



DAVI LOPES DO CARMO

**QUANTIFICAÇÃO E FATOR DE CONVERSÃO
DE CARBONO EM MATÉRIA ORGÂNICA
PARA RESÍDUOS ORGÂNICOS**

LAVRAS – MG

2011

DAVI LOPES DO CARMO

**QUANTIFICAÇÃO E FATOR DE CONVERSÃO DE CARBONO EM
MATÉRIA ORGÂNICA PARA RESÍDUOS ORGÂNICOS**

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

Orientador

Dr. Carlos Alberto Silva

LAVRAS – MG

2011

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

Carmo, Davi Lopes do.

Quantificação e fator de conversão de carbono em matéria orgânica para resíduos orgânicos / Davi Lopes do Carmo. – Lavras: UFLA, 2011.

49 p.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Carlos Alberto Silva.

Bibliografia.

1. Análise de carbono. 2. Resíduos orgânicos. 3. Walkley-Black.
4. N em resíduos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.417

DAVI LOPES DO CARMO

**QUANTIFICAÇÃO E FATOR DE CONVERSÃO DE CARBONO EM
MATÉRIA ORGÂNICA PARA RESÍDUOS ORGÂNICOS**

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

APROVADA em 02 de agosto de 2011.

Dr. Elifas Nunes Alcântara EPAMIG

Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto UFLA

Dr. Carlos Alberto Silva
Orientador

LAVRAS – MG

2011

AGRADECIMENTOS

À **DEUS**, por permitir mais esta conquista.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de ingresso neste curso.

A professora Dr^a. Dulcimara Carvalho Nannetti, pelo apoio e incentivo, que tanto contribuíram para o meu crescimento profissional e humano.

Ao meu orientador Carlos Alberto Silva, pela amizade, oportunidade concedida, confiança e ensinamentos valiosos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao pesquisador Dr. Joaquim Gonçalves de Pádua, pela orientação, apoio e incentivo, meus sinceros agradecimentos.

Ao amigo e conselheiro Sérgio Luis Santana de Almeida, pelas orientações, apoio e incentivo. Muito obrigado.

Aos Professores do Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Moacir, Faquim, Fatima, Yuri, Janice, por contribuírem para a minha formação profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo Furtini Neto, ao Dr. Elifas Nunes de Alcântara e ao Dr. Paulo Tácito Gontijo Guimarães pela participação na banca examinadora e sugestões valiosas.

Ao Dr. Francisco Dias Nogueira, pelos conselhos, apoio e amizade.

Aos alunos do Departamento de Ciência do Solo, em especial, ao Danilo, Julian, Kaio, Marla, Franciane, Maykom, Alisson, Douglas José, Tiago e à equipe do LEMOS, Daniela, Satoshi, Gabriela, Laís, Andressa, Hilton, Ana Cláudia e Clério, pela ajuda em todos os momentos solicitados.

A secretária do PPGCS, Dirce, pela gentileza com que recebe e atende os alunos.

Aos colegas de república Leonardo Vas Pereira e Mariana Maseo Saldanha, que me acolheram assim que cheguei em Lavras e aos que convivi posteriormente: Fábio, Marcelle, Kaio e Cristiano.

A todos os familiares e amigos, que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e que dividem comigo esta conquista.

Aos meus pais João e Ondina e aos meus irmãos Ezequiel e Sara que, apesar da distância, foram importantes para mais essa conquista.

São tantos agradecimentos, que se tornam impossíveis a citação de todos.

A todos que, no decorrer do curso, contribuíram de alguma forma, para a realização deste trabalho (funcionários, alunos e professores), cujos nomes não citei, agradeço por toda a ajuda.

*A todos aqueles que em qualquer momento
se coloraram disponíveis, para que hoje,
juntos e felizes, pudéssemos participar
de novas conquistas, nossa gratidão.
A nossa amizade àqueles que nos quiseram bem.
O nosso perdão àqueles que por motivo alheio
a nossa vontade, não nos compreenderam.
As nossas desculpas, se houve momentos que
não nos fora possível mudar.
A nossa compreensão pela coragem que tivemos
para mudar aqueles que pudemos.
Nossos agradecimentos àqueles que confiaram
na honestidade do nosso trabalho.
Tentamos fazer o melhor.
Obrigada!*

(Madre Tereza de Calcutá)

RESUMO

A determinação de carbono é essencial na caracterização de resíduos orgânicos, na determinação de relação C/N em processo de compostagem, em inventários de sequestro de carbono, dentre outras aplicações. Diversos métodos têm sido utilizados para a determinação dos teores de carbono e de matéria orgânica, entretanto, há uma carência de informações consistentes quanto à definição e recomendação do método mais adequado para a obtenção de resultados confiáveis, principalmente para a análise de materiais com elevados teores de matéria orgânica e que apresentam diferentes graus de humificação. As metodologias utilizadas na determinação de carbono na maioria dos laboratórios Brasileiros são provenientes de adaptações de métodos estabelecidos para solos, ou seja, não há uma padronização quanto às metodologias empregadas, sendo escassas informações sobre qual o melhor método para a determinação de carbono em resíduos orgânicos. Neste sentido, este trabalho visou à determinação de carbono orgânico, carbono total e matéria orgânica, utilizando-se diferentes métodos, em relação a um método padrão (combustão seca). Foram utilizadas 42 amostras de resíduos orgânicos de diversas origens, as quais foram coletadas nos estados de Minas Gerais e em São Paulo, no sentido de abranger materiais com diferentes graus de humificação e com grande variação nos teores de matéria orgânica. O preparo e as análises dos resíduos foram realizados no Departamento de Ciência do solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA. Os teores de matéria orgânica e de carbono orgânico determinado pelos métodos da mufla e de Yeomans e Bremner, respectivamente, apresentaram elevados coeficientes de determinação quando correlacionados com os teores de carbono total determinados pelo método da combustão seca. Os resíduos orgânicos apresentaram relação C/N bastante variável, e as relações C/N dos resíduos vegetais foram maiores do que as de esterco, compostos e lodos de esgoto. A relação C/N não se caracteriza como preditora da suscetibilidade dos materiais orgânicos à decomposição, tendo em vista que os esterco de galinha e o de codorna, ricos em nitrogênio e não humificados, apresentaram relações C/N abaixo de 10/1, próximas de valores obtidos para materiais mais estabilizados quimicamente.

Palavras-chave: Análise de carbono. Resíduos orgânicos. Walkley-Black. N em resíduos.

ABSTRACT

The carbon determination is essential for the characterization of organic residues and to calculate the Carbon Nitrogen (C/N) ratio during the composting process, in carbon inventories, among other applications. Several methods have been used to determine the levels of carbon and organic matter. However, there is a lack of consistent information regarding the definition and recommendation of most appropriate method for obtaining reliable results, especially for the analysis of materials with high levels organic matter and degree of humification. In most Brazilian laboratories, the methodologies used to determine carbon in residues are adaptations of established methods for soils analysis, i.e., there is no standardization of the methodologies employed, with scarce information on the best method for the determination of carbon in organic residues. Thus, this work aimed at determining organic carbon, total carbon and organic matter in organic residues, using different methods, compared to a standard method (dry combustion) employed with the same purpose. We used 42 samples of organic residues from various sources, which were collected in the states of Minas Gerais and São Paulo, in order to sample materials with different degrees of humification and with great variation in organic matter levels. The preparation and residue analysis were performed at the Department of Soil Science, Federal University of Lavras - UFLA. The organic matter content and organic carbon determined in a muffle furnace and by Yeomans e Bremner method, respectively, showed high coefficients of determination when correlated with levels of total carbon determined by the dry combustion method. The C/N ratio varied considerably, with the leaf material showing higher C/N ratios than manures, compost and sewage sludge. The C/N ratio cannot be considered a good predictor of susceptibility to decomposition of organic material as the manures of chicken and quail, rich in nitrogen and non-humified presented C/N ratios less than 10/1, values close to those obtained for materials chemically more stable.

Keywords: Carbon analysis. Organic residues. Walkley-Black. N in residues.

