

**COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE
GALINHA: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA
MATÉRIA ORGÂNICA E EXTRAÇÃO DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

BRUNO DE OLIVEIRA DIAS

2009

BRUNO DE OLIVEIRA DIAS

**COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE GALINHA: COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E EXTRAÇÃO DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do
título de “Doutor”.

Orientador

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

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

Dias, Bruno de Oliveira.

Compostagem de esterco de galinha: composição química da
matéria orgânica e extração de substâncias húmicas / Bruno de
Oliveira Dias. – Lavras : UFLA, 2009.

107 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Carlos Alberto Silva.

Bibliografia.

1. Carvão. 2. Índice de humificação. 3. FT-IR. 4. RMN ¹³C. 5.
Extratores químicos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.861

BRUNO DE OLIVEIRA DIAS

**COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE GALINHA: COMPOSIÇÃO
QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E EXTRAÇÃO DE
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Ciência do
Solo, para a obtenção do título de “Doutor”.

APROVADA em 20 de agosto de 2009

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme	UFLA
Prof. Dr. Yuri Lopes Zinn	UFLA
Profa. Dra. Zuy Maria Magriotis	UFLA
Prof. Dr. Luciano Pasqualoto Canellas	UENF

Prof. Dr. Carlos Alberto Silva
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

A Deus e à Virgem Maria, por todas as vitórias alcançadas em minha vida.

OFEREÇO.

Aos meus pais, Washington Dias (*in memoriam*) e Geraldina Dias, que sempre incentivaram meus estudos e, muitas vezes, abriram mão dos seus sonhos, em favor dos meus.

Aos meus irmãos, Tadeu, Bráulio, Júnior, Marcos, Maitê e Ícaro.

Aos meus sobrinhos-afilhados, Ana Vitória, Breno e Carol.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que é fonte de vida e sabedoria, por me iluminar e guiar por todos os caminhos.

À Família Dias, pelo apoio, carinho e grande esforço que realizaram para alcançarmos mais essa vitória.

Ao Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de cursar o doutorado.

Ao Centro de Edafologia y Biología Aplicada del Segura (CEBAS/CSIC), em Murcia, Espanha, e ao Ministério de Ciência e Inovação da Espanha pelo apoio dado para a realização desta pesquisa (Processo CSIC 2008401060).

Às agências de fomento CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil e no exterior, dando as condições necessárias para minha estadia na Espanha (Processo BEX 0109/08-8), a FAPEMIG pelo financiamento do projeto de pesquisa (Processo CAG-APQ – 5362-3.08/07)

Ao professor Carlos Alberto, pela orientação, incentivo, amizade e confiança.

Aos coorientadores Miguel A. Sánchez-Monedero e Asuncion Roig, que me receberam calorosamente no CEBAS/CSIC e acompanharam todas as etapas de desenvolvimento desta pesquisa durante minha estadia na Espanha, não medindo esforços para a sua realização.

Aos membros da banca examinadora, professores Luiz Roberto G. Guilherme, Zuy Maria Magriotis, Yuri Zinn e Luciano P. Canellas, pelas colaborações, críticas e valiosas sugestões apresentadas.

Ao professor Mário Guerreiro e a Maráisa Gonçalves, do Departamento de Química da UFLA, pelo apoio nas análises de IF-TR.

A minha avó, Mãe Ana, a Cristina e meus demais parentes pelo apoio durante esses anos.

Aos amigos-irmãos Évio Eduardo Melo e Euzi Inácio, pela amizade e por proporcionarem, cada um a sua maneira, um agradável convívio.

À equipe do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo, Fábio Satoshi, Hilton Alves, Rodrigo Ribeiro, Gabriela Pinheiro, Thalita, Juliana e José Purcino Neto, que muito colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao grande amigo Sandro Hurtado, pela agradável convivência e pelos ensinamentos de Espanhol.

Aos membros da comunidade baiana em Lavras, Waldete, Vitória, Cleilton, Layne, Elma, Patrícia e Moisés, pelos eventos culturais e gastronômicos.

Aos amigos Krisle, Gláucia, José Zilton, Geila Carvalho, Tácio, Daniela Andrade, Cândido, Cesinha, Paulo Ademar, Gigi, Adriana Costa, Letúzia, Ênio Costa, Melissa, Taciana, Jair, Fabiana, e a todos os colegas do curso, pelos agradáveis momentos compartilhados.

Aos amigos baianos, Rita, Renata, Welson, Dani, Kamilla Aranha, Tati, Genilda, Arlete, Rosely que apesar da distância física sempre me acompanharam.

Aos colegas do CEBAS/CSIC, Núria, Rafael, Mariluz, Antônio, Ghita, Keij, Isa, Carlos e a Elisabeth especialmente, pela boa convivência e auxílios durante a realização deste trabalho.

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo, por terem contribuído com a minha formação profissional.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, Roberto, Eliane, Pezão, Emerson, Maria Alice, Cristina e Sr. Antônio.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho,

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
RESUMO GERAL.....	ii
GENERAL ABSTRACT.....	iv
CAPÍTULO 1.....	01
1 Introdução Geral.....	01
1.1 Modelo conceitual.....	05
2 Referências Bibliográficas.....	07
CHAPTER 2: Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification.....	09
1 Abstract.....	09
2 Resumo.....	10
3 Introduction.....	11
4 Materials and Methodst.....	13
4.1 Raw materials and composting process.....	13
4.2 Analytical methods.....	14
4.3 Statistical analysis.....	15
5 Results and Discussion.....	16
5.1 Composting process performance.....	16
5.2 Organic matter degradation.....	18
5.3 Evolution of water soluble carbon fractions.....	23
5.4 Organic matter humification.....	27
5.5 Nitrogen losses.....	32
6 Conclusions.....	34
7 References.....	35
CAPÍTULO 3: Termogravimetria, infravermelho e ressonância magnética nuclear na análise da evolução da compostagem de esterco de galinha.....	40

1	Resumo.....	40
2	Abstract.....	41
3	Introdução.....	42
4	Material e Métodos.....	45
4.1	Processo de compostagem.....	45
4.2	Extração e purificação de substâncias húmicas.....	46
4.3	Análise elementar.....	47
4.4	Grupos funcionais ácidos.....	47
4.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	47
4.6	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	48
4.7	Análise termogravimétrica.....	49
4.8	Análise estatística.....	49
5	Resultados e Discussão.....	49
5.1	Composição elementar dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos.....	49
5.2	Grupamentos funcionais ácidos.....	53
5.3	Análise termogravimétrica.....	56
5.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	62
5.5	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C.....	69
6	Conclusões.....	75
7	Referências Bibliográficas.....	76
CAPÍTULO 4: Utilização de soluções alcalinas na extração de substâncias húmicas de compostos orgânicos.....		
1	Resumo.....	81
2	Abstract.....	82
3	Introdução.....	83
4	Material e Métodos.....	86
4.1	Processo de compostagem.....	86
4.2	Extração de substâncias húmicas.....	88

4.3 Digestão nítrico-perclórica.....	89
4.4 Análise multielementar.....	89
4.5 Análise estatística.....	90
5 Resultados e Discussão.....	90
5.1 Extração de C-substâncias húmicas.....	90
5.2 Teores dos elementos químicos em extratos húmicos.....	97
6 Conclusões.....	101
7 Referências Bibliográficas.....	102
8 Considerações Finais.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS

AF	Ácido fúlvico
AH	Ácido húmico
COT (TOC)	Carbono orgânico total
C-SH	Carbono associado às frações húmicas
C-FAF	Carbono associado à fração ácido fúlvico
C-FAH (HAC)	Carbono associado à fração ácido húmico
DP	Grau de polimerização
EXC	Carbono extraível
FAC	Fração ácido fúlvico
HR	Razão de humificação
HI	Índice de humificação
IC	Índice de condensação
IF-TR	Infravermelho com transformada de Fourier
IH	Índice de hidrofobicidade
ITG	Índice termogravimétrico
OM (MO)	Matéria orgânica
PHA	Porcentagem de ácido húmico
PMB	Esterco de galinha com carvão vegetal
PMH	Esterco de galinha com casca de café
PMW	Esterco de galinha com serragem
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de ¹³ C
SH	Substâncias húmicas
WSC	Carboidrato solúvel em água

RESUMO GERAL

DIAS, Bruno de Oliveira. **Compostagem de esterco de galinha**: composição química da matéria orgânica e extração de substâncias húmicas. 2009. 107 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG¹.

As atividades agroindustriais são responsáveis pela geração de grandes quantidades de resíduos orgânicos e a compostagem é um processo eficiente para o tratamento dos resíduos. O grau de humificação dos compostos é um parâmetro importante para a determinação da qualidade da matéria orgânica e do grau de estabilidade química do material. Este estudo foi realizado com os objetivos de avaliar a dinâmica de humificação da matéria orgânica, durante o processo de compostagem de esterco de galinha, por meio da determinação de diversos atributos químicos e do uso de técnicas espectroscópicas na análise da composição química da matéria orgânica, bem como avaliar a eficiência de soluções alcalinas em diferentes concentrações na extração de substâncias húmicas de compostos orgânicos e os teores de nutrientes presentes nos extratos húmicos. Três misturas de resíduos orgânicos/compostos foram preparadas, utilizando-se esterco de galinha incubado com diferentes agentes estruturantes: carvão vegetal, casca de café e serragem, na proporção 1:1 (peso fresco). Foram coletadas subamostras dos resíduos depois de 0, 30, 60, 120 e 210 dias após o início do processo de compostagem. Avaliando os efeitos dos agentes estruturantes na degradação da matéria orgânica e no processo de humificação, foi constatado que, apesar da natureza inerte do carvão vegetal, a mistura para compostagem preparada com esse agente estruturante sofreu uma degradação da matéria orgânica de 70% do conteúdo inicial. A matéria orgânica da mistura de esterco de galinha com carvão apresenta alto grau de polimerização, com relativo aumento na proporção de ácido húmico em relação ao ácido fúlvico e, no final do processo de compostagem, a fração ácido húmico representa mais de 90% da fração extraível, o que demonstra uma intensa humificação desse material. O enriquecimento do esterco com carvão reduz as perdas de nitrogênio no composto maduro, embora o uso de serragem seja mais eficiente na preservação da matéria orgânica e de nitrogênio. A termogravimetria evidenciou um aumento na resistência à termodegradação com o avanço da humificação. Os espectros de infravermelho mostraram a presença de grupos alifáticos, aromáticos, -OH fenólicos, carboxílicos e carboidratos. Foram verificados aumentos na absorção referentes aos grupamentos aromáticos e diminuição na região dos carboidratos, para as amostras dos compostos orgânicos,

¹Comitê orientador: Carlos Alberto Silva – UFLA (Orientador), Miguel A. Sánchez-Monedero – CEBAS/CSIC (co-orientador).

principalmente na mistura de esterco de galinha com carvão vegetal. A espectroscopia de RMN de ^{13}C indicou um pequeno aumento no teor de grupamentos aromáticos e redução no teor de grupos alifáticos, durante o processo de compostagem. No estudo realizado para avaliar o potencial de soluções alcalinas em extrair substâncias húmicas presentes em compostos orgânicos, verificou-se que, em geral, a solução de KOH, na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, apresentou o maior potencial de extração de C-substâncias húmicas. O aumento da concentração dos extratores NaOH e KOH afeta a relação C-FAH/C-FAF, de modo que os dois extratores favorecem o aumento dessa relação, possivelmente, devido à maior solubilização de ácido húmico em relação ao fúlvico. Neste estudo, as soluções de NaOH não foram eficientes na extração de substâncias húmicas presentes nos compostos orgânicos. Os maiores teores de nutrientes foram encontrados no composto de esterco de galinha com casca de café, entretanto, os teores dos elementos químicos variaram para cada extrator, não sendo possível identificar qual solução alcalina possibilita o maior enriquecimento do extrato húmico em nutrientes.

