriz orgânica, quando tratam-se de materiais mais estabilizados quimicamente. Assim, o dimensionamento do tamanho da amostra é importante para o sucesso do procedimento de digestão e para o aumento da eficiência de recuperação dos elementos químicos analisados.

Estudos anteriores têm estabelecido bons procedimentos para análise de elementos químicos em amostras de solos e sedimentos, pelo uso de ácidos inorgânicos concentrados e altas temperaturas (Chen & Ma, 1998; Hseu et al., 2002; Sastre et al., 2002). Entretanto, pouco é conhecido sobre a recuperação relativa de elementos a partir de compostos orgânicos por vários métodos de digestão (Zheljazkov & Warman, 2002). Assim, a análise de diversos resultados de pesquisa aponta para a não existência de um único método/procedimento ideal para a análise de diferentes elementos químicos em resíduos orgânicos de origens diversas. Daí, a importância de se testar diferentes metodologias em sistemas fechados e abertos, para uma grande variedade de matrizes orgânicas, no sentido de se caracterizar com mais eficiência esses materiais que são largamente empregados na adubação das lavouras.

Independente do método de digestão utilizado é sempre importante utilizar alguns materiais padrões como referência, de preferência de composição similar à do composto-matriz, no sentido de conferir maior acurácia aos resultados de análise multielementar por diferentes métodos de digestão (Abreu et al., 1996; Moral et al., 1996; Zarcinas et al., 1987). Desse modo, torna-se importante definir métodos padrões de digestão e de controle de qualidade das análises (amostra-padrão ou certificada) para fins de determinação correta dos teores de metais pesados em resíduos orgânicos.

Este estudo teve por objetivo avaliar os métodos de digestão e as massas de amostras que proporcionam maior eficiência de recuperação dos teores de nutrientes presentes em resíduos orgânicos de origens diversas.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, e as análises realizadas no Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (Lemos) e no Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental. Os materiais orgânicos foram coletados em municípios do Sul de Minas Gerais e no estado de São Paulo. Foram analisadas amostras de lodos de esgoto (1 e 2) oriundos das estações de tratamento de esgoto de duas cidades de médio porte, localizadas em municípios de SP e MG, esterco de aves, suíno, codorna e bovino, composto orgânico, além de substrato orgânico e material húmico comerciais. Após a coleta, as amostras foram secas

(70°C) e peneiradas (<0,25 mm). A caracterização físico-química dos resíduos orgânicos estudados pode ser observada nos Quadros 1 e 2 do capítulo 2.

Os tratamentos avaliados consistiram da combinação de quatro procedimentos de digestão com duas massas (100 e 200 mg) de amostras, com quatro repetições, totalizando-se, assim, 32 unidades experimentais. Essas massas foram escolhidas com base em testes realizados previamente para a determinação do tamanho mínimo de amostra que não apresentasse problemas com a digestão, independentemente da heterogeneidade dos resíduos.

Métodos de digestão

Digestão nítrico-perclórica (DNP)

Utilizou-se a metodologia descrita em Tedesco et al. (1995), com algumas modificações. Realizou-se a digestão em bloco digestor da marca Tecnal, com capacidade para 40 provas, com corpo de alumínio e termostato. Foram testadas duas massas de amostras (100 e 200 mg), por meio da adição de 6 mL de HNO₃ p.a., que foi misturado à amostra na noite anterior à digestão, com a amostra permanecendo em repouso por 16 horas; a seguir, iniciou-se a digestão com a elevação gradual da temperatura até 140°C. A amostra foi digerida até restar cerca de 1 mL de ácido. Porém, quando não houve um clareamento das amostras no tubo de digestão, adicionaram-se mais 4 mL de HNO₃ p.a. e continuou-se o processo até a diminuição do volume de ácido (+ ou - 1 mL). Em

seguida, os extratos foram retirados do bloco e resfriados até a temperatura ambiente. A seguir, foram adicionados 2 mL de HClO₄ p.a. e elevada a temperatura do bloco para 190°C, permanecendo a amostra em digestão por mais 2 horas. Ao término desse prazo, as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente, com o extrato digerido (cerca de 2 mL) completado para 10 mL com água bidestilada. Em seqüência, o extrato digerido foi filtrado em membrana celulósica com 0,45 µm de diâmetro e transferido para frasco tipo Falcon de 55 mL.

Para a otimização do processo de digestão, funis de vidro foram acondicionados na extremidade superior dos tubos de digestão, visando favorecer a condensação e o refluxo de gases e vapores gerados na digestão (Tedesco et al., 1995). Visando anular o efeito da variação espacial da temperatura dentro do bloco digestor, os tubos de digestão contendo as amostras foram distribuídos ao acaso e, à medida que secavam e atingiam o volume desejado (término da digestão), os tubos eram retirados do bloco digestor. Procedimento idêntico foi adotado no método de digestão em que se utilizou a água-régia.

Digestão com água-régia (DAR)

Conforme descrito no procedimento anterior foram utilizados 100 e 200 mg de amostra com a adição de 6 mL de água régia (McGrath & Cunliffe, 1985; HCl:HNO₃, 3:1, v/v), que foi adicionada na noite anterior à digestão. A amostra permaneceu em repouso por 16 horas, visando a uma pré-digestão. A seguir, iniciou-se a digestão no bloco com a elevação gradual da temperatura até 180°C. A amostra foi digerida até restar cerca

de 1 mL de ácido, seguindo-se marcha similar à da digestão nítrico-perclórica. Quando não houve clareamento do extrato, adicionaram-se mais 4 mL da mistura digestora e procedeu-se a digestão até a redução de volume do ácido (+ ou - 1 mL). Posteriormente, as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente e o extrato digerido teve o seu volume completado para 10 mL com água bidestilada. Em seqüência, o extrato foi filtrado com membrana celulósica com 0,45 µm de diâmetro e transferido para frasco tipo Falcon de 55 mL.