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 Relação entre os teores de carbono orgânico (CO) e de matéria orgânica (MO), obtida, respectivamente, pelos métodos de Yeomans e Bremner (YB) e da mufla, para as 42 amostras de resíduos orgânicos **: significativo a $p < 0,01$ 37
- Gráfico 2 Relação entre os teores de carbono total (CT) e de matéria orgânica (MO), obtidos, respectivamente, pelos métodos da combustão seca e da mufla, para as 42 amostras de resíduos orgânicos. **: significativo a $p < 0,01$ 38
- Gráfico 3 Relação entre os teores de carbono orgânico (CO) e de carbono total (CT), obtidos, respectivamente, pelos métodos de Yeomans e Bremner (YB) e da combustão seca, para as 42 amostras de resíduos orgânicos. **: significativo a $p < 0,01$ 39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Amostras de resíduos orgânicos de diferentes origens utilizadas nas marchas de quantificação dos teores de c e mo27
Tabela 2	Teores de matéria orgânica (MO), carbono total (CT) e carbono orgânico (CO), respectivamente, pelos métodos da mufla, da combustão seca e de yeomans e bremner (YB) e fatores de um método em outro, para amostras de resíduos orgânicos 33
Tabela 3	Teor de nitrogênio (%) e relação c/n em diversas amostras de resíduos orgânicos41

LISTA DE ABREVIATURAS

C	Carbono
MO	Matéria orgânica
CT	Carbono total
CO	Carbono orgânico
YB	Yeomans e bremner
TOC	Carbono orgânico total
OXC	Carbono orgânico oxidável
C/N	Relação de carbono e nitrogênio
N	Nitrogênio

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1	13
1	INTRODUÇÃO GERAL	13
	REFERÊNCIAS	19
	CAPÍTULO 2 Quantificação e fator de conversão de carbono em matéria orgânica para resíduos orgânicos	21
1	INTRODUÇÃO	23
2	MATERIAL E MÉTODOS	26
2.1	Método de Yeomans e Bremner (YB)	28
2.2	Método da mufla	28
2.3	Método da combustão seca (elementar)	29
2.4	Determinação de substâncias húmicas, índice de humificação e carbono residual	30
2.5	Determinação do nitrogênio total	30
2.6	Análise estatística	31
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	44
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Por ser uma alternativa adequada para melhorar as condições de fertilidade do solo, produzir energia e suprir a crescente demanda por adubos orgânicos, condicionadores e substratos para crescimento de plantas, a utilização de resíduos orgânicos na agricultura tem sido crescente no Brasil e no mundo. Além de ser uma alternativa econômica, é ambientalmente benéfica, retornando parte da matéria orgânica e de nutrientes ao solo, evitando, ao mesmo tempo, o seu descarte em matrizes importantes para o homem e para os sistemas de produção, como a água, o ar e as plantas.

Entre os resíduos orgânicos disponíveis, no setor pecuário, são elevadas as quantidades de camas de frango, de suíno, esterco (galinha, codorna, equíno, suíno, bovino, etc) que poderiam ser aplicadas nas lavouras. As cidades geram lodo de esgoto, lixo urbano, subprodutos de indústrias, entre outros. Nas lavouras, destacam-se os resíduos provenientes do beneficiamento de produtos de origem vegetal como, por exemplo, a casca de café e de arroz, além de fibra de coco, serragem, casca de pinus, entre outros. Todos esses materiais, com suas vantagens e desvantagens, podem ser utilizados para confecção de substratos, compostos, fertilizantes organo-minerais, em sistemas de produção orgânica de alimentos, na co-geração de energia, etc. (SILVA, 2008).

Atualmente, no Brasil, nos laboratórios de rotina de análise de resíduos orgânicos, os métodos mais frequentemente utilizados para a determinação de carbono em resíduos se baseiam na oxidação com dicromato de potássio e na determinação da matéria orgânica através da mufla, sendo necessária a utilização de um fator para a conversão de carbono em matéria orgânica. Esses protocolos são provenientes de adaptações de marchas estabelecidas para análise de

carbono em solos e, além disso, não se sabe se são ou não correlacionados com um método padrão de determinação de C.

Existem vários fatores que devem ser considerados na seleção de um método para a determinação de carbono total, entre os quais estão a facilidade de uso, a saúde do operador, segurança, custo, rendimento da amostra e comparabilidade com o método de referência. Isso demonstra a necessidade de se rever os métodos convencionais utilizados para solo e as suas adaptações para a determinação de carbono em resíduos orgânicos. As variações podem ocorrer tanto nos métodos empregados, quanto na composição dos materiais, além do fator de conversão de carbono em matéria orgânica. A análise do carbono total envolve a conversão de todas as formas de carbono no resíduo orgânico para CO₂, por meio de combustão seca ou úmida, por digestão e dosagem por titulometria, volumetria, entre outros (GATTO et al., 2009).

Em diversos trabalhos, os teores de carbono determinado pelos métodos que envolvem a oxidação com dicromato de potássio são menores do que aqueles obtidos pelo método de referência (combustão a seco). No entanto, altas correlações são observadas para solos (GATTO et al., 2009; RHEINHEIMER et al., 2008; SEGNINI et al., 2008), fazendo com que o teste para análise de carbono em resíduos orgânicos com grande amplitude nos teores de carbono e com diferentes graus de humificação seja necessário.

O método de análise de carbono por combustão seca é considerado como padrão mundial de determinação de carbono, pois é pouco poluente, sendo utilizados reagentes analíticos de redução/oxidação certificados e de elevada pureza, o que elimina possíveis influências destas substâncias sobre os teores de carbono total. Além disso, alguns analisadores, como é o caso do utilizado neste estudo, permitem avaliar o teor de carbono numa gama considerável de matrizes com grande amplitude de variação dos teores de carbono, utilizando-se pequenas quantidades de amostras. No Brasil, a classificação de Histossolos, que são ricos

em matéria orgânica, pressupõe a determinação dos teores de carbono pelo método da combustão seca (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA, 1999), contudo há a necessidade de obter o fator de conversão do carbono determinado por esse método com o carbono determinado pelo método Walkley-Black modificado, protocolo utilizado na classificação desses mesmos solos em levantamentos feitos no passado, para se estabelecer o grau de correspondência dos solos atualmente classificados com os levantados anteriormente (PEREIRA et al., 2006).

A determinação do carbono pelo método da combustão seca alia vantagens em relação aos demais métodos por não gerar vapores e gases tóxicos, por ser rápida (3-5 minutos/amostra), confiável e facilmente automatizada. Contudo, os custos de análise e de manutenção dos equipamentos são elevados, sendo poucos os laboratórios que dispõem desse equipamento no Brasil. Por esta razão, há necessidade de se utilizarem rotinas analíticas de baixo custo e que possam ser executadas na maioria dos laboratórios, como, por exemplo, o método da mufla.

O método de combustão seca é exato, preciso e confiável, e tornou-se o método padrão para a determinação do carbono (CHATTERJEE et al., 2009). Neste método, o teor de carbono é determinado através do desprendimento do CO_2 que é quantificado após a amostra ser submetida à digestão em temperaturas elevadas (NELSON; SOMMERS, 1996). A amostra é misturada com um catalisador e aquecida em um fluxo de oxigênio de cerca de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e todo o carbono da amostra é oxidado a CO_2 . A quantidade de CO_2 liberada é medida por espectroscopia de absorção no infravermelho e transformada em carbono total (PRIBYL, 2010).

O método de Yeomans e Bremner (1988) baseia-se na redução do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) por compostos de carbono orgânico e subsequente determinação do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ não reduzido por titulação de oxirredução com Fe^{2+} .

Métodos que utilizam o dicromato possuem limitações relacionadas a interferências, devido à oxidação ou redução de alguns constituintes da amostra, como o Cl^- , Fe^{2+} e MnO_2 e à dificuldade em assumir que todo o carbono orgânico na amostra possui valência zero (NELSON; SOMMERS, 1996). Segundo Jiménez e García (1992), o método Walkley-Black, que determina apenas o carbono oxidável não é adequado para estimar o carbono total mediante um fator de conversão, devido a uma grande variação dos fatores encontrados para diferentes grupos de resíduos sólidos urbanos com diferentes graus de decomposição. Existe ainda uma preocupação quanto à poluição ambiental referente ao descarte de resíduos contendo cromo no seu estado tóxico, como também em relação aos procedimentos de segurança, como o uso de equipamento de proteção individual (EPI), combinados com uso de ácido sulfúrico. Por isso, o uso de métodos de determinação de carbono por combustão seca em aparelhos automatizados tem sido motivados (KERVEN; MENZIES; GEYER, 2000).