GENERAL ABSTRACT

DIAS, Bruno de Oliveira. **Chicken manure composting: organic matter composition and humic substances extraction.** 2009. 107 p. Thesis (Doctorate in Soil Science) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG².

The agro-industrial activities are responsible for the generation of large amounts of organic waste, and composting is an efficient process for the treatment of such waste; humification degree is an important parameter for determining the quality of the compost produced. This study aims to evaluate the dynamics of humification of organic matter during composting of chicken manure, by using several chemical and spectroscopic analysis (Infrared – IF-TR; nuclear magnetic resonance – NMR), and alkaline solutions to extract humic compounds formed during composting and, the nutrients contents in the humic extracts. Three mixtures were prepared by mixing chicken manure with different structuring agents, such as: charcoal, coffee husk and sawdust originating from the furniture industry. The materials mentioned were mixed in the proportion of 1:1 (fresh weight), and subsamples were collected from each waste after 0, 30, 60, 120 and 210 days after compost incubation. Evaluating the effects of structuring agents in the degradation of organic matter and in the process of humification, it was verified that, despite the inert nature of biochar, the composting mixture prepared with this agent underwent an organic matter degradation of 70% of its initial content. The chemical nature of organic matter of the poultry manure-biochar mixture is characterized by a high polymerisation degree of the humic-like substances, with a relative high proportion of humic acids in relation to fulvic acids. At the end of the composting process, the humic acid fraction represented more than 90% of the alkali extractable fraction, reflecting the intense humification of this material. Enrichment of poultry manure with biochar reduces the nitrogen loss in the mature composts, although the use of wood sawdust would be more efficient in preserving the organic matter and nitrogen in the mature compost. Thermogravimetry showed an increase in the humic materials resistance to thermodegradation with increasing humification. The infrared spectra showed the presence of aliphatic, aromatic, phenolic-OH, carboxylic and carbohydrates. Increases were observed in the absorption related to the aromatic groups and a decrease in the carbohydrate for the samples of organic compounds, especially for the mixture of chicken manure with charcoal. The ¹³C NMR spectroscopy indicated a small increase in the content of aromatic groups and a decrease in aliphatic content during the

² Advisor committee: Carlos Alberto Silva – UFLA (Advisor), Miguel Angel Sánchez-Monedero – CEBAS/CISIC (Co-advisor).

composting process. In the study conducted to evaluate the potential for extraction of humic substances in organic compounds, it was found that, in general, the extractor KOH, in the concentration 0.5 mol L^{-1} presented the highest efficiency in the humic substances extraction for all the organic composts analyzed. Increase of the concentration of KOH and NaOH extractants affects the ratio C-HAF/C-FAF, and both the extractants favor the increase in the humic acid contents in relation to the fulvic acid extracted due, probably, to increased solubilization of humic acids. None of the three evaluated concentrations of NaOH solution was efficient in extracting the humic substances present in the organic waste/composts studied. The higher contents of nutrients were found in the poultry manure composite with coffee husk, however, the chemical elements contents varied for each extractor, not being possible to identify which alkaline solution enables the higher humic extract enrichment in nutrients.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

As atividades agrícolas, urbanas e industriais são responsáveis pela geração de grandes quantidades de resíduos orgânicos. Uma alternativa para a reciclagem e o melhor aproveitamento desses materiais/resíduos na agricultura é a compostagem, que se caracteriza pela decomposição aeróbia controlada de materiais combinados, no sentido de otimizar o grau de humificação, aumentar a mineralização das substâncias orgânicas, diminuir as perdas de nutrientes e encurtar o tempo de maturação dos compostos produzidos (Peigné & Girardin, 2004).

O Brasil se destaca no cenário agropecuário mundial por ser um dos maiores criadores de aves e o maior exportador de carne de frango, totalizando 3,6 milhões de toneladas em 2008 (Associação Brasileira dos Produtores e Exportadores de Frangos – ABEF, 2009), o que, necessariamente implica na geração de grande volume de resíduos orgânicos. No sul de Minas Gerais, onde é grande a produção de aves, a expansão da oferta de esterco é similar à que ocorre no restante do país. Quase sempre, trata-se de grandes criatórios, sendo comum o descarte de elevadas quantidades de dejetos e efluentes no ambiente, dado 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 comuns a eutrofização de águas, a contaminação do lençol freático, a proliferação de insetos e a presença de odores desagradáveis nos esterco.

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. Se esses resíduos são aplicados *in natura*, crescem os

riscos de queima de plantas e de baixa eficiência agrônômica dos materiais utilizados na adubação orgânica. Devido aos altos teores encontrados, as perdas de alguns nutrientes no esterco de galinha podem ser favorecidas, principalmente de N, quando há aplicação em solos com pH elevado. Assim, torna-se necessário o estudo de aplicações mais racionais para esses estercos. A compostagem é uma opção de uso desses materiais e a produção de compostos para extração de substâncias húmicas é uma alternativa que precisa ser testada.

A compostagem intensifica e acelera a humificação dos resíduos orgânicos, pois, durante o processo de compostagem, os teores totais de substâncias húmicas (SH) aumentam (Hsu & Lo, 1999). Na fase inicial do processo, em geral, compostos frescos contêm baixos níveis de ácidos húmicos (AH) e altos níveis de ácidos fúlvicos (AF) (Huang et al., 2006). À medida que avança o processo de compostagem, há uma inversão nos teores desses ácidos, com a concentração de AH superando a de AF. Assim, o uso de compostos nos programas de adubação apresenta riscos menores, pois se trata de materiais estabilizados quimicamente e com formas de nutrientes mais prontamente aproveitáveis pelas plantas.

A crescente expansão das fronteiras agrícolas no Brasil, a exemplo do cultivo de café e o plantio de florestas de rápido crescimento, para a exploração da madeira, têm contribuído para a geração de resíduos orgânicos, como casca de café, serragem e carvão vegetal, que é um subproduto obtido por meio da pirólise da madeira. Esses resíduos, por serem mais ricos em C, podem ser utilizados no processo de compostagem de esterco de galinha, visando obter o equilíbrio da relação C/N, uma vez que, em geral, o esterco de galinha apresenta alto teor de N (Tedesco et al., 1999) e teores mais baixos de C. Além disso, a mistura de materiais mais ricos em nutrientes com os mais pobres, mas ricos em C, pode assegurar um aproveitamento de resíduos de pouca utilização na agricultura e alto potencial poluidor. A maior disponibilidade de nutrientes e a

relação C/N balanceada dos materiais em fase de compostagem asseguram também uma menor perda de nutrientes durante o processo, principalmente de N, muito suscetível a perdas por volatilização durante a compostagem (Roy et al., 2006).

O requisito principal para o uso agronômico dos resíduos orgânicos é a estabilidade, ou maturidade, alcançada depois do processo de compostagem. Atualmente, não existe nenhum método padrão oficial ou regulatório para a avaliação do processo de compostagem e para o monitoramento do grau de maturação dos resíduos orgânicos. Dessa forma, alguns critérios e parâmetros foram propostos e são utilizados como diretrizes para testarem a evolução e as modificações que acontecem nos materiais orgânicos durante seu tratamento e para avaliar o grau de maturidade alcançado no final do processo (Paredes et al., 2000; Castaldi et al., 2005; Goyal et al., 2005; Huang et al., 2006). Entretanto, os protocolos analíticos convencionais utilizados para essa finalidade demandam muito tempo e são trabalhosos, o que tem favorecido o emprego de novas análises, técnicas e equipamentos que forneçam resultados mais rápidos e precisos, a exemplo das técnicas espectroscópicas. Estas são técnicas complementares, cuja utilização conjunta é, muitas vezes, necessária, no sentido de se obter resultados mais abrangentes e conclusivos, por cruzamento de índices de humificação (Veeken et al., 2000).

Dessa forma, a extração de substâncias húmicas e sua caracterização por meio de técnicas espectroscópicas têm gerado importantes resultados na avaliação da qualidade dos resíduos, uma vez que fornecem informações sobre grupos funcionais que constituem a matéria orgânica. As transformações das frações orgânicas e a avaliação da maturidade e grau de humificação dos compostos orgânicos têm sido realizadas pela espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IF-TR), pela ressonância magnética nuclear de ¹³C

(RMN ^{13}C) e a análise termogravimétrica (Ait Baddi et al., 2003; Huang et al., 2006; Gómez et al., 2007).

O estudo de SH extraídas de solo e sedimentos desenvolveu-se muito nas últimas décadas, sendo esse impulso proporcionado pela aplicação de novas metodologias e equipamentos. Entretanto, ainda não existe uma metodologia oficialmente adotada para extração de SH de resíduos orgânicos. Alguns autores têm utilizado o mesmo procedimento empregado para amostras de solos, sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Este método é baseado na solubilidade diferencial das frações húmicas em meios alcalino e ácido e está sujeito a riscos de alterações estruturais nos compostos orgânicos extraídos.

Devido à complexidade das SH, vários fatores podem influenciar o procedimento e os rendimentos das extrações das frações húmicas (Parsons, 1988), havendo muitas questões a serem respondidas. Assim, é importante o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam extrair SH de resíduos orgânicos, com mínima alteração nas estruturas orgânicas originais, em tempo relativamente curto, com elevado rendimento de material extraído, baixo teor de contaminantes e disponibilidade de nutrientes para as plantas.

Diante do exposto, existe a necessidade de se identificar, para cada resíduo orgânico, o procedimento padrão de extração e purificação de SH ao longo do tempo, dada a heterogeneidade do teor de matéria orgânica, da natureza química das frações orgânicas, do grau de humificação e maturação e das proporções de substâncias húmicas em cada material ou resíduo orgânico (Pascual et al., 1997; Unsal & Ok, 2001; Moral et al., 2005).