Digestão em forno de microondas (DMIC)

As digestões assistidas por radiação microondas foram realizadas com o emprego de forno Multiware, em frasco de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL. As amostras foram pesadas (100 e 200 mg) e colocadas nos frascos. Em seguida, adicionaram-se 10 mL de HNO₃ p.a. e os frascos foram fechados e colocados para aquecer durante 10 minutos (protocolo EPA 3051). Nessas condições, a pressão foi de 0,76 MPa e a temperatura alcançada é de, aproximadamente, 175°C. No extrato obtido, adicionou-se mais 10 mL de água bidestilada, sendo posteriormente filtrado para proceder à análise multielementar, baseado na metodologia descrita pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998).

Digestão em forno tipo mufla (DMU)

O último procedimento de digestão foi realizado em forno tipo mufla, no qual pesaram-se 100 e 200 mg de amostra, que foram acondicionadas em cadinhos de porcelana e, em seguida, colocadas no forno e a temperatura foi elevada gradualmente até 550°C e mantida nesse nível por 2 horas. Após esse tempo, a cinza residual foi dissolvida em 5 mL de HNO₃ p.a. concentrado e o extrato obtido foi diluído para 20 mL com água bidestilada e filtrado com membrana celulósica com 0,45 µm de diâmetro, para posterior análise multielementar.

Análise multielementar

Após a etapa de digestão, os extratos foram submetidos à análise multielementar para a determinação dos teores de Ca, Mg, Cu, Mn e Zn em espectrômetro de emissão atômica de chama ar-acetileno e os comprimentos de onda utilizados foram de 422,7; 285,2; 324,8, 279,5 e 213,9 nm, respectivamente. Nesse mesmo extrato, foram determinados os teores de S por turbidimetria (Vitti, 1989), P por colorimetria e K por fotometria de chama. Em todos os procedimentos de digestão realizados, foram empregadas amostras certificadas de folhas de tomate do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) SRM 1573a. Essas amostras foram escolhidas por conterem valores conhecidos de teores de elementos químicos, que foram determinados nos resíduos analisados. Também, para cada bateria de digestão foram colocadas amostras em branco como forma de verificar a acurácia dos métodos empregados e o

controle de possíveis contaminações. Em todos os procedimentos de digestão realizados e também nas soluções multielementares e de referência (curva padrão), utilizaram-se reagentes com pureza analítica da marca Merck e Quimex e água desmineralizada e bidestilada.

Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, para se avaliar os métodos/técnicas mais eficientes na caracterização química dos resíduos orgânicos. Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Foram considerados como fatores de estudo as massas de amostras e os métodos de digestão. Realizou-se a análise de variância pelo teste de F e, quando houve significância ($p < 0,05$), as médias foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, por meio do programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2000). No caso de interação significativa entre os fatores, realizou-se o desdobramento da mesma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em geral, os índices de recuperação foram bastante variáveis nos diferentes resíduos. Isso deve estar relacionado às diferentes características dos resíduos, que possuem teores variáveis de carbono orgânico total (COT) e diferentes graus de humificação, como pode ser observado pelos teores de substâncias húmicas, representados pelo carbono na fração ácido húmico (C-FAH) e carbono na fração ácido

fúlvico (C-FAF) (Quadro 2 do Cap. 2), o que implica em diferentes graus de resistência à digestão da matriz orgânica. Além disso, os índices variáveis são conseqüências da capacidade de extração de cada método empregado. Assim, em todos esses métodos, a recuperação somente se aproxima do total, dado que esses métodos não são capazes de dissolver silicatos, mas são eficientes para solubilizar metais ligados aos constituintes orgânicos (Zheljazkov & Warman, 2002). Para a dissolução total, é necessário o uso de ácido fluorídrico (HF) combinado com ácidos fortes, entretanto, o uso de HF em rotinas de laboratório não é recomendado, devido aos riscos de acidentes, por se tratar de ácido altamente corrosivo e de difícil manuseio (Hseu et al., 2002).

Os extratos obtidos pela digestão nítrico-perclórica (DNP) apresentaram coloração transparente, sem sinais visíveis de material residual, para todos os resíduos estudados. Em alguns casos, como na análise do material húmico, substrato orgânico e composto orgânico, foi necessário adicionar mais 4 mL de ácido nítrico, além dos 6 mL iniciais, para uma digestão completa da matriz orgânica. Já na digestão com água-régia (DAR), os extratos obtidos apresentaram uma coloração amarelada e foi possível perceber a presença de resíduos sólidos no fundo dos tubos de digestão. Isso indica que não houve uma abertura completa da matriz orgânica por esse método, mesmo colocando-se 4 mL adicionais aos 6 mL iniciais. Os extratos finais obtidos na digestão em forno de microondas (DMIC) apresentaram coloração amarela e, alguns extratos, sobretudo aqueles de materiais mais recalcitrantes (material húmico, substrato orgânico e composto orgânico) apresentaram coloração escura, impossibilitando a determinação do S por meio do método turbidimétrico.

Os resultados obtidos para a amostra padrão (certificada) estão de acordo com aqueles obtidos para os resíduos, ou seja, os métodos cuja recuperação foi maior para os elementos químicos avaliados também apresentaram boa recuperação nessa amostra, conforme é mostrado na Figura 1. O gráfico foi obtido a partir dos valores de recuperação desses elementos químicos na amostra padrão, apresentados nos Quadros 1 e 2. O valor de 100% corresponde ao valor certificado.