O método da mufla consiste na determinação gravimétrica do CO_2 de uma amostra de resíduo submetida à alta temperatura por certo intervalo de tempo, levando-se em consideração a diferença de peso inicial e final de massa na determinação da matéria orgânica (SUGUIO, 1973). Alguns procedimentos sob aquecimento devem levar em conta a ocorrência de carbonatos na amostra, o que demanda correção nas estimativas sobre as perdas de massa, tendo em vista a sua decomposição, com liberação de CO_2 (LEONG; TANNER, 1999). Os diferentes tipos de resíduos orgânicos podem conter em sua composição a presença de terra, carbonatos e outros compostos, o que pode ser um complicador para o método da mufla, que se baseia no princípio da perda de massa pelo consumo exclusivo de compostos orgânicos na etapa de combustão. Segundo Rodella e Alcarde (1994), a temperatura de 550°C é suficientemente elevada para afetar diferentes compostos eventualmente presentes nas amostras,

tais como: fosfatos mono e diamônico, sulfato de amônio, gesso e calcário; a perda de massa resultante da decomposição desses produtos é contabilizada juntamente com a dos compostos orgânicos, resultando em um teor de matéria orgânica superior ao real.

A maioria dos resíduos orgânicos produzidos no Brasil é diferente do produzido nos países da Europa, os quais tiveram seus teores de carbono e de matéria orgânica analisados por Jiménez e García (1992) e Navarro et al. (1993). Isso ocorre em função do clima, tratamento, processamento industrial, tipo de produção agropecuária e diferenças no pós-processamento de resíduos, o que justifica testar diferentes métodos de análise de C para os resíduos orgânicos produzidos no Brasil. Assim, foram realizadas coletas de uma grande variedade de resíduos provenientes de diversas origens, que pudessem ser representativos dos resíduos produzidos no Brasil, compreendendo desde resíduos de origem vegetal, animal, industrial, de compostos com diferentes graus de humificação, até lodo proveniente de estação de tratamento de esgoto (ETE).

A partir dessa perspectiva, este estudo baseou-se nos trabalhos de mesma finalidade realizados na Espanha, os quais englobaram uma diversidade de resíduos orgânicos, com a utilização dos métodos (combustão seca-elementar, Mufla e Walkley e Black (1934)), por Jiménez e García (1992) e Navarro et al. (1993). Esses autores sugerem equações para a conversão de C em MO de um método para outro. No entanto, o método “clássico” Walkley e Black (1934), por eles utilizados, atualmente não é muito adotado, pois existem métodos baseados no mesmo princípio, mas que foram modificados e apresentam vantagens, como o de Yeomans e Bremner (1988), que inclui o bloco de digestão, com o objetivo de uniformizar a temperatura durante o processo de digestão, além de aumentar o rendimento das análises, utilizando menor massa de amostra e de dicromato no processo de análise. Esses autores justificam que

o aquecimento na digestão a 170°, por 30 minutos, é suficiente para a completa oxidação do carbono oxidável.

Diante dessas considerações, este estudo teve por objetivo comparar os teores de carbono por diferentes métodos e os teores de matéria orgânica pelo método da mufla, além de estabelecer fatores de conversão de um método para outro em amostras de resíduos orgânicos de diversas origens. Análises de regressão e de correlação e equações matemáticas foram utilizadas de modo a permitir a determinação de carbono por meio do método da mufla, com a aplicação dos fatores ou equações encontrados na conversão do C a matéria orgânica ou vice-versa.

REFERÊNCIAS

CHATTERJEE, A. et al. Evaluation of different soil carbon determination methods. **Critical Reviews in Plant Science**, Cleveland, v. 28, n. 1, p. 164-178, Jan. 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA Produção da Informação, 1999. 412 p.

GATTO, A. et al. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 33, n. 3, p. 735-740, maio/jun. 2009.

JIMÉNEZ, E. I.; GARCIA, V. P. Relationships between organic carbon and total organic matter in municipal solid wastes and city refuse composts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 41, n. 3, p. 265-272, 1992.

KERVEN, G. L.; MENZIES, N. W.; GEYER, M. D. Soil carbon determination by high temperature combustion: a comparison with dichromate oxidation procedures and the influence of charcoal and carbonate carbon on the measured value. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 11/14, p. 1935-1939, 2000.

LEONG, L. S.; TANNER, P. A. Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 38, n. 10, p. 875-879, Oct. 1999.

NAVARRO, A. F. et al. Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 44, n. 3, p. 203-207, 1993.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 3, chemical methods**. Madison: Soil Science of America and American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.

PEREIRA, M. G. et al. Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 63, n. 2, p. 187-193, 2006.

PRIBYL, D. W. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. **Geoderma**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 75-83, Jan. 2010.

RHEINHEIMER, D. S. et al. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 435-440, jan./fev. 2008.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 51, n. 3, p. 556-562, 1994.

SEGNINI, A. et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 94-97, jan./fev. 2008.

SILVA, C. A. Uso de resíduos orgânicos na agricultura. In: SANTOS, G. A. et al. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 597-624.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: E. Blücher, 1973. 317 p.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v. 37, n. 1, p. 29-38, 1934.

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, Dec. 1988.

CAPÍTULO 2

Quantificação e fator de conversão de carbono em matéria orgânica para resíduos orgânicos

RESUMO

Na determinação dos teores de carbono (C) em resíduos orgânicos, são utilizadas variações de marchas empregadas para solos, daí a necessidade de se avaliar com precisão um fator de conversão de carbono total (CT) a matéria orgânica (MO), tendo como referência o método da combustão seca. O objetivo deste estudo foi avaliar os métodos de determinação de MO e de C em amostras de resíduos orgânico distintos, de modo a que seja determinado um fator de conversão de resultados de um método para outro. Foram avaliados os teores de C e de MO em 42 amostras de compostos, esterco, resíduos vegetais, lodos de esgoto e camas de frango e de suíno, cujas coletas foram realizadas em 2010, em municípios do Sul de Minas Gerais e em Jundiaí-SP. Os resíduos foram analisados no Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (LEMOS) do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras – UFLA. As amostras foram secas em estufa a 65 °C, por 48 horas, maceradas e passadas em peneiras com malha de 0,250 mm de abertura e, em seguida, analisadas. Os métodos da mufla e de Yeomans e Bremner (YB) são eficazes em determinar, respectivamente, os teores de MO e de carbono orgânico (CO) em resíduos orgânicos distintos. Para converter os teores de MO e CO a CT em resíduos orgânicos podem se utilizadas as seguintes equações: $CT = 0,463MO - 0,550$ e $CO = 0,900 CT - 1,010$, respectivamente. Utilizada de modo isolado, a relação C/N não se caracteriza como preditora da suscetibilidade dos materiais orgânicos à decomposição, tendo em vista que os esterco de galinha e o de codorna, esterco sabidamente ricos em nitrogênio e não humificados apresentaram relações C/N abaixo de 10/1, próximas, de valores obtidos para amostras de lodo e de outros compostos, materiais, em geral, mais estabilizados quimicamente e com baixa suscetibilidade à decomposição.

Palavras-chave: Analisador de carbono. Combustão seca. Walkley-Black modificado. Esterco. Resíduos culturais. Compostos. Lodo de esgoto. Materiais humificados.

ABSTRACT

The methodologies used to determine the carbon (C) content and organic matter (OM) in organic residues are variations of analytical protocols employed with the same purpose for soils. Thus, a methodological review becomes necessary in order to obtain a safer method for the determination of C in organic materials as well as a conversion factor of C to OM in these same residues. The aim of this study was to evaluate the methods of OM and C determination in samples of organic residues from different origins, while also obtaining a conversion factor of results from one method to another. In 2010, it was collected samples of 42 composts, crop residues, manures, sewage sludge, coffee husky, and sawdust among others in municipalities of the Southern region of the Minas Gerais State and in Jundiaí-SP. The residues were analyzed in the Soil Organic Matter Study Laboratory (LEMOS) at the Department of Soil Science, Federal University of Lavras - UFLA. The samples were dried at 65 °C for 48 hours, crushed and passed on sieves with a 0,250 mm opening and then analyzed. The muffle and Yeomans e Bremner (YB) methods are effective in determining, respectively, the levels of OC and in OM and organic wastes from diverse origins. To convert the MO and CO contents to CT in organic wastes, it can be used the following equations: $CT = 0.463 OM - 0.550$ and $0.900 CO = CT - 1.010$, respectively. When used as a unique factor, the C/N ratio is not characterized as a good predictor of susceptibility to decomposition of organic materials, since chicken and quail manures, known as materials non-humified and rich in nitrogen presented C/N ratios less than 10/1, close to values obtained for samples of sewage sludge and other composite materials chemically more stable and with low susceptibility to decay.