O entendimento da dinâmica da humificação da matéria orgânica durante a compostagem de esterco de galinha e os principais agentes que atuam nesse processo, bem como a identificação de protocolo analítico padrão para extração de SH em compostos orgânicos motivaram a elaboração deste estudo,

cujos objetivos específicos foram: i) avaliar os efeitos dos agentes estruturantes na degradação da matéria orgânica e na dinâmica de humificação de misturas orgânicas compostadas; ii) avaliar o grau de maturação e humificação durante o processo de compostagem, por meio do uso de técnicas IF-TR, RMN ^{13}C e da análise termogravimétrica e iii) avaliar a eficiência de soluções alcalinas, de diferentes concentrações, na extração de substâncias húmicas de compostos orgânicos.

1.1 Modelo conceitual

Dentre os resíduos orgânicos mais comuns na agropecuária, o esterco de galinha apresenta um dos maiores teores de nutrientes, sendo uma fonte importante de N, P e Ca para a adubação das culturas. Caso seja aplicado nas lavouras na forma *in natura*, são maiores as chances de haver perdas de nutrientes por lixiviação, volatilização etc. Como opção para o aumento da eficiência de uso, há o processo de compostagem em que, para o caso específico dos estercos, a mistura de material orgânico rico em nutrientes e com disponibilidade de N com agentes estruturantes é sempre aconselhável, no sentido de agilizar o processo, de se evitar perdas de nutrientes, notadamente N, durante a incubação.

Em geral, são utilizados, nessas misturas, materiais ricos em C e pobres em N, como é o caso da serragem, da casca de café e do carvão vegetal, de ofertas elevadas no Sul de Minas Gerais. Esses materiais podem ter efeitos diversos sobre a dinâmica de humificação, uma vez que a presença de compostos recalcitrantes e resistentes à ação de microrganismos decompositores e a composição química variam de uma fonte para outra. Em função do emprego das técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear e no infravermelho, e da análise termogravimétrica, será possível monitorar o avanço e a dinâmica da humificação. Além do aumento do grau de humificação dos

materiais compostados com o tempo, espera-se, em maior ou menor intensidade, um acréscimo nas concentrações de grupos funcionais mais recalcitrantes da matéria orgânica, como de C-aromático, em detrimento do consumo de frações mais lábeis da matéria orgânica à medida que se avança no tempo de compostagem das misturas de esterco e agentes estruturantes. A perda e ou o ganho de massa de moléculas mais e menos lábeis constituem outras maneiras de se monitorar o estágio de decomposição dos materiais compostados, de modo que os termogramas serão diferenciados para diferentes tempos de compostagem. Em termos de rendimento de extração de substâncias húmicas dos compostos, é bastante provável que as soluções alcalinas de maior concentração propiciem maiores teores extraídos de material húmico.

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; GILARD, V.; REVEL, J.C. Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analyses (FTIR and ^{13}C -RMN). **Agronome**, Toulouse, v. 23, n. 4, p. 661-666, Nov. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES E EXPORTADORES DE FRANGOS. **Relatório anual 2008/2009**. São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.abef.com.br/noticiasportal/exibenoticia.php?notcodigo=1417>> Acesso em: 15 set. 2009.

CASTALDI, P.; ALBERTI, G.; MERELLA, R.; MELIS, P. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. **Waste Management**, Oxford, v. 25, n. 2, p. 209-213, Mar. 2005.

GÓMEZ, X.; DIAZ, M.C.; COOPER, M.; BLANCO, D.; MORÁN, A.; SNAPE, C.E. Study of biological stabilization processes of cattle and poultry manure by thermogravimetric analysis and ^{13}C NMR. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 10, p. 1889-1897, Oct. 2007.

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**, Oxford, v. 96, n. 14, p. 1584-1591, Mar. 2005.

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

HUANG, G.F.; WU, Q.T.; WONG, J.W.C.; NAGAR, B.B. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 15, p. 1834-1842, Dec. 2006.

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, Mar. 2005.

PAREDES, C.; ROIG, A.; BERNAL, M.P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; CEGARRA, J. Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 32, n. 2, p. 222-227, Nov. 2000.

PARSONS, J. W. Isolation of humic substances from soils and sediments. In: FRIMMEL, F.H.; CHRISTMAN, R.F. (Eds.) **Humic substances and their role in the environment**. Chichester: John Wiley, 1988. p. 3-14.

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

PEIGNÉ, J.; GIRARDIN, P. Environmental impacts of farm-scale composting practices. **Water, Air, and Pollution**, Dordrech, v. 153, n. 1/4, p. 45-68, Jan./Feb. 2004.

ROY, R.N.; FINCK, A.; BLAIR, G.J.; TANDON, H.L.S. **Plant nutrition for food security**. Roma: FAO, 2006. 349 p. (Bulletin, 16).

TEDESCO, M.J.; SELBACH, P.A.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 159-225.

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, Mar. 2001.

VEEKEN, A.; NIEROP, P.; WILDE, V.; HAMELERS, H.V.M. Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 72, n. 1, p. 33-41, Jan. 2000.

CHAPTER 2

USE OF BIOCHAR AS BULKING AGENT FOR THE COMPOSTING OF POULTRY MANURE: EFFECT ON ORGANIC MATTER DEGRADATION AND HUMIFICATION

(Artigo publicado no Periódico Bioresource Technology)

1 ABSTRACT

Traditional agricultural use of biochar as a soil amendment has shown to have positive effects on crops and on soil physical and chemical properties. However, the effect of biochar on C and N cycles during the composting still remains unclear. The aim of this study was to evaluate the use of biochar (produced by slow pyrolysis of *Eucalyptus grandis* biomass) a bulking agent for poultry manure composting. Three composting mixtures were prepared by the turned-pile system by mixing poultry manure with different organic wastes used as bulking agent (biochar, coffee husk and wood sawdust) in a proportion of 1:1 (fresh weight). Despite the inert nature of biochar, the composting mixture prepared with biochar underwent an organic matter degradation of 70% of initial content. The organic matter of the poultry manure-biochar mixture is characterised by a high polymerisation degree of the humic-like substances, with a relative high proportion of humic acids in relation to fulvic acids. At the end of the composting process, the humic acid fraction represented more than 90% of the alkali extractable fraction, reflecting the intense humification of this material. Enrichment of poultry manure with biochar reduces nitrogen losses in mature composts, although the use of wood sawdust would be more efficient in preserving organic matter and nitrogen in the mature compost.

Keywords: coffee husk, wood sawdust, humic substances, nitrogen losses.

USO DO CARVÃO COMO AGENTE ESTRUTURANTE NA COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE GALINHA: EFEITO NA DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E HUMIFICAÇÃO

2 RESUMO

O uso agrícola de carvão como adubo no solo apresenta efeitos positivos na produtividade e nas propriedades físicas e químicas do solo. Contudo, os efeitos do carvão na dinâmica de C e N durante a compostagem são ainda desconhecidos. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o uso de carvão como agente estruturante na compostagem de esterco de galinha. Três misturas de compostagem foram preparadas pelo sistema de revolvimento de pilhas, misturando esterco de galinha com diferentes resíduos orgânicos, sendo utilizados como agentes estruturantes o carvão, casca de café e a serragem, na proporção 1:1 (peso fresco). Apesar da natureza inerte do carvão vegetal, a mistura de compostagem preparada com esse agente estruturante promoveu uma perda da matéria orgânica de 70% do conteúdo inicial. A matéria orgânica da mistura esterco de galinha com carvão apresenta alto grau de polimerização, com relativo aumento na proporção de ácido húmico em relação ao ácido fúlvico. No final do processo de compostagem, a fração ácido húmico representou mais de 90% da fração extraível, refletindo intensa humificação desse material. O enriquecimento do esterco com carvão reduz as perdas de nitrogênio no composto maduro, embora o uso de serragem tenha sido mais eficiente na preservação da matéria orgânica e de nitrogênio no composto maduro.

Palavras-chave: casca de café, serragem, substâncias húmicas, perdas de nitrogênio.

3 INTRODUCTION

Intensive agricultural activities generate large amounts and different types of organic wastes. In the last years, there has been an increasing demand for recycling these materials in agriculture, because of potential benefits in reducing the use of natural resources, recycling of nutrients, increasing the soil organic matter levels and, consequently, improving soil physical, chemical and biological properties (Westerman & Bicudo, 2005). Agricultural expansion in Brazil is increasing production of coffee, meat and wood from plantation forests. In consequence, large volumes of animal manures, coffee husk and wood sawdust need to be treated to avoid inappropriate disposal, soil pollution, water eutrophication and the emission of odour, methane, ammonia, and CO₂.

Composting is one of the most widely accepted technologies for the recycling of organic wastes in agriculture, avoiding the drawbacks caused by direct disposal of raw wastes, such as the immobilisation of plant nutrients and phytotoxicity (Butler et al., 2001). Composting consists in the transformation of the organic matter, through the fast succession of microbial populations under aerobic conditions, into a well stabilised product. During that process, part of the organic matter is mineralised to carbon dioxide, while another part is transformed into humic substances, which represent a valuable index of organic matter stabilisation (Senesi & Plaza, 2007).

Bulking agents play an important role in the conditioning of starting composting mixtures. Several organic residues have been added as bulking agents for the composting of animal manure and other fresh materials, in order to provide proper physical, chemical and biological characteristics during the process. The primary function of bulking agents is to provide structural support avoiding physical compaction of the pile, and increase porosity aeration (Haug, 1993). Another important function is related to chemical composition of bulking

agents which may act, as a C and energy source for microorganisms (Adhikari et al., 2009). The addition of biodegradable C fractions will also balance the initial C/N ratio of the mixture, reducing N losses during the process. Several authors have shown that effective stabilisation of organic matter can be related to the type of bulking agent used during the composting process, where the addition of organic materials characterised by more recalcitrant carbon, reduces the degradation of the organic matter and enhances the humification and the quality of the final composts (Mahimairaja et al., 1994; Goyal et al., 2005). The maturity of compost is related to the presence of humic acids, whose increasing concentration during the composting process, improves the chemical, physical and biological quality of the compost (Senesi & Plaza, 2007).

Biochars are high carbon materials produced during the slow pyrolysis of biomass (Chan et al., 2007). Biochars have been traditionally used as soil amendments because of their potential benefits to soils, increasing water holding capacity, pH and soil organic matter levels, favouring microbial activity (Chan et al., 2007) and increasing crop yields (Steiner et al., 2007). More recently, their chemically stable structure and slow degradation rate has attracted the interest as a potential C sink (Lehmann, 2007). Despite the potential benefits associated to the agricultural use of biochar, there is only limited amount of information regarding the use of this material as bulking agent for composting, and on its effect on organic matter stabilisation and humification during the process (Ishizaki & Okazaki, 2004; Hua et al., 2009).