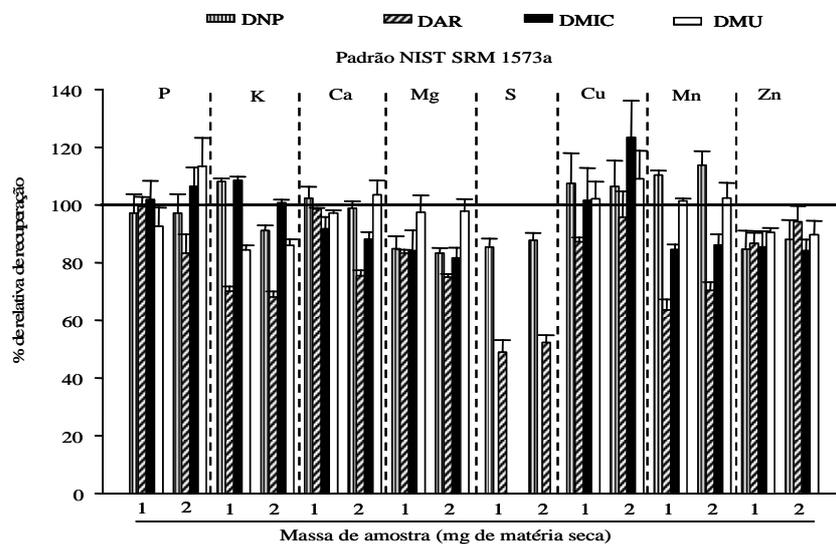


Figura 1. Porcentagem relativa de recuperação dos teores de macro e micronutrientes obtidos por quatro métodos de digestão (DNP- digestão nítrico-perclórica; DAR – digestão com água-régia; DMIC – digestão em forno microondas; DMU – digestão em forno tipo mufla) e duas massas de amostras (100 e 200 mg) em amostras certificadas de folha de tomate (Padrão NIST SRM 1573a).

Apenas na amostra de lodo de esgoto 2, os resultados não são concordantes, visto que, nessa amostra, a maior recuperação de K foi obtida pelo método da água-régia nas duas massas. Entretanto, a recuperação desse elemento químico para essas massas foi menor que 80% do valor certificado.

Os teores de macronutrientes nos diversos resíduos orgânicos, obtidos pelos quatro métodos de digestão, nas duas massas de amostras, são apresentados no Quadro 1. Em todos os casos, houve interação significativa entre métodos de digestão e massa de amostra digerida.

Os resultados indicam que a maior recuperação de P foi obtida pelo método DMIC para o esterco de suíno, pela DAR no esterco de bovino e pela DNP no esterco de galinha e material húmico, na massa de 100 mg. Para os demais resíduos, a DNP, na massa de 200 mg, foi o método com melhor recuperação de P. Para o K, o método DMIC proporcionou maior recuperação, nas duas massas de amostras, nos estercos de galinha e de codorna e substrato orgânico. Para os estercos de suíno e bovino, a DMU propiciou a obtenção de maiores teores de nutrientes nas duas massas. No material húmico e lodos de esgoto 1 e 2, a DAR recuperou maiores teores de K nas massas de 100 e 200 mg, tendo, nos dois primeiros, a DNP, na massa de 200 mg, também obtido um índice satisfatório de recuperação.

Quadro 1. Teores de macronutrientes obtidos por diferentes métodos de digestão e massas de amostras em resíduos orgânicos de origens diversas.

Materiais orgânicos	Métodos de digestão	massa de amostra em mg (base seca)											
		100		200		100		200		100		200	
		-----P-----		-----K-----		-----Ca-----		-----Mg-----		-----S-----			
g kg ⁻¹													
Amostra padrão NIST SRM 1573a	DNP	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	29,2 ± 0,3	24,6 ± 0,5	51,7 ± 2,0	50,0 ± 1,2	10,2 ± 0,5	10,0 ± 0,2	8,2 ± 0,3	8,4 ± 0,2		
	DAR	2,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	18,9 ± 0,5	18,4 ± 0,5	49,8 ± 0,2	38,1 ± 1,0	10,0 ± 0,1	9,0 ± 0,1	4,7 ± 0,4	5,0 ± 0,2		
	DMIC	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	29,3 ± 0,5	27,2 ± 0,3	46,3 ± 2,1	44,5 ± 1,2	10,1 ± 0,8	9,8 ± 0,4	-	-		
	DMU	2,0 ± 0,1	2,5 ± 0,2	22,8 ± 0,4	23,2 ± 0,6	49,1 ± 0,5	52,3 ± 2,5	11,7 ± 0,7	11,8 ± 0,5	-	-		
	Valor certificado	2,16 ± 0,04		27,0 ± 0,5		50,5 ± 0,9		12,0 ⁽¹⁾		9,6 ⁽¹⁾			
Esterco de suíno	DNP	39,6 cA	35,3 bA	0,7 aA	0,4 cB	101 cB	162 bA	6,0 cB	9,4 bcA	2,2 aB	4,4 aA		
	DAR	55,9 bA	41,2 bB	0,3 cB	0,4 cA	142 bA	135 cA	9,9 bA	8,5 cB	0,5 bB	0,9 bA		
	DMIC	68,8 aA	58,3 aB	0,6 bA	0,5 bA	160 aB	178 aA	11,0 aA	10,9 aA	- ⁽²⁾	-		
	DMU	50,8 bA	52,2 aA	0,7 aA	0,7 aA	153 abA	145 cA	10,7 abA	9,7 bB	-	-		
	Cv%	6,7		8,4		5,0		5,1		6,8			
Esterco de bovino	DNP	1,1 cB	2,1 aA	11,3 bB	12,8 bA	3,1 cB	5,1 aA	2,1 cB	2,6 bA	1,2 aA	1,0 aB		
	DAR	3,9 aA	1,7 bB	5,6 cA	5,8 cA	7,0 aA	5,2 aB	4,3 aA	3,2 aB	1,1 bA	0,9 bB		
	DMIC	2,2 bA	2,2 aA	10,6 bA	11,4 bA	4,5 bA	5,0 aA	2,9 bB	3,4 aA	-	-		
	DMU	1,9 bA	1,9 abA	13,6 abB	15,2 aA	1,6 dB	3,0 bA	1,6 dA	1,8 cA	-	-		
	Cv%	9,5		7,7		10,9		7,5		6,4			
Esterco de galinha	DNP	55,3 aA	39,1 aB	21,9 cB	30,0 bA	129 aB	153 aA	8,6 bB	10,2 aA	6,3 aB	7,1 aA		
	DAR	26,8 dA	27,7 bA	25,6 bB	29,0 bA	89 bA	83 bA	10,3 aA	9,4 bA	3,9 bB	4,6 bA		
	DMIC	33,0 cA	32,8 bA	42,4 aA	38,6 aB	141 aB	157 aA	11,1 aA	10,8 aA	-	-		
	DMU	41,9 bA	39,5 aA	26,3 bA	17,2 cB	138 aB	158 aA	10,2 aA	11,0 aA	-	-		
	Cv%	7,5		6,9		6,7		7,0		5,4			
Esterco de codorna	DNP	24,3 bcB	31,0 aA	28,5 cB	31,8 cA	94,2 bA	98,9 aA	6,3 cB	9,6 abA	7,1 aB	8,0 aA		
	DAR	22,1 cA	23,6 cA	32,7 bB	36,0 bA	69,8 cA	73,7 bA	10,1 aA	9,3 abB	4,0 bB	4,7 bA		
	DMIC	26,2 bB	28,9 abA	49,7 aA	46,2 aB	107,5 aA	98,8 aA	9,8 aA	10,2 aA	-	-		
	DMU	31,7 aA	27,8 bB	19,4 dA	19,2 dA	98,6abA	99,2 aA	8,6 bA	8,9 bA	-	-		
	Cv%	5,2		3,7		7,0		5,7		5,2			