Keywords: Carbon analyzer. Dry combustion. Walkley-Black modified. Manure. Crop residues. Composts. Sewage sludge. Humified materials.

1 INTRODUÇÃO

O teor de carbono é útil para avaliar o grau de humificação dos resíduos, uma vez que, com o aumento do tempo de compostagem, ocorre uma diminuição do teor de MO do composto (DIAS et al., 2010). Também permite determinar a relação C/N, que é um dos fatores reguladores do processo de compostagem (JIMÉNEZ; GARCÍA, 1989). A determinação do C em resíduos orgânicos subsidia estudos que quantificam gases-estufa em plantas de compostagem, além de ser preditora do grau e da velocidade de decomposição dos resíduos compostados (SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 2010). Em função das mudanças climáticas e do aquecimento global, a determinação de C em resíduos orgânicos é o foco de atenção de convenções, acordos internacionais, mercados e processos de inventário de C em diferentes cadeias produtivas, sendo essa mais uma demanda para a utilização de métodos eficazes de determinação de C em diferentes matrizes orgânicas.

A análise do teor de C envolve a conversão a CO_2 de todas as substâncias orgânicas presentes no resíduo, por meio de combustão seca ou úmida, por digestão, oxidação e dosagem do agente oxidante remanescente, por titulometria, volumetria, entre outros procedimentos analíticos (GATTO et al., 2009). Ao se avaliar o teor de C, as variações nos resultados podem ocorrer tanto em razão dos métodos empregados, quanto em relação à composição dos materiais. Além disso, para compostos, há diferenças nos fatores de conversão dos teores de C em MO (JIMÉNEZ; GARCÍA, 1992). Os métodos automatizados demandam menor quantidade de amostra, empregam reagentes analíticos certificados e de elevada pureza, possuem padrões de C certificados e, por isso, são utilizados como referência (SOON; ABBOUD, 1991). No entanto, possuem custo elevado de análise e de manutenção dos equipamentos, daí a necessidade de se utilizar rotinas analíticas que sejam de baixo custo na

execução e que possam ser executadas na maioria dos laboratórios, sendo exemplos desses protocolos o método da mufla e de Walkley-Black modificado.

O método de Yeomans e Bremner (1988) é uma variação do método de Walkley-Black e se baseia na redução do dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) por compostos de carbono orgânico e na subsequente determinação do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ remanescente por titulação de oxirredução com Fe^{2+} (CANTARELLA; QUAGGIO; RAIJ, 2001). Esse método é o mais empregado em laboratórios que analisam C em solos, devido à simplicidade e baixo custo. Porém apresenta problemas analíticos e ambientais, em razão da utilização do cromo (SEGNINI et al., 2008). O método da mufla consiste na determinação gravimétrica do CO_2 evoluído e, por conseguinte, na perda de massa de resíduo submetida à alta temperatura por certo intervalo de tempo; na determinação da MO, considera-se, assim, a diferença de peso inicial (amostras secas a 105 °C) e de peso computado após a incineração da amostra a 550-600°C (SUGUIO, 1973).

Para resíduos orgânicos, o emprego do método da mufla permite estimar o teor de C total de resíduos compostados, bastando para isso que se utilize o fator de 1,8 para conversão de MO em C total, conforme sugerem Jiménez e García (1992). Para amostras de solo, Pribyl (2010) sugere um fator de 1,9, afirmando ser esse valor mais preciso que o fator “van Bemmelen” de 1,724, comumente utilizado para estimar o teor de carbono em solos, a partir da MO. Essas variações nos fatores de conversão em literatura sinalizam para a necessidade de se conceber um fator confiável para conversão de C a MO em resíduos orgânicos com diferentes graus de humificação.

O termo resíduos orgânicos abrange desde materiais compostados até materiais mais lábeis ou não decompostos, sendo exemplos os restos de culturas, resíduos vegetais, esterco, lodo de esgoto, compostos e os subprodutos industriais e agroindustriais. Esses materiais apresentam grande amplitude de variação nos teores de C, com valores na faixa de 6,9 a 54,7% (JIMÉNEZ et al.,

1992; RODELLA; ALCARDE, 1994; UNSAL; OK, 2001), enquanto os teores de nitrogênio encontram-se na faixa de 0,6 a 5,3% (MELO; SILVA; DIAS, 2008; PASCUAL et al., 1997; UNSAL; OK, 2001). Essas variações podem ser justificadas em razão de serem resíduos provenientes de diversas origens e de processos variados. Diversos trabalhos (CASTÍLHOS et al., 2008; MELO; SILVA; DIAS, 2008; RODELLA; ALCARDE, 1994) evidenciam ser possível a determinação dos teores de C em resíduos orgânicos em razão de adaptações de metodologias empregadas na análise de solos. No entanto, na literatura relativa à determinação de C em resíduos orgânicos diversificados, não há métodos oficiais, tampouco fatores de conversão ou equações matemáticas. A abordagem verificada é a de determinação dos teores de C e de fatores de conversão de um método analítico para outro de resíduos orgânicos, com grande variação na origem, grau de humificação e decomposição, entre outros, uma vez que esses fatores podem influenciar a eficiência analítica dos protocolos testados.

Este estudo teve por objetivo avaliar métodos de determinação dos teores de MO e de C em amostras de 42 resíduos orgânicos, tendo como foco central a determinação de fatores de conversão desses atributos de um método para outro. Além disso, buscou-se avaliar a possibilidade de o método da mufla ser utilizado em rotina de laboratórios para a análise de MO em resíduos orgânicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de resíduos orgânicos são provenientes de municípios do Sul de Minas Gerais e de Jundiaí-SP. Os procedimentos de preparo e de análise dos resíduos foram realizados no Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (LEMOS) do Departamento de Ciência do solo da Universidade Federal de Lavras - UFLA, de julho de 2010 a abril de 2011.

Para a determinação de C, foram utilizadas 42 amostras de resíduos (Tabela 1), visando cobrir uma ampla faixa de variação de teores de C nesses materiais. Após a etapa de coleta, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos e, posteriormente, foram maceradas, passadas em peneiras com malha 0,250 mm de abertura e secas em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C, por 48 horas. A seguir, foram identificadas e armazenadas em dessecador, até o uso dos protocolos de determinação dos teores de MO e de C nos resíduos. As marchas analíticas utilizadas para determinação dos teores de MO e de C nos resíduos são as descritas a seguir.

Tabela 1 Amostras de resíduos orgânicos de diferentes origens utilizadas nas marchas de quantificação dos teores de C e MO

Amostra	Resíduo	Amostra	Resíduo
1	Cama de frango (a)	22	Composto (d)
2	Cama de frango (b)	23	Composto (e)
3	Composto (a)	24	Esterco de galinha (a)
4	Esterco: Galinha+Codorna	25	Substrato comercial
5	Esterco de cavalo	26	Composto (f)
6	Esterco seco (a)	27	Composto (g)
7	Esterco seco (b)	28	Lodo de esgoto (a)
8	Casca de pinus (a)	29	Cama de frango (c)
9	Cama de suíno (a)	30	Lodo de esgoto (b)
10	Casca de café+Esterco Suíno	31	Pergaminho de café
11	Casca de coco	32	Casca de café (lavador)
12	Composto (b)	33	Esterco de codorna (b)
13	Esterco de suíno	34	Casca de pinus (b)
14	Esterco de codorna (a)	35	Cama de frango (d)
15	Esterco úmido	36	Casca de café em coco
16	Serragem	37	Esterco de galinha (b)
17	Composto (c)	38	Fibra de coco
18	Esterco de aves	39	Turfa
19	Cama de suíno (b)	40	Lodo de esgoto (c)
20	Lodo de biodigestor	41	Casca de café
21	Esterco bovino	42	Lodo de esgoto compostado

2.1 Método de Yeomans e Bremner (YB)

Para a execução da marcha analítica de Yeomans e Bremner (1988), foram realizadas as seguintes adaptações: foi pesado 0,1 g de cada resíduo orgânico. Em seguida foram adicionados 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,167 mol L⁻¹ e 10 mL de H_2SO_4 concentrado, que foram acondicionados em tubos de digestão. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em bloco digestor, à temperatura de 170 °C, por 30 minutos, e, após essa etapa e depois de serem resfriadas, foram transferidas para *erlenmeyers*, onde foram adicionados 5 mL de H_3PO_4 , visando facilitar a visualização do ponto de viragem da titulação. Em seguida, foram adicionadas três gotas do indicador difenilamina 1%, sendo as amostras tituladas com sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol L⁻¹. Os teores de carbono orgânico (CO) foram determinados utilizando-se os fundamentos e equação matemática descritos em Cantarella, Quaggio e Rajj (2001).