The aim of this research was to evaluate the use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure, which represents an important organic waste in Brazil. The effect of biochar was compared to other bulking agents (coffee husk and wood sawdust) typically used and generated in Brazilian farms and areas of wood processing and manufacturing. The effects of these bulking agents on the composting process were evaluated based on the changes

in different physico-chemical parameters and quality of the final compost, from the point of view of organic matter stabilisation.

4 MATERIALS AND METHODS

4.1 Raw materials and composting process

Three composting mixtures were prepared by mixing poultry manure with different bulking agents (biochar, coffee husk, and wood sawdust) in a proportion of 1:1 (fresh weight): PMB- poultry manure + biochar; PMH - poultry manure + husk coffee; PMW - poultry manure + wood sawdust. The poultry manure was collected from the aviary of the Animal Science Department, Federal University of Lavras (UFLA), Minas Gerais State, Brazil. Biochar was obtained by slow pyrolysis of wood of *Eucalyptus grandis* in a kiln operating at atmospheric pressure and a temperature range varying from 300-450°C. This biochar refers specifically to the charcoal obtained from eucalyptus wood planted in eroded, nutrient depleted areas. Coffee husk, the solid residue generated in dry processing of coffee, was collected from coffee growing fields located at the UFLA experimental area. Wood sawdust was collected fresh from local sawmills producing furniture. The chemical composition of the raw materials is shown in the Table 1.

TABLE 1 Chemical attributes of the organic materials used for the composting mixtures.

Organic wastes	pH	Moisture (%)	EC (dS m ⁻¹)	TOC (g kg ⁻¹)	TN (g kg ⁻¹)	C/N	OM (%)
Poultry manure	9.6	38.0	5.02	288	27.5	9.7	54.8
Biochar	7.6	7.1	0.40	497	6.1	82.1	94.6
Coffee husk	4.8	12.1	5.99	513	12.0	43.5	97.4
Wood sawdust	3.4	15.1	0.43	454	9.5	49.6	84.6

EC, electrical conductivity in a waste:water ratio of 1:10 w/v; TOC, total organic carbon (Yeomans & Bremner, 1988); TN, total nitrogen (Kjeldahl method); OM, organic matter (ignition in muffle at the 550°C). The coefficient of variation for all parameters was less than 5%.

The piles were turned four times a week during the first two months of the experiment, twice until the fourth month and only once per week thereafter. The turnings allowed the aeration and homogenisation of the composting mixture to stimulate the activity of the microorganisms. The moisture of the piles was controlled weekly and adjusted by adding the necessary amount of water to keep the levels between 50% and 60%. The temperature was measured daily during the first 60 days and then every 3 days until the end of the process (after 210 days of composting). One representative sample was collected at 0, 30, 60, 120, and 210 days of composting by mixing six subsamples taken from different locations in the pile. The samples were air dried and ground to 0.25 mm for chemical analysis.

4.2 Analytical methods

The pH and electrical conductivity were measured in a 1:10 (w/v) water suspension of the composting samples. The organic matter (OM) content was determined by the loss on ignition of the dry mass at 550°C. Total organic carbon (TOC) was determined by oxidation with potassium dichromate (Yeomans & Bremner, 1988) and total nitrogen (TN) by the Kjeldahl method. Losses of OM and TN were calculated from the initial and final ash contents

according to the equations (Paredes et al., 2000): (1) OM-loss (%) = $100 - 100[X_1(100-X_2)]/[X_2(100-X_1)]$; and (2) N-loss (%) = $100 - 100[(X_1N_2)/(X_2N_1)]$, where X_1 and X_2 are the initial and final ash concentrations, and N_1 and N_2 are the initial and final N concentrations.

The water-soluble carbon (WSC) content was determined by an automatic C/N/S analyser (NA1500, Carlo ERBA) on a 1:20 (w:v) water extract. Water-soluble phenols were determined on a 1:20 (w:v) water extract by a modified version of the Folin method (Kuwatsova & Shindo, 1973). The water-soluble carbohydrates (WSC) were analysed on a 1:20 (w:v) water extract by the anthrone method (Brink Júnior et al., 1960). The total extractable C (EXC) was measured on a 1:20 (w:v) 0.1 M NaOH extract and fulvic acid C (FAC) was determined after precipitation of the humic-like acids at pH 2.0 (Sánchez-Monedero et al., 1996); the humic acid carbon (HAC) was calculated by subtracting the fulvic acid carbon (FAC) from the extracted carbon (EXC). The following humification parameters were then calculated (Sánchez-Monedero et al., 1999): (1) humification ratio (HR) = $(EXC/TOC) \times 100$; (2) humification index (HI) = $(HAC/TOC) \times 100$; (3) percentage of humic acids (PHA) = $(HAC/EXC) \times 100$; and (4) degree of polymerisation (DP) = HAC/FAC .

4.3 Statistical analysis

Chemical analysis of the compost samples were carried out in duplicate. Data were subjected to univariate ANOVA and treatment means were compared using the Tukey test at $P \leq 0.05$, using the SPSS version 15.0 statistical package for Windows. Data referring to the losses of OM and N were fitted to a first order kinetic model, which minimise the sum of the squared differences between the observed and predicted values of the dependent variable.

5 RESULTS AND DISCUSSION

5.1 Composting process performnace

Temperature and pH were used as parameters to monitor the performance of the process. The three piles reflected the typical temperature pattern of many composting processes (Figure 1). The piles showed a rapid increase of temperature during the first days of the process, reaching up to 65-68°C after 3 - 4 weeks of composting. The thermophilic temperatures, characteristic of the most active phase of composting, were maintained for 70 - 80 days, followed by a gradual decrease until the end of the process (after 210 days). During the maturation, the temperature of the piles remained almost constant and close to ambient temperature.

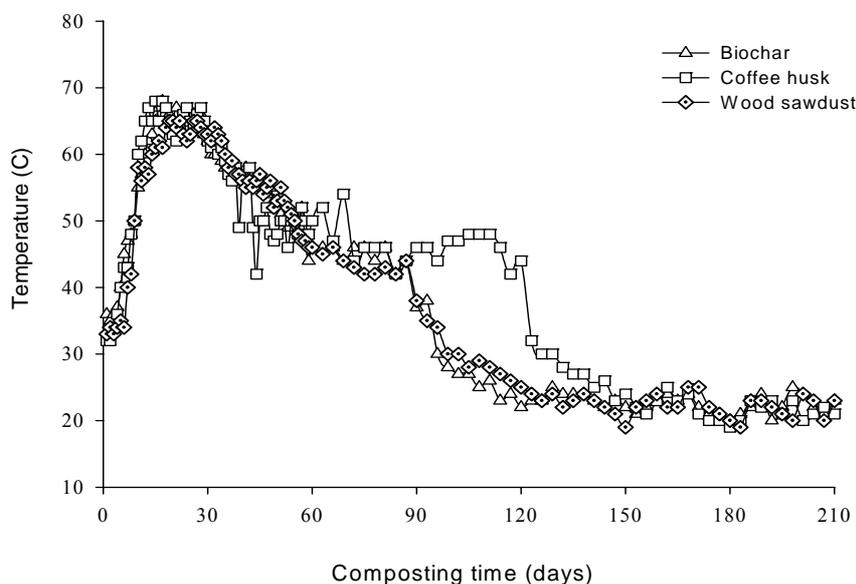


FIGURE 1 Evaluation of temperature in mixtures of poultry manure-biochar (PMB); poultry manure-coffee husk (PMH) and poultry manure-wood sawdust (PMW) throughout the composting time.

The initial pH values of the piles (Figure 2) were affected by the bulking agent used for the starting mixture. The alkaline nature of the poultry manure used in this experiment and the biochar (Table 1), caused a higher pH in the initial PMB mixture (8.1) compared with the other treatments, whereas the mixture prepared with coffee husk, characterised by slightly acidic pH values (3.4) presented the lowest value during the initial phase of the composting. In the three composting mixtures, the pH values of the piles increased during the process, especially during the bio-oxidative phase, mainly due to the ammonification processes taking place during organic matter degradation and, probably, also to the release of NH_3 (Mahimairaja et al., 1994).

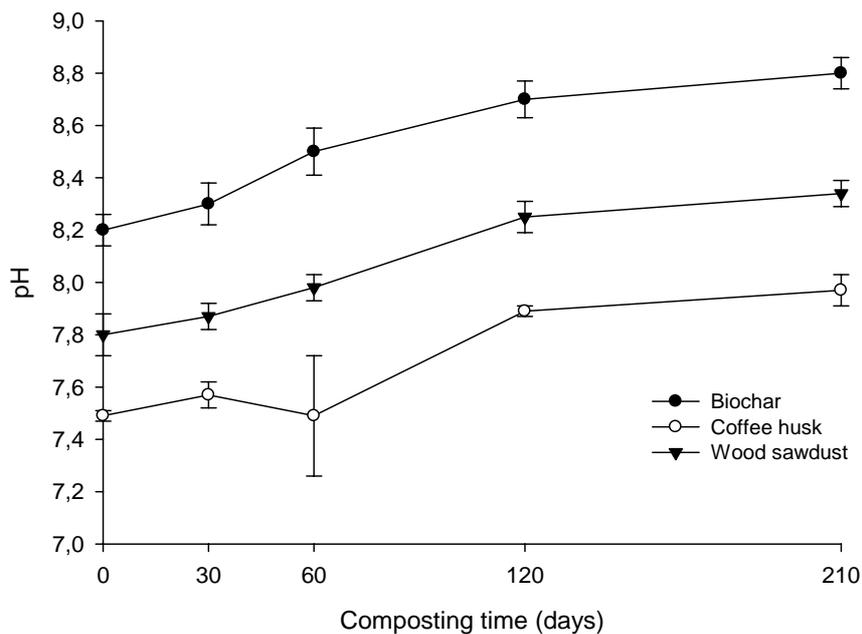


FIGURE 2 Evolution of pH value in mixtures of poultry manure-biochar (biochar); poultry manure-coffee husk (coffee husk) and poultry manure-wood sawdust (wood sawdust) throughout the composting time.

5.2 Organic matter degradation

The initial OM (Figure 3) and TOC (Table 2) concentrations were influenced by the characteristics of the bulking agent used in the composting mixtures. The highest OM values were found in PMH piles (84.2%) and PMB (73.0%), whereas the mixture prepared with wood sawdust had an initial content of 65.0%. Although wood sawdust presented the highest initial levels of OM (Table 1), mixture PMW had the lowest OM levels in the initial phase of the process, which can be explained by higher moisture contents (15%) in relation to the other bulking agents. During the composting process, there was a reduction of those values, suggesting the process of degradation of OM by microorganisms.