...continua...

Quadro 1., Cont.

Material orgânico	Métodos de digestão	massa de amostra em mg (base seca)									
		100		200		100		200		100	
		-----P-----		-----K-----		-----Ca-----		-----Mg-----		-----S-----	
		g kg ⁻¹									
Composto orgânico	DNP	40,0 bB	49,4 aA	14,5 bB	17,7 aA	128,8 bB	157,6 aA	5,5 dB	6,8 abA	4,5 aB	5,0 aA
	DAR	36,9 bA	35,3 cA	12,0 cB	13,6 bA	89,4 cA	88,8 bA	7,9 aA	6,8 abB	3,9 bA	2,8 bB
	DMIC	48,0 aA	44,0 bB	22,0 aA	18,1 aB	165,0 aA	168,8 aA	7,2 bA	6,4 bB	-	-
	DMU	40,3 bB	52,2 aA	9,5 dA	10,0 cA	133,8 bB	156,4 aA	6,3 cB	7,0 aA	-	-
	Cv%	5,2		6,0		5,7		4,7		5,7	
Material húmico	DNP	2,1 aA	0,9 bcB	0,9 cB	1,3 aA	12,0 aB	14,2 aA	0,7 bA	0,9 bA	6,2 aB	6,8 aA
	DAR	1,1 dA	0,8 cB	1,3 aA	1,3 aA	10,5 aB	12,7 abA	1,2 aB	1,5 aA	4,2 bB	4,8 bA
	DMIC	1,8 bA	1,1 abB	1,0 bcA	0,6 cB	11,5 aA	10,9 bcA	0,7 bB	1,3 aA	-	-
	DMU	1,5 cA	1,2 aB	1,3 aA	1,0 bB	8,0 bA	8,6 cA	0,8 bB	1,2 abA	-	-
	Cv%	9,6		12,3		11,5		14,8		5,5	
Substrato orgânico	DNP	9,1 bB	12,1 aA	2,4 dA	2,3 cA	29,9 aB	37,1 aA	7,5 bB	9,6 aA	15,1 aA	12,7 aB
	DAR	9,0 bA	8,6 cA	3,8 bA	4,0 bA	21,0 bB	27,8 bA	8,9 aA	7,9 bB	11,8 bA	12,5 aA
	DMIC	11,8 aB	12,4 aA	6,1 aB	7,3 aA	31,5 aA	31,0 bA	9,1 aA	8,5 bA	-	-
	DMU	11,3 aA	11,0 bA	3,0 cA	1,8 dB	29,5 aA	29,4 bA	6,1 cA	5,5 cA	-	-
	Cv%	5,0		5,9		6,2		5,4		4,8	
Lodo de esgoto 1	DNP	6,9 bB	9,7 aA	1,0 bB	1,3 aA	33,5 cB	42,8 aA	0,7 cB	1,5 aA	8,5 bA	8,9 aA
	DAR	6,9 bA	7,0 cA	1,2 aA	1,2 aA	25,0 dB	31,7 cA	1,3 aB	1,6 aA	11,0 aA	7,8 bB
	DMIC	9,3 aA	9,9 aA	0,9 bA	0,8 cA	44,3 aA	37,8 bB	1,0 bA	0,8 bB	-	-
	DMU	9,0 aA	7,9 bB	0,7 cB	1,0 bA	38,3 bA	37,7 bA	0,9 bB	1,4 aA	-	-
	Cv%	5,2		10,1		4,4		4,2		4,9	
Lodo de esgoto 2	DNP	3,9 aA	2,6 bB	1,1 cB	1,3 cA	195,5 aB	249,7 aA	73,2 aA	68,7 aA	1,4 aB	1,6 aA
	DAR	2,6 cA	2,3 cB	1,9 aA	2,0 aA	110,4 bA	112,0 cA	64,3 bA	53,3 bB	0,5 bA	0,6 bA
	DMIC	2,4 cB	3,7 aA	1,1 cA	1,2 cA	195,3 aB	215,2 bA	71,8 aA	71,8 aA	-	-
	DMU	3,0 bA	2,6 bB	1,3 bB	1,5 bA	183,0 aB	208,5 bA	69,3 abA	66,3 aA	-	-
	Cv%	5,7		5,2		4,9		4,7		8,3	

Médias seguidas por letras iguais, minúsculas na coluna e maiúsculas na linha, não diferem entre si (Tukey, $p \leq 0,05$). ⁽¹⁾ valores de referência não certificados; ⁽²⁾ valor não determinado. DNP - digestão nítrico-perclórica; DAR - digestão com água-régia; DMIC - digestão em forno de microondas (EPA 3051); DMU - digestão em forno tipo mufla.

Nas Figuras 2 e 3, encontram-se as porcentagens de recuperação relativa dos teores de macro e micronutrientes avaliados nos diversos resíduos orgânicos. Nesse caso, adotou-se o seguinte critério: o maior teor recuperado de cada elemento químico (Quadros 1 e 2), nos quatro métodos de digestão e nas duas massas de amostras, foi considerado como 100% de recuperação e os demais valores foram relativizados. Durante a discussão dos resultados, foi (foram) considerado(s) como de maior eficiência o(s) método(s) com maior capacidade de recuperação.