2.2 Método da mufla

A determinação do teor de matéria orgânica pelo método da mufla foi realizada pela metodologia estabelecida por Goldin (1987), com as seguintes adaptações: incineração das amostras, após prévia secagem em estufa a 105 °C, por um período de 24 horas, visando eliminar toda água presente nos resíduos, como a higroscópica, capilar ou de cristalização (RODELLA; ALCARDE, 1994). Após esse período, os cadinhos de cerâmica com as amostras foram acondicionados em forno do tipo mufla e incinerados a uma temperatura de 550°C, por 3 horas. Posteriormente, o conjunto (cadinho+resíduos) foi acondicionado em dessecador e, em seguida, pesado.

O teor de matéria orgânica foi determinado em razão da perda de massa do resíduo incinerado, considerando-se o material perdido pela queima no intervalo de variação da temperatura de 105 °C a 550 °C, conforme a fórmula:

$$\text{MO (\%)} = (P - (T - C) \times 100) / P$$

Onde, P – Peso da amostra (g) depois de aquecida a 105 °C; C – Tara do cadinho (g); T – pesos da cinza + cadinho (g).

2.3 Método da combustão seca (elementar)

A análise do carbono total dos resíduos foi realizada por combustão seca em analisador marca Elementar, modelo Vario TOC pertencente ao LEMOS-DCS/UFLA, sendo as pesagens das amostras (2 a 5 mg) de cada resíduo realizadas em balança analítica da marca METTLER TOLEDO do nível “Classic”, com precisão de pesagem de 0,00001g. Os resíduos orgânicos utilizados foram macerados em almofariz e peneirados (malha de 0,250 mm); em seguida, foram secados em estufa a 65 °C, durante 48 horas, para retirar a umidade, antes da pesagem e análise no analisador TOC.

As amostras foram acondicionadas e seladas em cápsulas de estanho, sendo incineradas à temperatura aproximada de 950 °C, por 5 minutos, em um tubo de quartzo de combustão, sendo utilizado o gás O₂, com 99,9998% de pureza. Após a combustão, toda a matéria orgânica é convertida em CO₂ e um sensor infravermelho detecta a quantidade de dióxido de carbono (CO₂) gerado pela combustão, relacionando-a automaticamente com a quantidade de carbono elementar existente na amostra, através de estequiometria. Na confecção de curva padrão de C para o analisador automático, foram utilizadas amostras pura

para análise de PHP (*Potassium hydrogen phthalate*, 47,05% de C) e de sucrose (42,1% de C).

2.4 Determinação de substâncias húmicas, índice de humificação e carbono residual

Para a quantificação dos teores de C-substâncias húmicas nos resíduos, foi utilizado o método de extração e fracionamento quantitativo descrito por Benites, Mádari e Machado (2003), que se baseia na solubilidade diferenciada das substâncias húmicas em meios alcalino e ácido. Após o fracionamento determinou-se os teores de C nas frações (ácido húmico e ácido fúlvico) e C-residual, de acordo com Yeomans e Bremner (1988). O índice de humificação foi calculado de acordo com Jouraiphy et al. (2005), que corresponde à percentagem de C da fração ácido húmico (C-FAH) em relação ao carbono total.

2.5 Determinação do nitrogênio total

A determinação do nitrogênio total foi realizada tendo como base o procedimento analítico por destilação (método *Kjeldhal*) descrito por Bremner (1996) e Cantarella e Trivelin (2001). Em detalhes, com base nas referências citadas anteriormente, com algumas modificações. Foi transferido para o tubo de digestão 0,1 g de cada resíduo orgânico e, em seguida, adicionou-se em cada tubo 0,3 g de CuSO_4 e 1,4 g de K_2SO_4 e 3,0 mL de H_2SO_4 concentrado. Na digestão, a temperatura foi elevada gradativamente até 350 °C e aguardou-se 45 minutos. Após a digestão, os tubos foram esfriados, sendo acrescentados a cada tubo 20 mL de água destilada a cada tubo. Posteriormente, foram adicionados 10 mL do indicador (20 g de ácido bórico em 1000 mL de água destilada) em frascos de *erlenmeyer*, onde foi realizada a destilação com 10 mL de NaOH 13

N. Em seguida, realizou-se a titulação com HCl 0,07143 mol L⁻¹ e, com base nesse resultado, determinou-se o teor de nitrogênio total. Nesse cálculo, o fator de correção foi proveniente da padronização do HCl com 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e 5 gotas do indicador fenolftaleína (1%). O fator de correção foi obtido através da seguinte expressão: $F = 14/\text{volume HCl gasto para neutralizar o NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

2.6 Análise estatística

Foi utilizada a análise de correlação simples de Pearson com o objetivo de se avaliar o grau de correspondência entre aos teores de C e de MO determinados pelos métodos testados. A significância das equações de regressão testada foi feita utilizando-se o teste F ($p < 0,01$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, são apresentados os teores de MO, CT e CO, em amostras de resíduos orgânicos, determinados pelos métodos da mufla, da combustão seca e YB, respectivamente, com os seus respectivos fatores de conversão. Os teores de MO, CT e CO variaram de 18,8 a 99,4 %, 8,5 a 51,4 % e 6,1 a 45,6 %, respectivamente, refletindo a heterogeneidade das amostras analisadas e as diferenças entre os métodos analíticos. Considerando-se como referência o método da combustão seca, pela sua precisão, as amostras de resíduos orgânicos analisadas apresentaram uma ampla faixa de teores de CT, fato importante para a determinação do fator de conversão de MO a CT pelo método da combustão seca.

Observa-se que o método YB propiciou, em média geral, uma recuperação de 85,8% dos teores de CT determinados pelo método da combustão seca. Este resultado possivelmente se deve ao fato de, ao se utilizar a oxidação com dicromato de potássio, ocorrer apenas à oxidação parcial do C, dado que as frações orgânicas protegidas pela fase mineral, resíduos de carbonato e de carvão não terem sido atacados durante a digestão (CANTARELLA; TRIVELIN, 2001; SEGNINI et al., 2008). Resultados semelhantes foram obtidos por (GATTO et al., 2009; RHEINHEIMER et al., 2008; SEGNINI et al., 2008) em solos, utilizando-se métodos que envolvem o mesmo princípio e a oxidação do CO pelo dicromato em meio ácido (PEREIRA et al., 2006).

Tabela 2 Teores de matéria orgânica (MO), carbono total (CT) e carbono orgânico (CO), respectivamente, pelos métodos da mufla, da combustão seca e de Yeomans e Bremner (YB) e fatores de um método em outro, para amostras de resíduos orgânicos

Amostra	Teores e fatores								
	MO	CT	MO/CT	CT	CO	CT/CO	MO	CO	MO/CO
1	84.3	36.7	2.3	36.7	31.9	1.1	84.3	31.9	2.6
2	78.8	31.5	2.5	31.5	27.9	1.1	78.8	27.9	2.8
3	67.6	31.9	2.1	31.9	28.1	1.1	67.6	28.1	2.4
4	54.9	27.3	2.0	27.3	24.5	1.1	54.9	24.5	2.2
5	87.7	41.4	2.1	41.3	38.7	1.1	87.7	38.7	2.3
6	79.1	32.9	2.4	32.9	30.5	1.1	79.1	30.5	2.6
7	78.8	35.6	2.2	35.6	32.9	1.1	78.8	32.9	2.4
8	98.1	46.6	2.1	46.6	39.2	1.2	98.1	39.2	2.5
9	69.9	23.9	2.9	23.9	17.0	1.4	69.9	17.0	4.1
10	91.6	44.6	2.1	44.6	35.9	1.2	91.6	35.9	2.6
11	49.4	18.2	2.7	18.2	16.1	1.1	49.4	16.1	3.1
12	58.5	25.8	2.3	25.8	23.2	1.1	58.5	23.2	2.5
13	68.3	30.5	2.2	30.5	25.7	1.2	68.3	25.7	2.7
14	69.7	28.8	2.4	28.8	25.7	1.1	69.7	25.7	2.7
15	62.4	27.7	2.3	27.7	24.5	1.1	62.4	24.5	2.5
16	99.4	48.2	2.1	48.2	45.6	1.1	99.4	45.6	2.2
17	44.1	20.0	2.2	20.0	19.4	1.0	44.1	19.4	2.3
18	61.7	28.6	2.2	28.6	22.2	1.3	61.7	22.2	2.8
19	91.1	39.0	2.3	39.0	33.3	1.2	91.1	33.3	2.7
20	66.6	32.2	2.1	32.2	30.7	1.1	66.6	30.7	2.2
21	63.7	27.9	2.3	27.9	25.6	1.1	63.7	25.6	2.5
22	36.4	18.0	2.0	18.0	13.1	1.4	36.4	13.1	2.8
23	33.8	16.6	2.0	16.6	12.6	1.3	33.8	12.6	2.7