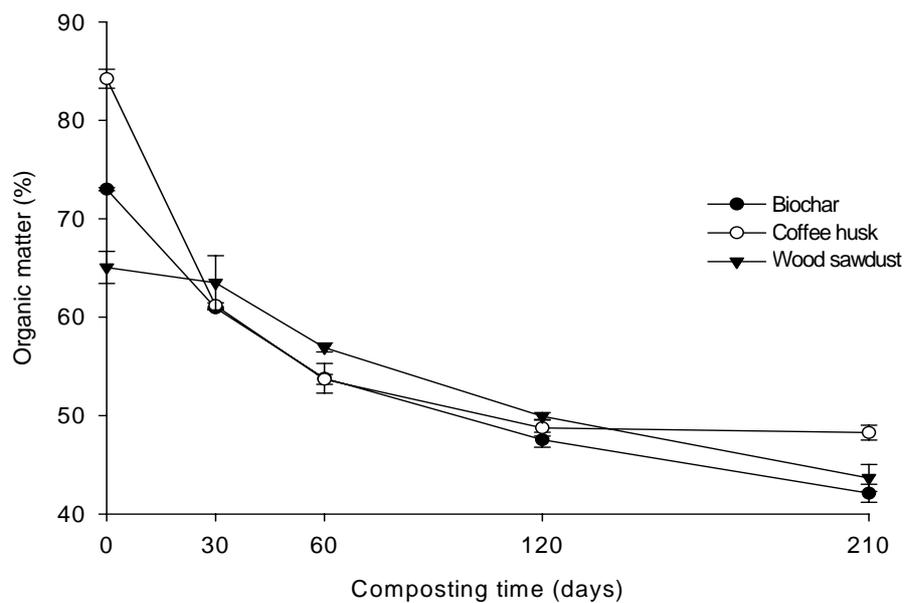


FIGURE 3 Evolution of organic matter in mixtures of poultry manure-biochar (biochar); poultry manure-coffee husk (coffee husk) and poultry manure-wood sawdust (wood sawdust) throughout the composting time.

TABLE 2 Chemical analyses of the organic wastes at different composting times.

Composting time (days)	TOC (g kg ⁻¹)	Total N (g kg ⁻¹)	C/N ratio
PMB: poultry manure-biochar			
0	427.0 a	24.5 c	17.3 a
30	292.0 b	25.0 bc	11.5 b
60	242.5 c	26.5 b	9.0 c
120	230.5 c	27.5 b	8.4 d
210	219.0 c	29.5 a	7.4 d
PMH: poultry manure-coffee husk			
0	446.5 a	23.5 b	18.0 a
30	319.6 b	25.3 b	12.0 b
60	268.2 c	25.0 b	10.5 c
120	242.5 c	26.7 b	9.1 c
210	242.0 c	27.5 a	8.7 c
PMW: poultry manure-wood sawdust			
0	312.5 a	23.0 c	13.4 a
30	281.5 ab	24.0 bc	11.6 b
60	259.0 b	26.0 abc	9.9 c
120	246.5 bc	27.5 ab	8.8 c
210	218.0 c	28.5 a	7.7 c

Columns sharing the same letters do not differ significantly according to mean separation by Tukey tests at propability level $P < 0.05$.

The dynamics of OM degradation was also dependent on the bulking agent used, as observed from the different patterns of OM losses registered during composting (Figure 4). The major losses of OM were during the bio-oxidative phase for all the mixtures, corresponding to the higher temperature values and the maximum microbial activity. In the three cases, the decomposition of the OM is characterised by an initial phase of rapid decomposition, followed by a slower phase of degradation. This behaviour can be described by a first-order kinetic model (Paredes et al., 2000): $OM\ loss = A(1 - e^{-kt})$, where A represents the maximum amount of OM that can be degraded; k , the degradation rate expressed as day^{-1} ; and t represents the

composting time expressed in days. The losses of the OM during composting fitted with a high level of significance ($p < 0.001$) to this first-order equation. The high k values, ranging from 0.009 d^{-1} (PMW) to 0.071 d^{-1} (PMH), reflected the rapid degradation of the composting materials. The mixture prepared with coffee husk (PMH) appeared to be most rapidly degraded, as observed in the high values of both k and the product $A \times k$. In this pile, about 70.5% of the initial OM was mineralised during the first 30 days of composting, and 82.5% was mineralised by the end of the process. The higher OM losses in the pile PMH can be related to the chemical composition of the coffee husk. This waste is characterised by a large amount of carbohydrates (57.8%) and proteins (9.2%) (Pandey et al., 2000). Some of the carbohydrates present in coffee husk (from 18% to 25% by weight) are easily hydrolysed as glucose (Shankaranand & Lonsane, 1994). During the composting process, the intense microbial activity and high temperatures might have facilitated the hydrolysis of some complex polysaccharides in the coffee husk, contributing to the highest OM degradation.

The use of wood sawdust reduced the total OM losses during composting since only 50% of the initial OM was mineralised by the end of the process. The high lignin content of wood sawdust would reduce the microbial degradation due to the chemical complexity of this polymer and also because the physical protection of the cellulose fibrils, which will reduce its availability to microorganisms (Silva et al., 2009).

The use of biochar as a bulking agent caused an intermediate effect on OM degradation dynamics. The OM losses recorded in PMB were much lower than in the PMH mixture. Biochar is characterised by a relative chemical and biological stability due to its high proportion of aromatic structures and high hydrophobicity (Trompowsky et al., 2005), promoting high degree of resistance to a series of chemical oxidants (Skjemstad et al., 1996). However, the mixture prepared with biochar underwent a total OM degradation of 70%, similar or

even higher than other composting mixtures of poultry manure prepared with different bulking agents (Mahimairaja et al., 1994; Silva et al., 2009), suggesting that, despite its inert nature, the biochar has also undergone considerable degradation.

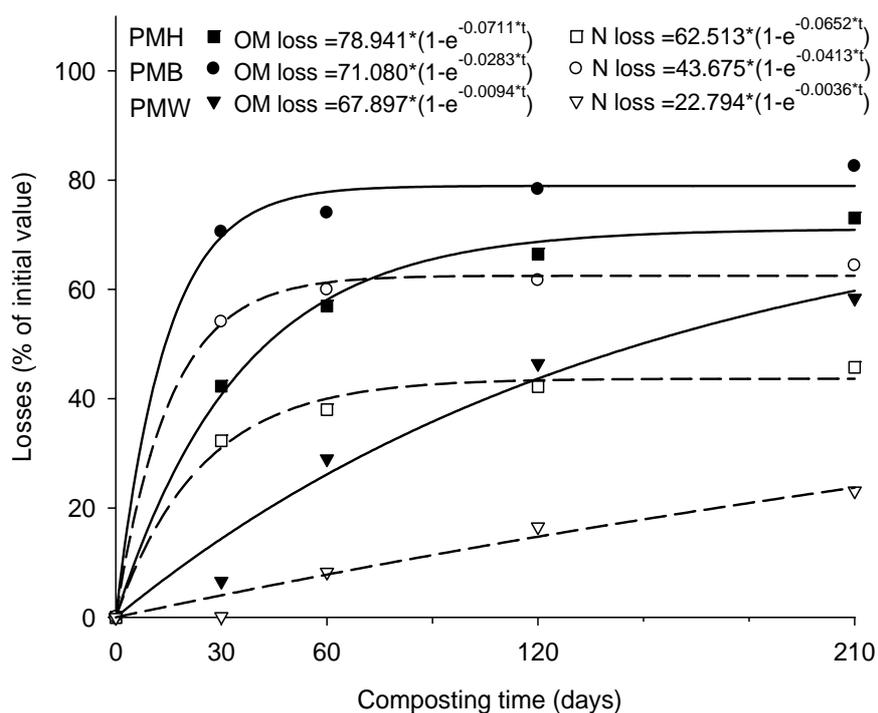


FIGURE 4 Losses of organic matter (OM) and N in the three organic waste mixtures throughout the composting process. PMB: poultry manure-biochar; PMH: poultry manure-coffee husk and PMW: poultry manure-sawdust. Lines represent curve-fitting (OM —; N --). Equations were significant at a probability level of $p < 0.001$.

Different mechanisms have been proposed to explain biochar degradation in soil, among them abiotic oxidation and microbial degradation. The potential degradation of biochar is related to the raw material used for the preparation and also to the charring temperature (Baldock & Smernik, 2002).

These authors found that increasing charring temperatures reduce the ability of microbial inoculum to degrade charred carbon. However, Cheng et al. (2006) demonstrated the importance of abiotic oxidation during short-term incubations of charred materials in soils, involving the formation of new hydrophilic functional groups in the structure that would enhance microbial activity, allowing further degradation. These authors also showed that the incubation at 30°C only caused a minor surface oxidation, whereas abiotic oxidation significantly increased at 70°C, reaching the interior of the particles, making it available to further microbial degradation. In a composting environment, characterised by high temperatures up to 70°C (Figure 1), abiotic oxidation of biochar particles will take place representing an initial degradation step to facilitate further microbial degradation during composting.

The degradation of biochar could have been also enhanced by the large microbial population and diversity colonising the composting piles. Biochar could have been partially degraded by fungi during the composting process, similarly to low-grade coals which are partially decomposed by wood decaying fungi (Hofrichter et al., 1999). Czimeczik et al. (2002), observed that the size of the aromatic cluster of black carbon formed from hardwood (eucalyptus) at temperatures lower than 500°C apparently remained small and lacking bridgehead C, being easier to degrade than highly condensed aromatic structures. The small size of the aromatic cluster may have facilitated the microbial degradation of the biochar used as bulking agent in the present study, which was also prepared from eucalyptus under similar production conditions.

According to Table 1, the biochar used in the mixture PMB presents a reduced content of C, in comparison to the values observed by other authors (Trompowsky et al., 2005). That lower content can be related to the low temperature used during its formation process, which should not cause strong changes in the wood, which showed, presenting modified lignins and some

remaining cellulose and hemicellulose fibrils. This explains the intense degradation suffered by the mixture PMB during the composting process.

5.3 Evolution of water soluble carbon fractions

The initial WSC concentration of the starting mixtures and its evolution during composting (Figure 5) were determined by the chemical composition of the bulking agents. The initial WSC concentration ranged from 18.6 to 49.2 mg g⁻¹ for mixtures PMB and PMH, respectively. The charring temperature ranging used for the production of the biochar promoted the mineralisation of easily degradable and water soluble substances. Consequently, the mixture prepared with biochar showed the lowest initial WSC, compared with the other mixtures. In the case of the mixture prepared with coffee husk, the presence of soluble and easily hydrolysable carbohydrates in the structure (Shankaranand & Lonsane, 1994) has originated a high level of WSC in the starting mixture.