Em geral, considerando-se como satisfatório um índice de recuperação maior que 90%, para o Ca e Mg, o método DNP na massa de 200 mg foi o método com melhor desempenho, com exceção do esterco de bovino, em que o método DAR, na massa de 100 mg, obteve um desempenho superior aos demais métodos (Figura 1). Sahrawat et al. (2002) compararam o procedimento de digestão seca (mufla) com a digestão triácida ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HClO}_4$, 9:2:1, v/v) em amostras de sorgo e arroz e concluíram que a digestão seca recuperou maiores teores de Ca e deve ser preferida à digestão triácida. Também concluíram que ambos os procedimentos se mostraram satisfatórios para a determinação de K, Mg, Mn e Zn.

Para a determinação do S, de maneira geral, a DNP, associada à massa de 200 mg, obteve melhor desempenho na maioria dos resíduos, à exceção apenas do substrato orgânico e do esterco de bovino, nos quais a massa 100 mg propiciou maior recuperação de S.

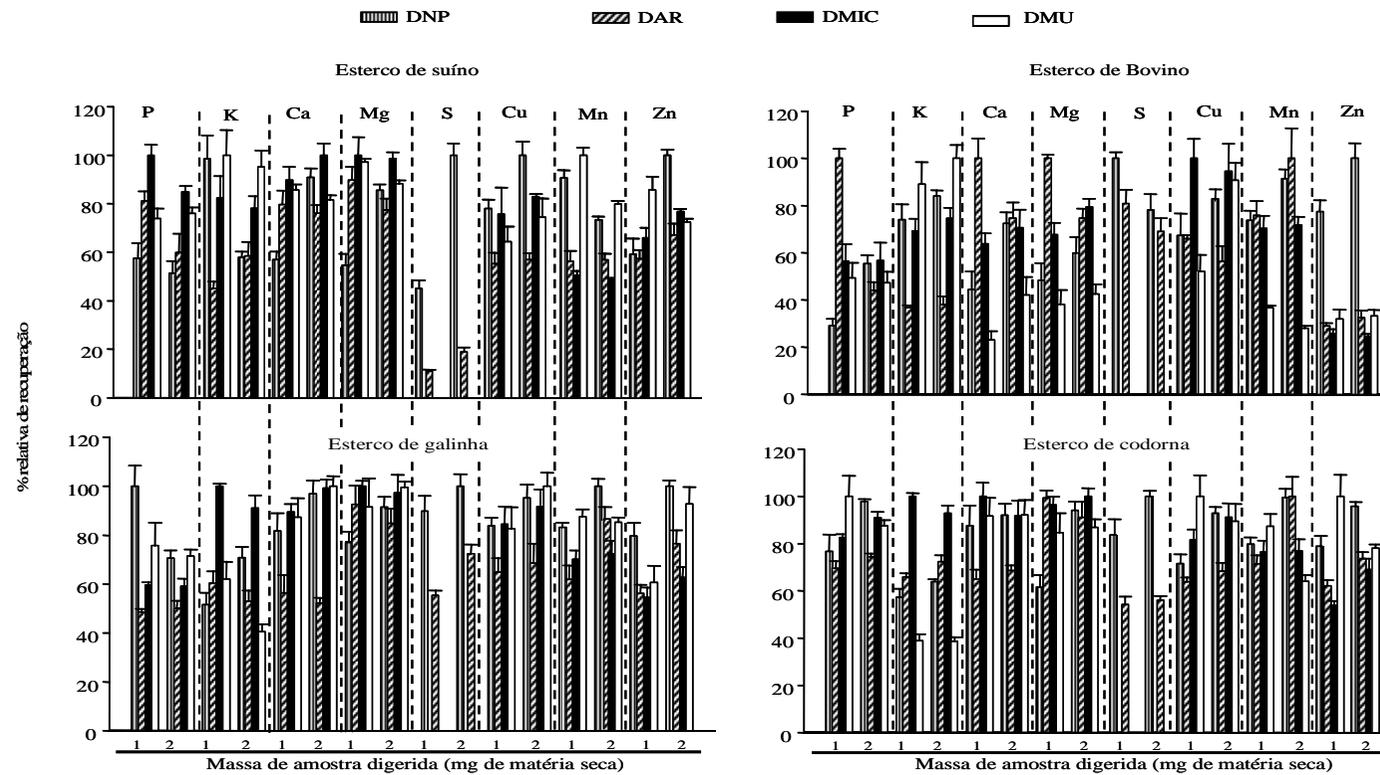


Figura 2. Porcentagem relativa de recuperação dos teores de macro e micronutrientes obtidos por quatro métodos de digestão (DNP- digestão nítrico-perclórica; DAR – digestão com água-régia; DMIC – digestão em forno de microondas (EPA 3051); DMU – digestão em forno tipo mufla) em amostras de esterco de suíno, bovino, galinha e codorna. Massa de amostra: 1 (100 mg); 2 (200 mg).