Tabela 2, continua

24	38.6	21.2	1.8	21.2	11.7	1.8	38.6	11.7	3.3
25	48.0	19.7	2.4	19.7	17.5	1.1	48.0	17.5	2.7
26	39.8	19.9	2.0	19.9	16.2	1.2	39.8	16.2	2.5
27	67.7	27.1	2.5	27.1	27.1	1.0	67.7	27.1	2.5
28	20.9	12.9	1.6	12.9	8.5	1.5	20.9	8.5	2.5
29	81.2	31.8	2.6	31.8	31.2	1.0	81.2	31.2	2.6
30	54.1	24.7	2.2	24.7	23.5	1.0	54.1	23.5	2.3
31	97.2	45.7	2.1	45.7	41.4	1.1	97.2	41.4	2.3
32	88.7	41.5	2.1	41.5	37.9	1.1	88.7	37.9	2.3
33	72.9	33.7	2.2	33.7	29.6	1.1	72.9	29.6	2.5
34	98.8	51.4	1.9	51.4	42.1	1.2	98.8	42.1	2.3
35	75.2	32.9	2.3	32.9	27.5	1.2	75.2	27.5	2.7
36	92.2	44.1	2.1	44.1	37.5	1.2	92.2	37.5	2.5
37	64.2	27.3	2.4	27.2	20.6	1.3	64.2	20.6	3.1
38	98.0	48.3	2.0	48.2	39.5	1.2	98.0	39.5	2.5
39	18.8	8.5	2.2	8.5	6.1	1.4	18.8	6.1	3.1
40	49.2	20.7	2.4	20.7	19.4	1.1	49.2	19.4	2.5
41	91.3	43.1	2.1	43.1	36.2	1.2	91.3	36.2	2.5
42	54.7	27.4	2.0	27.4	25.4	1.1	54.7	25.4	2.2
MD			2.21±0.23			1.18±0.15			2.60±0.35

MD=média dos fatores e desvio padrão, respectivamente

Os diferentes métodos utilizados na determinação de CT em amostras de resíduos orgânicos podem exercer influência sobre os teores de C e de MO em função das características dos resíduos analisados, que podem conter substâncias inorgânicas redutoras, como os íons ferroso, sulfeto, nitrito, cloreto e demais haletos que reagem com o íon dicromato (RODELLA; ALCARDE, 1994), que é

utilizado como agente oxidante no método YB. Além disso, a precisão das análises e fontes de erro que podem ocorrer durante a realização das análises, como as diluições, ao serem processadas, e a ponto de viragem durante a titulação são outros fatores que podem causar erros e menor recuperação de C (CONCEIÇÃO et al., 1999). Em razão de o método de YB ser baseado na oxidação do carbono pelo dicromato, Nelson e Sommers (1996) relatam que as frações orgânicas mais resistentes e parte da humina não são oxidadas pelo dicromato. Assim, foi feita a análise de correlação para os resíduos orgânicos com grau elevado de humificação, visando verificar a influência do teor de C-substâncias húmicas, do índice de humificação e do C-residual na recuperação do carbono pelo método YB nas amostras (3, 12, 17, 20, 28, 30, 39, 40, 42), sendo observada a ausência de relação entre esses atributos. Este resultado indica que a resistência à oxidação pode ser atribuída à proteção de matéria orgânica por minerais (EUSTERHUES et al., 2003), mas também pode ser devido à recalcitrância química específica dos materiais orgânicos (EUSTERHUES; RUMPEL; KOGEL-KNABNER, 2005). O fato de o C-SHs abranger, neste estudo, somente o C-fração ácido húmico e C-fração ácido fúlvico, e a não medição do C-humina, podem, também, explicar as baixas correlações do C-residual com o C recuperado em função do emprego do dicromato de potássio.

Observa-se pela Tabela 2 que os fatores (2.21 e 1.18) obtidos pelas relações MO/CT, CT/CO, respectivamente, apresentaram resultados mais satisfatórios, com menores valores de desvio padrão, se comparado ao fator 2.60, que apresentou desvio de 0.35, mostrando que há uma maior variabilidade da relação MO/CO. Este resultado deveu-se, provavelmente, ao fato da oxidação do C ser mais eficiente no procedimento de combustão seca, quando comparado com o método de YB. Outro fator que se deve levar em consideração é o de que os métodos da combustão seca e da mufla correspondem aos valores de CT,

representando a soma de carbono inorgânico mais carbono orgânico, enquanto, que o método YB corresponde o carbono orgânico ou oxidável. Segundo Nelson e Sommers (1996), a oxidação do carbono pelo método estabelecido por Yeomans e Bremner (1988) não é completa, por envolver tão somente a determinação do carbono orgânico.

Em relação ao método da combustão seca, pode ser utilizado o método da mufla, com a utilização de um fator para a determinação do CT. Este método é vantajoso em relação aos outros (combustão seca e YB), pois, além de não gerar resíduos contaminados, é rápido, fácil de operar e de baixo custo, aspectos relevantes na determinação da MO em análises de rotina.

Pascual et al. (1997) encontraram um valor de fator médio de 2,05 para a relação de MO/CO, em vez do fator 1,724, que é normalmente utilizado para estimar o teor de MO em solo a partir do teor de CT, não sendo, assim, adequado o uso desse fator para resíduos orgânicos. No estudo de Melo, Silva e Dias (2008), corroborando os resultados de Pascual et al. (1997), obteve-se um fator médio de 2,06 para a relação de MO/CO, com uma variação de 1,80 e 2,36, em diversas amostras de resíduos orgânicos, com exceção do lodo de esgoto 2, o que difere dos fatores encontrados neste trabalho. Os autores relatam ainda que, no caso de resíduos de diferentes origens, torna-se difícil estabelecer um fator confiável para se estimar a MO a partir do CO, e vice-versa. No entanto, Navarro et al. (1993) sugerem as seguintes equações: $TOC=0,51(OM-1)+0,48$ e $OXC=0,51(OM-1)-3,59$, para a determinação do carbono orgânico total e carbono oxidável, respectivamente, a partir do teor de matéria orgânica (OM). Ao comparar diferentes métodos de determinação do carbono, em solos com altos teores de MO, Pereira et al. (2006) sugeriram um fator de 2,10 para a conversão de MO em CO, utilizando o método Walkley e Black (1934), modificado por Tedesco et al. (1995), que tem o mesmo princípio do método Yeomans e Bremner (1988).

As equações de regressões entre (CO e MO) e (CT e MO) apresentadas nos Gráficos 1 e 2 podem ser utilizadas na obtenção do teor de carbono orgânico e do teor carbono total em função do teor de matéria orgânica, pelo método da mufla, devido aos altos coeficientes de determinação obtidos ($R^2 = 0,92$ e $0,93$), respectivamente, significativos ao nível de 0,01% de probabilidade.