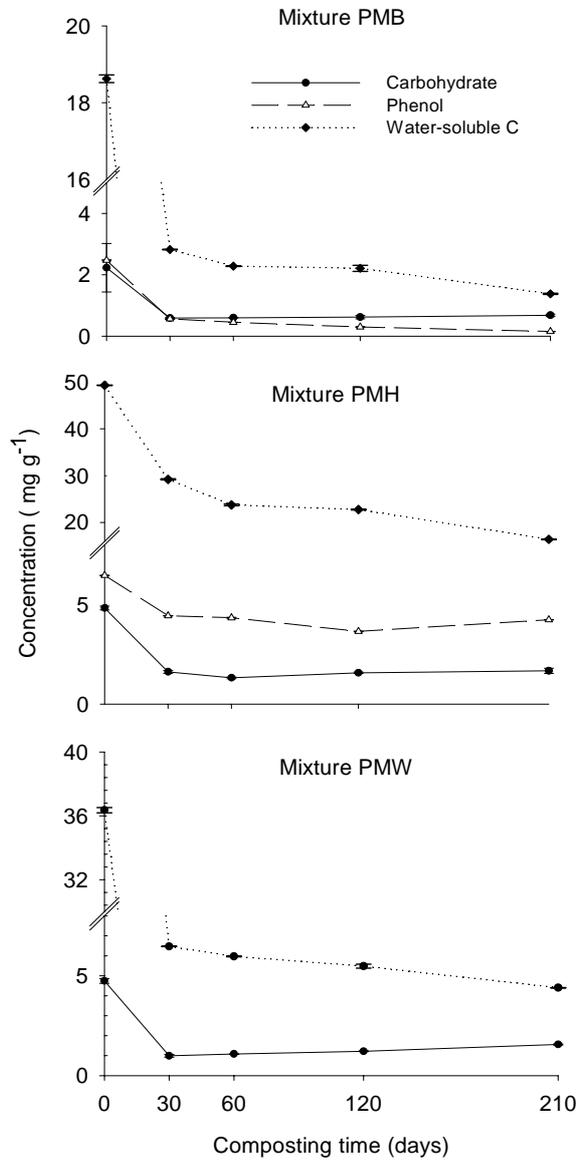


FIGURE 5 Evolution of the carbohydrate, phenol and water-soluble carbon contents in mixtures of poultry manure-biochar (PMB); poultry manure-coffee husk (PMH) and poultry manure-wood sawdust (PMW) throughout the composting time.

A decline in WSC is often used as an indicator of compost stability (Bernal et al., 1998). In the initial phase of organic matter composting, the water-soluble fraction is formed by many easily degradable substances. However, the mature compost is characterised by more stable substances of high molecular mass and low solubility in water (Zbytniewski & Buszewski, 2005). The initial WSC level gradually decreased in the three mixtures during composting, due to the degradation of hemicellulose, sugars, phenolic substances, organic acids, peptides and other easily biodegradable substances of the composting materials (Hsu & Lo, 1999). In the case of the mixtures PMB and PMW, more than 80% of the initial WSC was decomposed during the first 30 days of composting. Afterwards, the WSC levels remained almost unaltered until the end of the process. However, the reduction of WSC was less pronounced in the mixture prepared with coffee husk, where WSC steadily decreased from the beginning to the end of the process. The relative stability of the biochar (Trompowsky et al., 2005) and the high content of lignin present in the wood sawdust decreased the degradation of cellulose and hemicellulose, the main precursors of water soluble substances during composting. After the bio-oxidative phase most of the water soluble compounds present in the raw materials (mainly from the poultry manure) were almost exhausted. The chemical composition of coffee husk, rich in easily hydrolysable carbohydrates, enhanced the formation of water soluble carbohydrates and other soluble carbon fractions during composting, compared with the other bulking agents. Those elevated WSC contents in the PMH mixture may have also supported the microbial activity of the pile, increasing approximately 2 or 3 weeks to the duration of the biooxidative phase, compared with the other two piles (Figure 1).

Huang et al. (2006) reported similar results evaluating the composting of pig manure with sawdust. These authors observed that more than 50% of initial WSC were degraded after 63 days of composting. However, Hsu & Lo (1999),

also studying the composting of pig manure, observed an increase in the content of WSC during the first 18 days of composting, followed by a gradual reduction until the phase of maturation of the compost.

From all the water-soluble substances, carbohydrates and phenols have a special interest for the study of OM degradation since they are generated during the degradation of complex polymers such as cellulose and lignin, and they also may be precursors in the synthesis of humic substances (Stevenson, 1994). The evolution of water-soluble carbohydrates and phenols (Figure 5) showed a similar pattern, characterised by a strong decrease of both fractions during the first 30 days of composting. These organic compounds can be used by microorganisms as a source of C during the first weeks of composting, corresponding to the highest microbial activity in the mixtures.

The mixture prepared with biochar exhibited the lowest concentration of carbohydrates and phenols from the beginning of the process (2.05 and 2.26 mg g⁻¹, respectively). After the initial degradation of these water soluble substances during the first weeks of composting, their concentrations remained almost unaltered until the end of the process (Figure 5). Even though the PMB mixture underwent intense degradation during composting, only a small portion of the biochar degradation products was water soluble. The low concentration of water soluble compounds is in agreement with the biochar structure described by Czimeczik et al. (2002). The degradation of the aromatic clusters, characteristic of the biochar structure, would not allow the generation of large amounts of water soluble substances, as it occurred with other lignocellulosic bulking agents such as a coffee husk and wood. In the other two mixtures, the presence of coffee husk (PMH), characterised by a large amount of phenols, and other soluble compounds (Pandey et al., 2000), and wood (PMW), with a lignocellulosic structure, originated high levels of soluble carbohydrates and

phenols which also increased during the composting process as a consequence of cellulose degradation.

5.4 Organic matter humification

The evolution of the concentrations of the total extractable C (EXC), humic acid C (HAC) and fulvic acid C (FAC) during the composting process in the three mixtures is shown in Figure 6. The mixture PMB registered the lowest amount of alkali extractable carbon fractions, as already observed for the WSC contents. The PMH and PMW mixtures showed high initial levels of EXC, about 54 g kg^{-1} in both cases, compared to PMB (23.1 g kg^{-1}). The concentration of HAC increased significantly during the composting process for the PMB mixture from 8.1 g kg^{-1} in the initial phase of process up to 21.3 g kg^{-1} in the mature compost. The FAC content was reduced during the initial phase of composting in the three mixtures, probably due to the microbial degradation of soluble compounds, and remained almost unchanged until the end of the process. In the PMB mixture, the increasing trend in the amount of EXC was due to the increase in the concentration of HAC, reflecting the degree of humification and maturity achieved by the mature compost (Hsu & Lo, 1999; Tiquia & Tam, 2000).

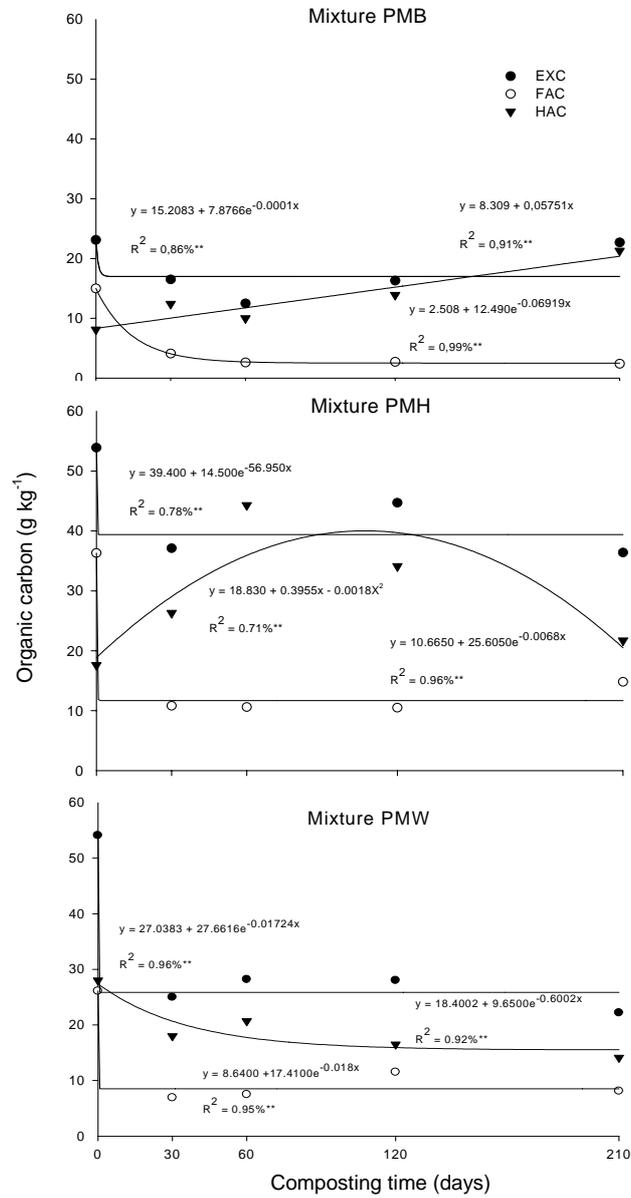


FIGURE 6 Evolution of humic substances-C fractions in mixtures of poultry manure-biochar (PMB); poultry manure-coffee husk (PMH) and poultry manure-wood sawdust (PMW) throughout the composting time. ** Significant at a probability level of $P < 0.01$; NS: Not significant.

Changes in the concentration of the alkali extracted fractions usually depend on the origin and chemical composition of the composted material, which may limit the validity of these fractions as indicators for comparing the maturation in different composting matrices. For this reason, a number of different humification indices have been used such as degree of polymerisation (DP), humification ratio (HR), humification index (HI) and percentage of humic acids (PHA) (Sánchez-Monedero et al., 1999). The evolution of these humification indices during composting is presented in Table 3.

TABLE 3 Humification indexes for the three mixtures during composting process.

Composting time (days)	DP	HR	HI	PHA
PMB: poultry manure-biochar				
0	0.54 d	5.40 c	1.89 d	35.16 d
30	3.01 c	5.64 bc	4.23 c	74.97 c
60	3.87 bc	5.17 c	4.11 c	79.38 bc
120	5.20 b	7.44 b	6.24 b	83.74 b
210	8.87 a	10.47 a	9.85 a	94.08 a
PMH: poultry manure-coffee husk				
0	0.39 c	12.06 b	3.21 d	26.52 c
30	1.60 b	11.63 b	5.44 cd	46.77 b
60	1.71 b	20.51 a	6.79 bc	33.05 c
120	2.32 a	18.62 a	10.17 a	54.69 ab
210	1.47 b	15.19 b	9.04 ab	59.47 a
PMW: poultry manure-wood sawdust				
0	1.10 a	17.32 a	9.00 a	51.83 b
30	2.61 a	8.88 b	6.41 a	72.26 a
60	2.77 a	10.85 b	7.97 a	72.96 a
120	1.43 a	11.90 ab	7.00 a	58.84 ab
210	1.79 a	10.19 b	6.44 a	63.55 ab

DP: Degree of polymerization; HR: Humification ratio; HI: Humification index; PHA: Percentage of humic acids. Columns sharing the same letters do not differ significantly according to mean separation by Tukey tests at propability level $P < 0.05$.