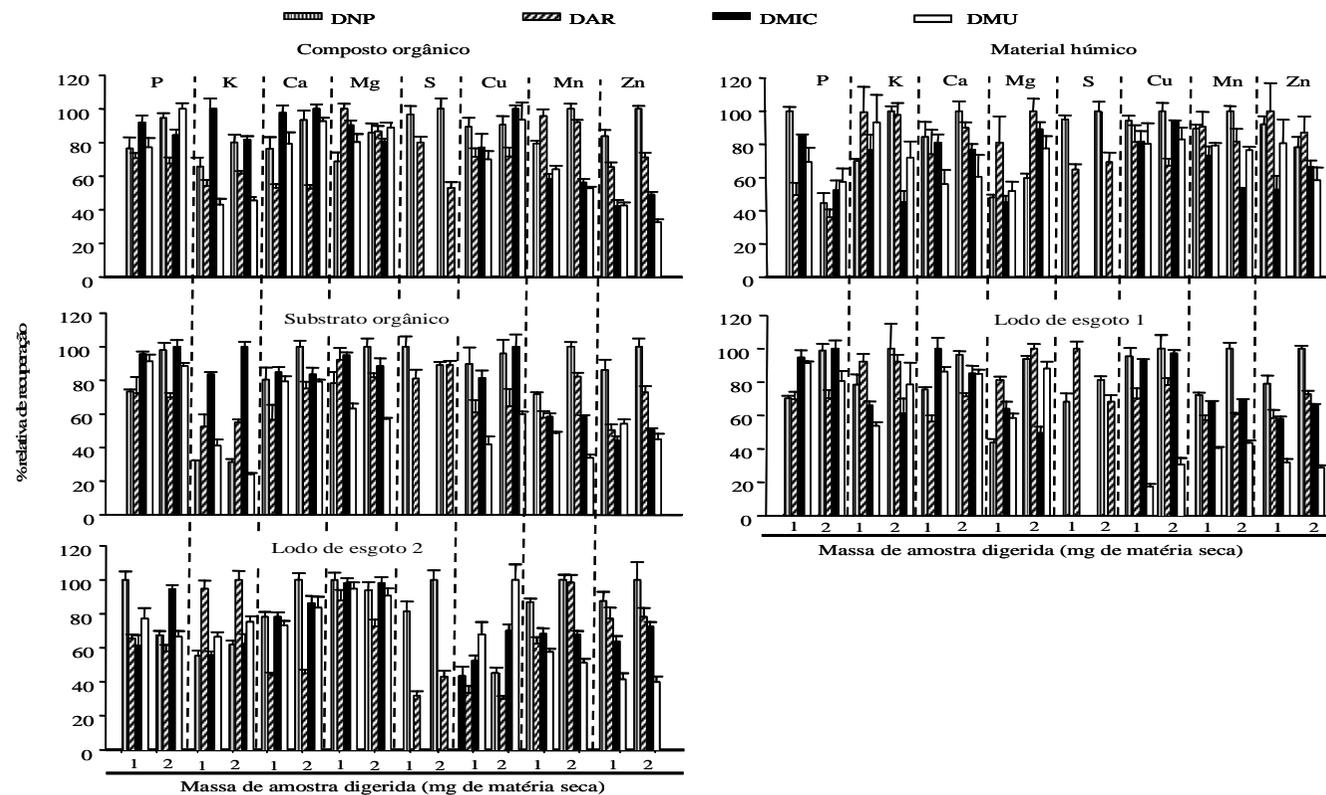


Figura 3. Porcentagem relativa de recuperação dos teores de macro e micronutrientes obtidos por quatro métodos de digestão (DNP- digestão nítrico-perclórica; DAR – digestão com água-régia; DMIC – digestão em forno microondas (EPA 3051); DMU – digestão em forno tipo mufla) em amostras de composto orgânico, material húmico, substrato orgânico e lodo de esgoto 1 e 2. Massa de amostra: 1 (100 mg); 2 (200 mg).

Para o lodo de esgoto 1, a DAR, na massa de 100 mg, foi o método que mais recuperou S. O enxofre não pôde ser recuperado pelo método DMU e a hipótese para explicar esse fato é que, durante a incineração em alta temperatura (cerca de 550°), o S foi perdido por volatilização em grandes quantidades, impedindo sua determinação por turbidimetria. Segundo Miyazawa et al. (2006), em amostras de tecido vegetal, a volatilização de S se inicia em temperaturas superiores a 100°C e a digestão seca sob temperaturas elevadas não deve ser recomendada para a determinação desse elemento.

Os teores de micronutrientes Cu, Mn e Zn, obtidos pelos quatro métodos de digestão e duas massas de amostras, são apresentados no Quadro 2. Houve interação significativa entre métodos de digestão e massa de amostra digerida. Na recuperação de Cu, Mn e Zn, em geral, considerando-se uma recuperação maior que 90% como adequada, a DNP, na massa de 200 mg, foi o método mais estável, ou seja, o que obteve os melhores resultados para a maioria dos resíduos orgânicos avaliados neste estudo. Apenas para o esterco de bovino, a DMIC, utilizando 100 mg de amostra e no lodo de esgoto 2 e a DMU, na massa de 200 mg, apresentaram resultados superiores na recuperação de Cu. Também Sahrawat et al. (2002) verificaram que a digestão pela mufla em amostras de sorgo obteve resultados mais confiáveis que a digestão triácida para a determinação de Cu. Abreu et al. (1996) obtiveram maiores teores de metais pesados, incluindo Cu, Mn e Zn, em amostra de esterco de suíno, lodo de esgoto e composto de lixo, utilizando água-régia em digestão com microondas, comparativamente à digestão com ácido nítrico em microondas e nítrico-perclórica em bloco digestor.

Quadro 2. Teores de micronutrientes obtidos por diferentes métodos de digestão e massas de amostras em resíduos orgânicos de origens diversas.

Resíduo orgânico	Método de digestão	massa de amostra em mg (base seca)					
		100		200		200	
		Cu		Mn		Zn	
mg kg ⁻¹							
Amostra padrão NIST SRM 1573a	DNP	5,1 ± 0,4	5,0 ± 0,4	271 ± 4	280 ± 12	26,2 ± 2,0	27,2 ± 2,1
	DAR	4,1 ± 0,1	4,5 ± 0,4	157 ± 9	173 ± 7	26,8 ± 1,1	29,1 ± 1,7
	DMIC	4,8 ± 0,5	5,8 ± 0,6	208 ± 4	212 ± 9	26,4 ± 1,7	26,0 ± 1,2
	DMU	4,8 ± 0,3	5,1 ± 0,5	249 ± 2	252 ± 13	27,9 ± 0,5	27,7 ± 1,5
	Valor certificado	4,70 ± 0,14		246 ± 8		30,9 ± 0,7	
Esterco de suíno	DNP	664 aB	851 aA	2539 bA	2055 bB	820 bcB	1388 aA
	DAR	470 cA	484 cA	1578 cA	1592 cA	795 cB	931 cA
	DMIC	644 abA	705 bA	1412 dA	1378 dA	914 bB	1064 bA
	DMU	547 bcB	634 bA	2802 aA	2240 aB	1189 aA	1005 bcB
	cv%	8,3		3,6		5,7	
Esterco de bovino	DNP	19,0 bB	23,2 aA	275 aB	340 aA	145 aB	188 aA
	DAR	18,7 bA	15,9 bA	283 aB	372 aA	55 bA	61 bA
	DMIC	28,2 aA	26,8 aA	262 aA	267 bA	48 bA	46 cA
	DMU	14,7 cB	25,6 aA	137 bB	268 bA	60 bA	62 bA
	cv%	10,0		8,6		8,2	
Esterco de galinha	DNP	68,3 aB	77,6 aA	693 aB	834 aA	581 aB	729 aA
	DAR	52,9 bA	56,0 bA	516 cB	717 bA	410 bB	558 bA
	DMIC	68,8 aA	74,8 aA	584 bA	603 cA	398 bB	457 cA
	DMU	67,3 aB	81,5 aA	730 aA	711 bA	442 bB	676 aA
	cv%	7,9		5,0		7,0	
Esterco de codorna	DNP	71,5 bcB	92,9 aA	430 abB	537 aA	924 bB	1122 aA
	DAR	63,8 cA	68,3 bA	385 bB	539 aA	729 cB	861 bcA
	DMIC	81,6 bB	91,2 aA	412 bA	415 bA	631 cB	808 cA
	DMU	100,0 aA	89,5 aB	471 aA	346 bB	1171 aA	914 bB
	cv%	6,4		5,9		5,6	