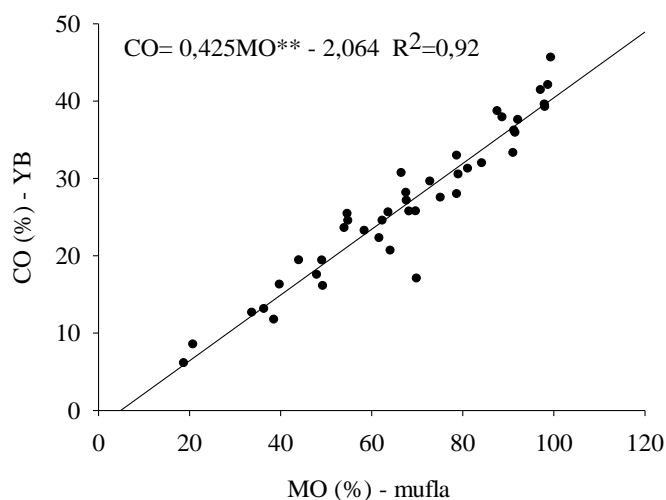


Gráfico 1 Relação entre os teores de carbono orgânico (CO) e de matéria orgânica (MO), obtida, respectivamente, pelos métodos de Yeomans e Bremner (YB) e da mufla, para as 42 amostras de resíduos orgânicos **: significativo a $p < 0,01$

O teor de MO determinado pelo método da mufla pode ser superestimado por se basear na diferença de peso, ou seja, a massa perdida à temperatura de incineração (110 a 550°C) é considerada como MO, de modo que a degradação ou desnaturação de frações minerais pode resultar em erro na determinação do CT e CO, pois as massas dessas substâncias inorgânicas são computadas como matéria orgânica (LEONG; TANNER, 1999; RODELLA; ALCARDE, 1994). Assim, para que se tenha precisão nos resultados da mufla, torna-se necessário que os resíduos orgânicos não sejam contaminados com terra

e outros condicionadores químicos (gesso, cal hidratada, superfosfato simples, entre outros), os quais, muitas vezes, são adicionados às camas e esterco de animais, visando melhorar a qualidade física, química e microbiológica, de modo que esses “contaminantes” podem influenciar os resultados analíticos obtidos.

As equações apresentadas nos Gráficos 1, 2 e 3 podem ser utilizadas em amostras de resíduos orgânicos com diversos teores de carbono, com uma opção vantajosa de levar em consideração a diferença de CT e CO.

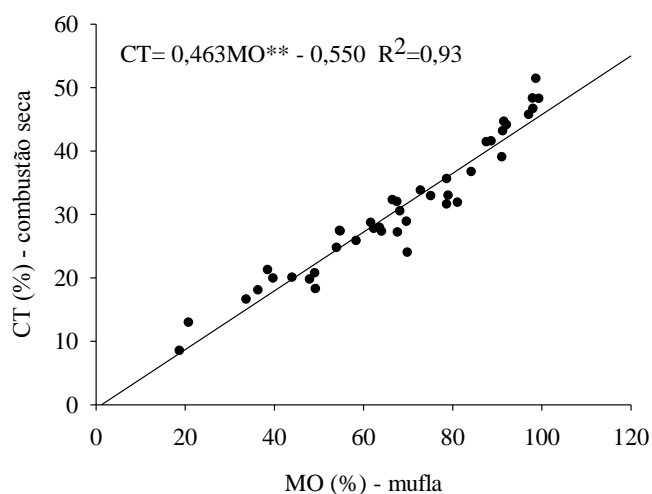


Gráfico 2 Relação entre os teores de carbono total (CT) e de matéria orgânica (MO), obtidos, respectivamente, pelos métodos da combustão seca e da mufla, para as 42 amostras de resíduos orgânicos. **: significativo a $p < 0,01$

No Gráfico 3, é apresentada a relação positiva entre os teores de C obtidos pelos métodos YB e da combustão seca, na determinação de CO e CT, respectivamente, com um alto coeficiente de determinação ($R^2=0,95$), ao nível de 0,01% de probabilidade.

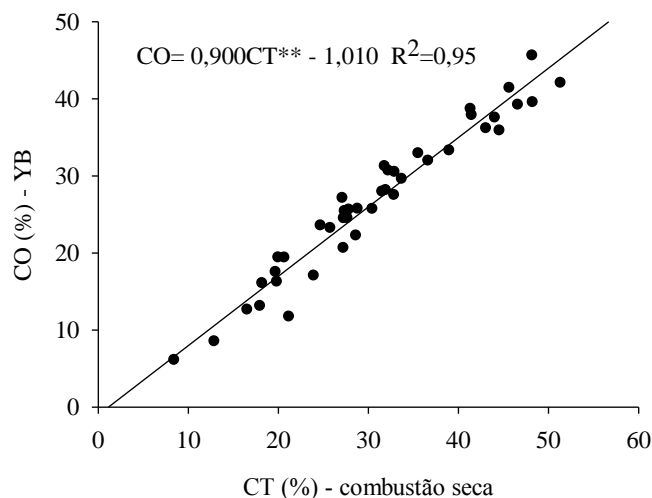


Gráfico 3 Relação entre os teores de carbono orgânico (CO) e de carbono total (CT), obtidos, respectivamente, pelos métodos de Yeomans e Bremner (YB) e da combustão seca, para as 42 amostras de resíduos orgânicos.
 **: significativo a $p < 0,01$

Em razão dos resultados obtidos, as determinações dos teores de CT e CO, podem ser obtidas pelo método da mufla, e a conversão de CT em CO e vice-versa, expressa pelas seguintes equações:

$$CT = 0,463MO - 0,550; CO = 0,425MO - 2,064; CO = 0,900CT - 1,010$$

Os resultados da análise de correlação de Pearson entre os diferentes métodos na determinação de MO, CO e CT mostraram a existência de correlações positivas e significativas ao nível de 0,01% de probabilidade. Os coeficientes foram de 0,96 para o método da mufla em função dos métodos YB e da combustão seca e de 0,97 para YB, em função do método da combustão seca. Neste sentido, verifica-se a eficiência significativa na determinação dos teores

de CT e de CO pelo método da mufla utilizando as equações apresentadas neste trabalho.

Os valores de N e de relação C/N obtidos apresentaram uma grande variação nas amostras de resíduos orgânicos com diferentes graus de humificação (Tabela 3), refletindo a heterogeneidade das amostras. A amostra 16, constituída de serragem, destacou-se com uma relação C/N de 171,5, enquanto que os resíduos vegetais (8- casca de pinus; 31- pergaminho de café; 34- casca de pinus e 38- fibra de coco) apresentaram relações C/N na faixa de 67,1 a 93,2/1 e as amostras constituídas de resíduos provenientes de sistemas de produção de animais e materiais compostados apresentaram relações C/N na faixa de 4,2 a 24,7.

Tabela 3 Teor de nitrogênio (%) e relação C/N em diversas amostras de resíduos orgânicos

Amostra	N	Rel. C/N	Amostra	N	Rel. C/N
1	5.9	6.3	22	1.6	10.9
2	3.9	8.0	23	1.5	10.8
3	1.8	17.3	24	2.3	9.2
4	3.1	8.8	25	0.9	22.8
5	1.7	24.0	26	1.9	10.4
6	4.7	7.0	27	1.5	17.7
7	2.5	14.0	28	0.9	13.8
8	0.7	70.1	29	3.3	9.8
9	2.2	11.0	30	3.4	7.3
10	2.4	18.3	31	0.6	81.2
11	1.7	10.9	32	2.5	16.8
12	2.3	11.3	33	2.6	12.8
13	3.4	9.0	34	0.6	93.2
14	6.8	4.2	35	3.1	10.6
15	2.5	11.0	36	2.1	20.9
16	0.3	171.5	37	5.3	5.2
17	1.9	10.7	38	0.7	67.1
18	4.1	7.0	39	0.5	16.8
19	3.0	12.9	40	2.3	9.1
20	3.6	9.0	41	1.7	24.7
21	2.1	13.1	42	3.4	8.0

Este resultado pode estar relacionado ao grau de humificação dos materiais analisados que, por sua vez, influencia na relação C/N, sendo este um dos atributos determinantes da suscetibilidade do resíduo à decomposição. Em geral, a relação C/N dos resíduos orgânicos determina a capacidade microbiana em decompor esses materiais e o tempo de decomposição para alcançar a estabilização (FIALHO et al., 2010). Bernal et al. (1998) observaram uma diminuição da relação C/N em diversas misturas de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem, com valores de 7,8-11,8, após a maturação. Jiménez et al. (1992) relatam que uma relação C/N menor que 12 é mais apropriada para assegurar um elevado grau de maturação, comparado com os valores comumente aceitáveis de C/N menores que 20. Goyal, Dhull e Kapoor (2005), afirmam que a relação C/N pode ser utilizada como um índice de maturação do composto, desde que combinada com outros parâmetros como o CO₂ evoluído, o carbono solúvel em água e o teor de substâncias húmicas. Nesse estudo, verificou-se uma baixa relação C/N para resíduos não estabilizados ou humificados, como é o caso dos esterco de galinha e de codorna, que apresentaram relação C/N em torno de 5/1. Por outro lado, outros resíduos humificados e aqui analisados apresentaram também baixa relação C/N, em torno de 10/1. Isso dá sustentação à afirmação feita anteriormente de que a relação C/N sozinha não deve ser utilizada como preditora da suscetibilidade dos materiais orgânicos à decomposição.