The HR index increased during the composting of PMB and PMH mixtures, as a consequence of the increase in the proportion of alkali soluble carbon in these mixtures, reflecting the intense humification underwent by the organic matter. This increase was more intense at the end of composting, during the maturation phase. The increase of PHA and DP in mixtures PMB and PMH reflected the large increase of the HAC fraction in both piles. The use of biochar and coffee husk as bulking agents has favored the synthesis of more condensed molecules (HAC), rather than the fulvic acid molecules (FAC). In the case of the PMB mixture, the HAC fraction represented 94% of EXC. The high PHA may be related to the chemical composition of biochar, which is composed of a high proportion of condensed aromatic structures (Trompowsky et al., 2005). The small size aromatic cluster formed during the degradation of biochar may have been incorporated into the structure of the humic acids. Since the small aromatic cluster would only contribute to a minor extent to the water soluble fraction, this humification pathway is in agreement with the small changes of the water soluble fractions observed during composting (Figure 6). For the PMW mixture the humification indexes did not follow the same trends observed for the other mixtures, and, in general, there were not significant differences among these parameters during composting. The chemical composition of wood sawdust may limit the validity of these humification indices, since the alkali extraction techniques for humic substances are in general non-specific, and other non-humic compounds are also extracted, such as fats, proteins or carbohydrates (Adani et al., 1997).

The use of the biochar and husk coffee as bulking agents in the composting piles promoted an increase in the HAC fraction and in the humification indices. The increase in humification index for PMB and PMH mixtures may be related to water-soluble carbohydrates and phenols in the humic structure, since these substances are precursors of humification processes

(Stevenson, 1994). Some correlations of between the humification indices and the concentrations of carbohydrates and phenols indicate the possible influence of these fractions in the process of humification (Sánchez-Monedero et al., 1999). An inverse correlations was found between the phenol content and HAC/TOC and HAC/EXC indices in the mixtures poultry manure-biochar and poultry manure-coffee husk (Table 4).

TABLE 4 Correlation between water-soluble carbohydrates and phenols and the different humification indices for the three mixtures during composting time.

Mixture		HAC /TOC	HAC /EXC	HAC/FAC
PMB	Carbohydrates	NS	-0.930**	NS
	Phenols	-0.732*	-0.974**	NS
PMH	Carbohydrates	-0.711*	NS	-0.870**
	Phenols	-0.817**	-0.724*	-0.924**
PMW	Carbohydrates	NS	-0.857**	-0.682*
	Phenols	NS	-0.813**	NS

PMB: poultry manure-biochar; PMH: poultry manure-coffee husk; PMW: poultry manure-wood sawdust. NS – not significant; **, * - significant at a probability level of $P < 0.01$ and $P < 0.05$ respectively.

There was a highly significant correlation between the carbohydrate fraction and the HAC/EXC index in PMB mixture and also to the HAC/TOC and HAC/FAC indices in the mixture prepared with coffee husk as bulking agent. In the case of the mixture prepared with biochar, another important contribution to the humification pathways may be related to its chemical composition. There was a significant increase of the HAC fraction during the process, because of the incorporation of aromatic fractions into the humic structures (Czimezik et al., 2002). During the formation of the biochar, lignin is broken into its building blocks, generating free radicals that regroup and

reorganize, into highly aromatic final products (Trompowsky et al., 2005). A similar behavior was reported by Mondini et al. (2006) during composting of highly lignocellulosic materials. These authors highlighted the importance of the lignin degradation products as a humification pathway during composting of rich lignocellulosic materials.

5.5 Nitrogen losses

The concentrations of N in the different composting mixtures are shown in Table 2. The N concentrations increased in all piles as a consequence of a concentration effect due to the weight reduction underwent during composting. These values were used to calculate the N during composting according to Paredes et al. (2000). Composting of poultry manure causes large losses of N during the process, reducing its agronomical value and, consequently, the quality of the mature compost (Tiquia & Tam, 2000). Losses of N during the composting of poultry manure are due to the high initial ammonia concentration and the presence of easily mineralisable N compounds, such as uric acid (Mahimairaja et al., 1994) that can be released during the initial phases of composting. Different alternatives have been proposed to reduce N losses, such as the use of bulking agents or the addition of different amendments as bedding materials, adsorbents or mineral acidifiers (Kelleher et al., 2002).

The bulking agents used in this study showed contrasting effects on the N losses observed in the different composting mixtures (Figure 4). Total N losses registered during the composting process ranged from 23.1 % to 64.3%, in piles PMW and PMH respectively. The values found in the three treatments are similar to those obtained by Martins & Dawes (1992) during the composting of poultry manure and straw, who found that 67 - 77% of the initial total nitrogen was lost during the process. Even higher losses were registered during the composting of chicken litter (a mixture of chicken manure, waste feed,

feathers and sawdust), where the cumulative N losses ranged between 70.7% and 88.1% by the end of the process (Ogunwande et al., 2008). However, Mahimairaja et al. (1994) found losses of N as low as 11.2% during composting of poultry manure and maize straw.

Nitrogen losses are usually regulated by the initial C/N ratio of the composting mixtures, the presence of recalcitrant carbon fractions such as lignin (Goyal et al., 2005) and also by the organic matter degradation (Barrington et al., 2002). Initial pH of the mixture in the pile could also have serious implications in the ammonia evolution. The initial C/N ratio of the three composting mixtures ranged between 13.6 and 19.0, and these values decreased during the process to final values between 7.4 and 8.8, characteristics of well stabilised composts (Table 2). However, despite the low initial C/N ratio of the PMW mixture (13.6), this pile registered the lowest N loss suggesting the important effect of the C source of the bulking agent used in the mixture. In this study, N losses were determined by the OM degradation rate since both OM and N degradation dynamics followed similar patterns in the three piles (Figure 4). The degradation of OM, and more specifically the ammonification processes, are important factors regulating the amount of NH_4^+ available in the composting mixture (Sánchez-Monedero et al., 2001). This ammonium can be either volatilised as ammonia (in conditions of high temperatures and pH values above 7.5) or immobilised by the microorganisms, avoiding the losses. The highest mineralization rate of the coffee husk will produce large amounts of ammonium, increasing the risk of volatilisation. Barrington et al. (2002) also observed a correlation of N losses and OM degradation pattern and the biodegradability of the bulking agents used for the composting of swine manure.

In the PMB pile, the use of the biochar might have a positive effect in reducing N losses. Hua et al. (2009) observed that the incorporation of bamboo biochar during sludge composting reduced the N losses during the process. The

positive effect was related to the high adsorption capacity of biochar during composting. The bio-oxidation of biochar during composting significantly increased the amount of surface acid groups, especially carboxylic groups, which can retain the ammonium avoiding its volatilisation. A reduction of ammonia volatilisation was also observed in soil amended with black biochar, due to low nitrogen concentrations and the high C/N ratio, favouring the microbial immobilisation of the relatively low amounts of inorganic nitrogen available in the soil (Lehmann & Rondon, 2005). The specific composting conditions of the PMB mixture, characterised by high temperatures and high pH values (above 8), have favoured the volatilisation of ammonia rather than the adsorption process on the particle surface.

6 CONCLUSIONS

Poultry manure is a waste rich in nutrients, mainly nitrogen. However, the contents of C and the C/N ratio of this residue are low. The use of biochar as a bulking agent for the composting of poultry manure allows optimising the process by reducing odour emissions and the losses of N as well as producing mature composts with a balanced nutrient composition. The alkaline pH of all mixtures implies in a great potential to be used as soil conditioner, mainly for soil acidity correction, amongst other applications. The chemical nature of the organic matter of the poultry manure-biochar mixture is characterised by an enrichment of humic acids in relation to the fulvic acid fraction and by the presence of humic-like substances with the highest degree of polymerisation. The mechanisms involved in the humification process during composting and after soil application should be investigated in order to evaluate the potential of biochar for soil C sequestration.

7 REFERENCES

- ADANI, F.; GENEVINI, P.L.; GASPERI, F.; ZORZI, G. Organic matter evolution index (OMEI) as a measure of composting efficiency. **Compost Science & Utilization**, Beltsville, v. 5, n. 2, p. 53-62, Sept./Oct. 1997.
- ADHIKARI, B.K.; BARRINGTON, S.; MARTINEZ, J.; KING, S. Effectiveness of three bulking agents for wood waste composting. **Waste Management**, Padova, v. 29, n. 1, p. 197-203, Jan. 2009.
- BALDOCK, J.A.; SMERNIK, R.J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 33, n. 1, p. 93-109, Sept./Oct. 2002.
- BARRINGTON, S.; CHOINIÈRE, D.; TRIGUI, M.; KNIGHT, W. Effect of carbon source on compost nitrogen and carbon losses. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 83, n. 3, p. 189-194, Sept. 2002.
- BERNAL, M.P.; PAREDES, C.; SÁNCHEZ-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. 1998.
- BRINK JUNIOR, R.H.; DUBACH, P.; LYNCH, D.L. Measurement of carbohydrates in soil hydrolyzates with anthrone. **Soil Science**, Baltimore, v. 89, n. 3, p. 157-166, Mar. 1960.
- BUTLER, T.A.; SIKORA, L.J.; STEINHILBER, P.M.; DOUGLASS, L.W. Compost age and sample storage effects on maturity indicators of biosolids compost. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 6, p. 2141-2148, Nov./Dec. 2001.
- CHAN, K.Y.; ZWIETEN, L. van; MESZAROS, I.; DOWNIE, A.; JOSEPH, S. Agronomic values of greenwaste biochar as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 45, n. 8, p. 629-634, Dec. 2007.
- CHENG, C.H.; LEHMANN, J.; THIES, J.E.; BURTON, S.D.; ENGELHARD, M.H., Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 37, n. 11, p. 1477-1488, Aug. 2006.

CZIMCZIK, C.I.; PRESTON, C.M.; SCHMIDT, M.W.I.; WERNER, R.A.; SCHULZE, E.D. Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 33, n. 11, p. 1207-1223, Nov. 2002.

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**, Oxford, v. 96, n. 14, p. 1584-1591, Mar. 2005.

HAUG, R.T. **The practical handbook of composting engineering**. Florida: Lewis Publisher, 1993. 717 p.

HOFRICHTER, M.; ZIEGENHAGEM, D.; SORGE, S.; ULLRICH, R.; BUBLITZ, F.; FRITSCH, W. Degradation of lignite (low-rank coal) by ligninolytic basidiomycetes and their manganese peroxidase system. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Berlin, v. 52, n. 1, p. 78-84, July 1999.

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

HUA, L.; WU, W.; LIU, Y.; MCBRIDE, M.B.; CHEN, Y. Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment. **Environmental Science & Pollution Research**, Berlin, v. 16, n. 1, p. 1-9, Jan. 2009.

HUANG, G.F.; WU, Q.T.; WONG, J.W.C.; NAGAR, B.B. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 15, p. 1834-1842, Nov. 2006.