...continua...

Quadro 2., Cont.

Material orgânico	Método de digestão	massa de amostra em mg (base seca)					
		100	200	100	200	100	200
		Cu		Mn		Zn	
		mg kg ⁻¹					
Composto orgânico	DNP	96,0 aA	97,5 aA	783 bB	985 aA	335 aB	400 aA
	DAR	76,9 bA	77,1 bA	943 aA	908 bA	262 bB	285 bA
	DMIC	82,8 bB	107,5 aA	576 dA	554 cA	169 cB	196 cA
	DMU	75,2 bB	100,6 aA	632 cA	521 cB	170 cB	130 dA
	cv%	7,6		3,3		4,4	
Material húmico	DNP	40,3 aA	42,8 aA	45,4 aB	50,6 aA	26,4 aA	22,4 abA
	DAR	34,7 bA	28,7 cB	45,9 aA	41,4 bB	28,6 aA	25,0 aA
	DMIC	35,0 bB	40,0 abA	37,1 bA	26,7 cB	15,1 bB	19,0 bcA
	DMU	34,3 bA	35,5 bA	40,2 bA	38,7 bA	23,1 aA	16,7 cB
	cv%	8,5		6,2		13,2	
Substrato orgânico	DNP	65,1 aA	69,7 aA	408 aB	569 aA	346 aB	403 aA
	DAR	44,1 bA	46,9 bA	328 bB	468 bA	203 bcB	294 bA
	DMIC	59,0 aB	72,6 aA	332 bA	335 cA	177 cB	203 cA
	DMU	30,4 cB	43,5 bA	277 cA	193 dB	218 bA	181 dB
	cv%	9,8		3,5		6,0	
Lodo de esgoto 1	DNP	562 aA	589 aA	299 aB	415 aA	741 aB	938 aA
	DAR	414 bB	461 bA	238 cB	251 cA	549 bB	682 bA
	DMIC	547 aA	573 aA	282 bA	288 bA	545 bB	624 cA
	DMU	103 cB	181 cA	168 dB	181 dA	300 cA	269 dA
	cv%	6,3		3,0		4,6	
Lodo de esgoto 2	DNP	19,0 bcA	19,8 cA	440 aB	505 aA	120 aB	137 aA
	DAR	14,6 bA	13,1 dA	316 bcB	497 aA	106 bA	107 bA
	DMIC	23,0 bB	30,6 bA	345 bA	342 bA	87 cB	100 bA
	DMU	29,7 aB	43,7 aA	290 cA	259 cB	57 dA	55 cA
	cv%	9,4		4,1		7,0	

Médias seguidas por letras iguais, minúsculas na coluna e maiúsculas na linha, não diferem entre si (Tukey, $p \leq 0,05$). DNP - digestão nítrico-perclórica; DAR - digestão com água-régia; DMIC - digestão em forno microondas (EPA 3051); DMU - digestão em forno tipo mufla.

De acordo com esse resultado, pode-se afirmar que a água-régia em aquecimento com microondas pode apresentar uma maior eficiência de recuperação do que no aquecimento pelo bloco. Para alguns materiais estudados (substrato orgânico e lodos de esgoto 1 e 2), a DMU recuperou os menores teores de Mn, nas massas de 100 e 200 mg. Esses resultados discordam de Zheljazkov & Warman (2002), que verificaram que a mufla recuperou os maiores teores de Mn em compostos orgânicos oriundos do Canadá.

CONCLUSÕES

1. De maneira geral, considerando-se como excelente uma recuperação maior que 90%, em relação ao maior valor obtido pelos diversos métodos de digestão avaliados, o método de digestão nítrico-perclórica, utilizando a massa de 200 mg de amostra, é o que propicia a recuperação dos maiores teores de nutrientes para a maioria dos resíduos orgânicos estudados.
2. O método de digestão nítrico-perclórica apresenta baixa recuperação de K nas duas massas de amostras (100 e 200 mg), em relação aos demais métodos. Para a análise específica deste nutriente, os métodos de digestão que utilizam a água régia e o microondas são os tecnicamente mais indicados.
3. A massa de 100 mg permite maior recuperação de macronutrientes, para o esterco de bovino e de P, para o esterco de suíno e material húmico.

4. O método de digestão utilizando a mufla provoca a volatilização de S e o método do forno de microondas (EPA 3051), devido à coloração escura dos extratos obtidos, não permite a determinação desse elemento pelo método de turbidimetria.
5. De maneira geral, o método de digestão que utiliza água-régia é o que propicia menor índice de recuperação dos elementos avaliados, em resíduos orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. F.; BERTON, R. S.; ANDRADE, J. C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 5/8, p. 1125-1135, 1996.

ALKANANI, T.; FRIEL, J. K.; JACKSON, S. E.; LONGERICH, H. P. Comparison between digestion procedures for the multielemental analysis of milk by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 42, n. 9, p. 1965-1970, Sept. 1994.