4 CONCLUSÕES

Os métodos da mufla e de YB são eficazes em determinar, respectivamente, os teores de MO e de CO em resíduos orgânicos, em função dos elevados coeficientes de determinação obtidos quando correlacionados com os teores de C determinados pelo método da combustão seca, que variaram de 8,5 a 51,4%. Para converter os teores de MO e CO a CT em resíduos orgânicos podem ser utilizadas as seguintes equações: $CT = 0,463MO - 0,550$ e $CO = 0,900CT - 1,010$, respectivamente.

Os resíduos orgânicos apresentaram relação C/N bastante variável, na faixa de 4,2/1 a 171,5/1. Os resíduos vegetais, em geral, apresentaram relações C/N mais elevadas do que os esterco, compostos e lodo de esgoto. Utilizada de modo isolado, a relação C/N não se caracteriza como preditora da suscetibilidade dos materiais orgânicos à decomposição, tendo em vista que os esterco de galinha e o de codorna, esterco sabidamente ricos em N e não humificados, apresentaram relações C/N abaixo de 10/1, próximas de valores obtidos para amostras de lodo e de outros compostos, materiais, em geral, mais estabilizados quimicamente e com baixa suscetibilidade à decomposição.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG (processo CAG - PPM-00424-09), pelo financiamento de ações de pesquisa deste estudo. Ao Dr. Fernando Carvalho Oliveira e Dr. Jonas Jacob Chiaradia (Biossola Agricultura e Ambiente Ltda.) e à Opersan Serviços Ambientais, por fornecerem a amostra de lodo de esgoto.

REFERÊNCIAS

- BENITES, V. M.; MÁDARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado e de baixo custo.** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2003. 7 p. (Comunicado Técnico, 16).
- BERNAL, M. P. et al. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 63, n. 1, p. 91-99, Jan. 1998.
- BREMNER, J. M. Nitrogen-total. In: SPARKS, D. L. et al. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 3, chemical methods.** Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 1085-1121. (Book Series, 5).
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van et al. (Ed.). **Análise química pra avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: IAC, 2001. p. 173-180.
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O. Determinação de nitrogênio total. In: RAIJ, B. van et al. (Ed.). **Análise química pra avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: IAC, 2001. p. 262-269.
- CASTILHOS, R. M. V. et al. Distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p. 2669-2675, out./dez. 2008. Número especial.
- CONCEIÇÃO, M. et al. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em organossolos.** Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 1999. 4 p. (Comunicado Técnico, 2).
- DIAS, B. O. et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 4, p. 1239-1246, Feb. 2010.
- EUSTERHUES, K. et al. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 34, n. 12, p. 1591-1600, Dec. 2003.

EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KOGEL-KNABNER, I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 36, n. 11, p. 1567-1575, Nov. 2005.

FIALHO, L. L. et al. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 6, p. 1927-1934, Mar. 2010.

GATTO, A. et al. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 33, n. 3, p. 735-740, maio/jun. 2009.

GOLDIN, A. Reassessing the use of loss-on-ignition for estimating organic matter content in noncalcareous soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 18, n. 10, p. 1111-1116, Oct. 1987.

GOYAL, S.; DHULL, S. K.; KAPOOR, K. K. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, n. 14, p. 1584-1591, July 2005.

JIMÉNEZ, E. I. et al. Determination of maturity indices for city refuse composts. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 38, n. 4, p. 331-343, Mar. 1992.

JIMÉNEZ, E. I.; GARCÍA, P. Evaluation of city refuse compost maturity: a review. **Biological Wastes**, Barking, v. 27, n. 1, p. 115-142, 1989.

_____. Relationships between organic carbon and total organic matter in municipal solid wastes and city refuse composts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 41, n. 3, p. 265-272, 1992.

JOURAIPHY, A. et al. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Birmingham, v. 56, n. 1, p. 101-108, Feb. 2005.

LEONG, L. S.; TANNER, P. A. Comparison of methods for determination of organic carbon in marine sediment. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 38, n. 10, p. 875-879, Oct. 1999.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 101-110, jan./fev. 2008.

NAVARRO, A. F. et al. Relationships between organic matter and carbon contents of organic wastes. **Bioresource Technology**, Essex, v. 44, n. 3, p. 203-207, 1993.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 3, chemical methods**. Madison: Soil Science of America and American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.

PASCUAL, J. A. et al. Characterization of urban wastes according to fertility and phytotoxicity parameters. **Waste Management & Research**, Oxford, v. 15, n. 1, p. 103-112, 1997.

PEREIRA, M. G. et al. Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 63, n. 2, p. 187-193, 2006.

PRIBYL, D. W. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. **Geoderma**, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 75-83, 2010.

RHEINHEIMER, D. S. et al. Comparação de métodos de determinação de carbono orgânico total no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 435-440, jan./fev. 2008.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 51, n. 3, p. 556-562, 1994.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. et al. Greenhouse gas emissions during composting of two-phase olive Mill wastes with different agroindustrial by-products. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, n. 1, p. 18-25, Jan. 2010.

SEGNINI, A. et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 94-97, jan./fev. 2008.

SOON, Y. K.; ABBOUD, S. A comparison of some methods for soil organic carbon determination. **Communications and Soil Science and Plant Analysis**, Athens, v. 22, n. 9/10, p. 943-954, 1991.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: E. Blücher, 1973. 317 p.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174 p.

UNSAI, T.; OK, S. S. Description of characteristics of humic substances from different waste materials. **Bioresource Technology**, Essex, v. 78, n. 3, p. 239-242, Mar. 2001.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v. 37, n. 15, p. 29-38, 1934.

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**, Athens, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, Dec. 1988.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se a utilização do método da mufla na determinação da matéria orgânica e a utilização de equações matemáticas para convertê-la em carbono orgânico e em carbono total, como forma de diminuir as desvantagens dos métodos da combustão seca e de Yeomans e Bremner, em termos de custo e geração de resíduos que causam impacto ambiental, facilidade de uso, entre outras vantagens. No entanto, deve-se ter cuidado com amostras contaminadas com carbonatos e outros contaminantes como gesso, cal hidratada, superfostato simples, entre outros que, por sua vez, podem influenciar os resultados. O método da mufla torna-se viável por se tratar de equipamento disponível na maioria dos laboratórios brasileiros e utilizado na marcha, por apresentar baixo custo de análise, ser de fácil operação, não utilizar reagentes, não gerar resíduos tóxicos e por possuir baixo custo de aquisição e de manutenção. Acima de tudo, a MO foi altamente correlacionada ao C determinado em analisador elementar (combustão seca) e por oxidação com dicromato de potássio.

Por apresentarem uma composição heterogênea, os resíduos orgânicos, merecem atenção quanto à coleta e procedência, a fim de não mascarar os resultados e de garantir a qualidade das análises, dado que a presença de carbono inorgânico em amostras tais como carbonatos, deve ser medida por um procedimento separado, sendo esse C subtraído do carbono total. Com isso, evidencia-se a necessidade de estudos com determinação de carbono inorgânico em amostras de resíduos orgânicos, separando amostras que de fato podem ser analisadas na mufla quanto ao teor de C orgânico.

Outro ponto relevante a ser destacado, é a relação entre o carbono das substâncias húmicas, o índice de humificação e o carbono residual com a oxidação do carbono pelo método Yeomans e Bremner, visando avaliar o

carbono recuperado em relação ao carbono extraído pelo método da combustão seca, pois estes podem apresentar fatores diferentes de recuperação do carbono devido aos diferentes graus de oxidação da matéria orgânica em diferentes estádios de humificação. Neste trabalho, foram investigados alguns resíduos que apresentavam graus de humificação elevados. Entretanto, um número maior de materiais deve ser testado, de modo que todos sejam humificados para avaliar o grau de correspondência entre os atributos citados e o carbono recuperado pelo método Yeomans e Bremner.