AZCUE, J.; MUDROCH, A. Comparison of different washing, ashing and digestion methods for the analysis of trace elements in vegetation. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Reading, v. 12, n. 2, p. 211-221, 1994.

BOEIRA, R. C.; MAXIMILIANO, V. C. B.; FAY, E. F.; SOUZA, M. D.; MORAES, M. P. G. Comparação de Métodos para Determinação de Ca, Mg e K em Resíduos Agropecuários. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2004. p. 2081-2087.

BRASIL. Ministério Da Agricultura. **Decomposição da matéria orgânica de compostos de lixo urbano e posterior preparo de extratos nitro-perclórico**. Campinas: MAPA/Embrapa, 2001. 8 p. (MAPA. Circular Técnica, 1).

CHEN, M.; MA, L. Q. J. Comparison of Four USEPA Digestion Methods for Trace Metal Analysis Using Certified and Florida Soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 6, p. 1294-1300, Nov./Dec. 1998.

EGREJA FILHO, F. B. **Avaliação da ocorrência e distribuição química de metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**. 1993. 174 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR (Sistema para análise de variância) para windows versão 4. 0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Anais...** São Carlos, 2000. p. 255-258.

HOENIG, M. Critical discussion of trace element analysis of plant matrices. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 85-91, Dec. 1995.

HSEU, Z. Y. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 95, n. 1, p. 53-59, Oct. 2004.

HSEU, Z. Y.; CHEN, Z. S.; TAI, C. C.; TSUI, C. C.; CHENG, S. F.; LIU, C. L.; LIN, H. T. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 141, n. 1/4, p. 189-205, 2002.

MCGRATH, S. P.; CHAUDRI, A. M.; GILLER, K. E. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. **Journal of Industrial Microbiology**, Hants, v. 14, n. 2, p. 94-104, Feb. 1995.

MCGRATH, S.; CUNLIFFE, C. H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science and Food Agriculture**, London, v. 36, n. 9, p. 794-798, Sept. 1985.

MIYAZAWA, M.; BIANCHI, S.; OLIVEIRA, E. L.; DIEHL, R. C. Volatilização do enxofre de amostras de tecidos vegetais por aquecimento. In: Fertbio. **Anais...** Fertbio. Bonito, 2006.

MORAL, R.; PEDREÑO, J. N.; GÓMEZ, I.; MATAIX, J. Quantitative analysis of organic wastes p. effects of sample preparation in the determination of metals. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 3/4, p. 753-761, 1996.

RODUSHKIN, I.; RUTH, T.; HUHTASAARI, A. Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques. **Analytical Chimica Acta**, Amsterdam, v. 378, n. 1/3, p. 191–200, Jan. 1999.

SAHRAWAT, K. L.; RAVI KUMAR, G.; RAO, J. K. Evaluation of triacid and dry ashing procedures for determining potassium, calcium, magnesium, iron, zinc, manganese, and copper in plant materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 33, n. 1/2, p. 95-102, 2002.

SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples p. microwaveassisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Analytical Chimica Acta**, Paris, v. 462, n. 1, p. 59–72, June 2002.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim técnico, n. 5).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. In: _____. **SW-846**: test methods for evaluating solid waste, physical and chemical methods. Washington, 1998.

VITTI, G. C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal: São Paulo, 1989.

ZARCINAS, B. A.; CARTWRIGHT, B.; SPOUNCER, L. R. Nitric acid digestion and multi-element analysis of plant material by inductively coupled plasma spectrometry. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 18, n. 1, p. 131–146, 1987.

ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. **Compost Science & Utilization**, Emmaus, v. 10, n. 3, p. 197–203, Summer 2002.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados neste trabalho permitem concluir que, para uma avaliação segura do estágio de humificação dos resíduos, é necessário avaliar vários atributos conjuntamente, sobretudo aqueles ligados à matriz orgânica.

Outra constatação importante do estudo é que, para uma ampla variedade de resíduos, é difícil definir um único protocolo analítico, que garanta uma boa recuperação dos elementos químicos que, normalmente, são avaliados em caracterizações de resíduos orgânicos com finalidades agrícolas e ambientais. Entretanto, nesse caso, deve-se priorizar, sempre que possível, a utilização de um método que seja seguro aos operadores e ambientalmente adequado, ou seja, que não apresente desprendimento de gases tóxicos e nem corrosivos. Outros fatores importantes, do mesmo modo, devem ser levados em conta na escolha do método de digestão, tais como: praticidade e economia, principalmente se se tratam de análises de rotina no laboratório. Assim, o método de digestão nítrico-perclórica pode ser uma boa opção, pois, como avaliado neste estudo, garante uma boa recuperação da maioria dos elementos químicos, permite a preparação de maior número de amostras e exige uma estrutura relativamente simples. No entanto, alguns cuidados com esse método devem ser tomados para se evitar acidentes e isso implica em realizar sempre uma pré-digestão a frio com ácido nítrico, para evitar problemas de explosão, pelo fato de o ácido perclórico ser muito instável quando em contato com matrizes com elevados teores de carbono, como é o caso dos resíduos orgânicos analisados.

Como sugestão para estudos futuros, em outra etapa, poderia ser realizada a comparação entre metodologias para a determinação de metais pesados ou elementos-traço, para se avaliar com segurança a carga de poluentes

nos resíduos, a fim de direcionar sua aplicação com segurança e evitar qualquer tipo de contaminação ambiental. Além disso, sugere-se também avaliar a marcha de liberação de nutrientes, por meio da incubação dos resíduos em condições controladas, para que se possa determinar seu potencial de suprimento de nutrientes por ocasião de sua aplicação como adubo orgânico, bem como determinar os índices de conversão da forma orgânica para a mineral com maior precisão. Isso porque esses índices são disponibilizados em tabelas e são fixos para diversos resíduos orgânicos, o que não é correto, dado que são feitas generalizações grosseiras das taxas de mineralização de resíduos que, notadamente, apresentam composição química, relação C/N, teor de lignina, grau de humificação e estabilidade química diferenciados.