ISHIZAKI, S.; OKAZAKI, Y. Usage of charcoal made from dairy farming waste as bedding material of cattle, and composting and recycle use as fertilizer. **Bulletin of the Chiba Prefectural Livestock Research Center**, Ibaraki, v. 4, n. 2, p. 25-28, Nov. 2004. (in Japanese).

KELLEHER, B.P.; LEAHY, J.J.; HENIHAN, A.M.; O'DWYER, T.F.; SUTTON, D.; LEAHY, M.J. Advances in poultry litter disposal technology - a review. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 83, n. 1, p. 27-36, May 2002.

KUWATSOVA, S.; SHINDO, H. Behavior of phenolic substances in the decaying process of plants. Identification and quantitative determination of phenolic acids in rice straw and its decayed products by gas chromatography. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 19, n. 6, p. 219-227, Sept./Oct. 1973.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, London, v. 447, p. 143-144, May 2007.

LEHMANN, J.; RONDON, M. Bio-char soil management on highly weathered soils in the humid tropics. In: UPHOFF, N. (Ed.). **Biological approaches to sustainable soil systems**. New York: Boca Raton, 2005. p. 517-530.

MAHIMAIRAJA, S.; BOLAN, N.S.; HEDLEY, M.J.; MACGREGOR, A.N. Losses and transformation of nitrogen during composting of poultry manure with different amendments: an incubation experiment. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 47, n. 3, p. 265-273, July 1994.

MARTINS, O.; DEWES, T. Loss of nitrogenous compounds during composting of animal wastes. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 42, n. 2, p. 103-111, Apr. 1992.

MONDINI, C.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; SINICCO, T.; LEITA, L. Evaluation of extracted organic carbon and microbial biomass as stability parameters in lingo-cellulosic waste composts. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 35, n. 7, p. 2313-2320, Oct. 2006.

OGUNWANDE, G.A.; OSUNADE, J.A.; ADEKALU, K.O.; OGUNJIMI, L.A.O. Nitrogen loss in chicken litter compost as affected by carbon to nitrogen ratio and turning frequency. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, n. 16, p. 7495-7503, Mar. 2008.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN R.; ROUSSOS, S. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 153-162, Oct. 2000.

PAREDES, C.; ROIG, A.; BERNAL, M.P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; CEGARRA, J. Evolution of organic matter and nitrogen during co-composting of olive mill wastewater with solid organic wastes. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 32, n. 2, p. 222-227, Nov. 2000.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; CEGARRA, 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.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; MARTÍNEZ-PARDO, C.; CEGARRA, J.; PAREDES, C. A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationships between total organic carbon and oxidable carbon. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 57, n. 3, p. 291-295, Apr. 1996.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; PAREDES, C.; BERNAL, M.P. Nitrogen transformations 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.

SENESI, N.; PLAZA, C. Role of humification processes in recycling organic wastes of various nature and sources as soil amendments. **Clean-Air Soil Water**, Weinheim, v. 35, n. 1, p. 26-41, Feb. 2007.

SHANKARANAND, V.S.; LONSANE, B.K. Coffee husk: an inexpensive substrate for production of citric acid by *Aspergillus niger* in a solid-state fermentation system. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, Netherlands, v. 10, n. 2, p. 165-168, Nov. 1994.

SILVA, M.E.; LEMOS, L.T.; CUNHA-QUEDA, A.C.; NUNES, O.C. Co-composting of poultry manure with low quantities of carbon-rich materials. **Waste Management & Research**, Padova, v. 27, n. 2, p. 119-128, Feb. 2009.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; MCCLURE, S.G. The chemistry and nature of protected carbon in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Sydney, v. 34, n. 2, p. 251-271, Jan./Feb. 1996.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W.G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACÊDO, J.L.V.; BLUM, W.E.H.; ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 291, n. 1/2, p. 275-290, Apr. 2007.

STEVENSON, F.J. **Humic chemistry**: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: J. Wiley, 1994. 496 p.

TIQUIA, S.M.; TAM, N.F.Y. Fate of nitrogen during composting of chicken litter. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 110, n. 3, p. 535-541, Dec. 2000.

TROMPOWSKY, P.M.; BENITES, V.M.; MADARI, B.E.; PIMENTA, A.S.; HOCKADAY, W.C.; HATCHER, P.G. Characterization of humic-like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 36, n. 11, p. 1480-1489, Nov. 2005.

WESTERMAN, P.W.; BICUDO, J.R. Management considerations for organic wastes use in agriculture. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 96, n. 2, p. 215-221, Jan. 2005.

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

ZBYTNIIEWSKI, R.; BUSZEWSKI, B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost: part 1: chemical and spectroscopic properties. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 96, n. 4, p. 471-478, Mar. 2005.

CAPÍTULO 3

TERMOGRAVIMETRIA, INFRAVERMELHO E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NA ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DA COMPOSTAGEM DE ESTERCO DE GALINHA

1 RESUMO

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o grau de maturação e de humificação durante o processo de compostagem de esterco de galinha, por meio do emprego de técnicas espectroscópicas e de análise termogravimétrica. Três misturas para compostagem foram preparadas utilizando-se esterco de galinha e os seguintes agentes estruturantes: carvão vegetal, casca de café e serragem, na proporção 1:1 (peso fresco). Foram coletadas, para a realização das análises, subamostras dos resíduos depois de 0, 30, 60, 120 e 210 dias após o início do processo de compostagem. Em cada tempo de coleta, foram extraídas amostras de AH e AF, as quais foram analisadas por meio da técnica de termogravimetria e da espectroscopia na região do infravermelho (IF-TR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C . A termogravimetria evidenciou um aumento na resistência dos materiais húmicos à termodegradação com o avanço da humificação. Os espectros de infravermelho mostraram a presença de grupos alifáticos, aromáticos, -OH fenólicos, carboxílicos e carboidratos. Foram verificados aumentos na absorção referentes aos grupamentos aromáticos e diminuição na região dos carboidratos, para as amostras dos compostos orgânicos, principalmente na mistura de esterco de galinha com carvão vegetal. A espectroscopia de RMN de ^{13}C indicou um pequeno aumento no teor de grupamentos aromáticos e uma redução no teor de grupos alifáticos durante o processo de compostagem.

Palavras-chave: IF-TR, RMN ^{13}C , substâncias húmicas, termodegradação

THERMOGRAVIMETRY, INFRARED AND NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE IN THE ANALYSIS OF THE EVOLUTION OF COMPOSTING OF THE CHICKEN MANURE

2 ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the degree of maturity and humification during composting of chicken manure by using spectroscopic techniques and thermogravimetric analysis. Three mixtures were prepared by mixing chicken manure with different structuring agents, such as charcoal, coffee husky and sawdust in the proportion 1:1 (fresh weight); compost subsamples were collected after 0, 30, 60, 120 and 210 days after the beginning the composting process. At each incubation time, waste samples were used to extract humic and fulvic acids which were analyzed by IF-TR, NMR ^{13}C spectroscopy and thermogravimetric analysis. Thermogravimetry showed an increase in humic material resistance to thermodegradation with increasing humification. The infrared spectra showed the presence of aliphatic, aromatic, phenolic-OH, carboxylic and carbohydrates. Increases were observed in the absorption related to the aromatic groups and a decrease in the carbohydrate for the samples of organic compounds, especially the mixture of chicken manure with charcoal. The NMR ^{13}C spectroscopy has indicated a small increase in the content of aromatic groups and a decrease in aliphatic content with the advance of the composting process.

Keywords: IF-TR, NMR ^{13}C , humic substances, thermodegradation

3 INTRODUÇÃO

A compostagem é um processo aeróbio de decomposição controlada que converte materiais orgânicos biodegradáveis em um produto estável, podendo ser considerado uma versão acelerada do processo natural de transformação da matéria orgânica que ocorre no solo (Provenzano et al., 2001).

Durante o processo de compostagem, a ação e a interação dos microrganismos dependem da ocorrência de condições favoráveis, como temperatura, umidade, aeração, pH, tipos de compostos orgânicos existentes e concentração de nutrientes disponíveis nos materiais compostados ou em suas misturas. As principais transformações que ocorrem durante a decomposição de resíduo e o processo de humificação são as perdas de polissacarídeos e componentes fenólicos, modificações das estruturas de lignina e enriquecimento em estruturas aromáticas não lignínicas de natureza recalcitrante (Zech et al., 1997).

O grau de humificação é um importante parâmetro para se avaliar a maturidade e a estabilidade do composto e, por consequência, o sucesso da aplicação do composto na agricultura e o seu impacto no meio ambiente (Provenzano et al., 2001; Sánchez-Monedero et al., 2002). Diversos métodos são utilizados para se avaliar o grau de maturação dos compostos produzidos, os quais incluem a análise dos atributos físicos: temperatura, odor, coloração, tamanho de partículas, capacidade de retenção de água (Garcia et al., 1992); químicos ou físico-químicos: relação C/N, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica, carbono solúvel em água, teor de substâncias húmicas (Hsu & Lo, 1999); bioquímicos: atividade enzimática (Grebus et al., 1994) e atributos microbiológicos: evolução de gases nitrogenados e de CO₂, atividade microbiana (Iannotti et al., 1994).

Com o aperfeiçoamento das técnicas espectroscópicas, como o infravermelho com transformada de Fourier (IF-TR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C , além dos métodos termodegradativos, muito se tem avançado na análise das transformações ocorridas nas estruturas moleculares das frações orgânicas durante o processo de compostagem, o que permite fazer inferências sobre a maturidade e estabilidade dos compostos (Ait Baddi et al., 2003; Huang et al., 2006; Gómez et al., 2007; Smidt & Meissl, 2007).

Em função da diversidade de atributos a serem analisados e da dinâmica complexa associada ao processo de decomposição, o uso de somente um índice de maturação ou a realização de análises pontuais de evolução do processo não se mostram adequadas para se avaliar a compostagem ao longo do tempo. Dessa forma, a utilização simultânea de várias técnicas é necessária para a compreensão do processo como um todo (Hsu & Lo, 1999), uma vez que há grande variedade de resíduos e uma diversidade de condições em que ocorre o processo de compostagem.

A espectroscopia na região do IF-TR permite analisar a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais oxigenados presentes na matéria orgânica (Stevenson, 1994). Diversos autores têm utilizado essa técnica para descrever processos de compostagem e determinar a maturidade dos resíduos orgânicos (Ouatmane et al., 2000; Smidt et al., 2005) ou caracterizar substâncias húmicas extraídas durante esse processo (Sánchez-Monedero et al., 2002; Jouraiphy et al., 2005), sendo notadas mudanças, principalmente nas regiões de C-alifático, C-aromático e C-polissacarídeos.

A RMN de ^{13}C é uma importante ferramenta na avaliação da maturidade e da estabilidade de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem, por serem obtidas informações sobre o grau de alifaticidade e aromaticidade das amostras e por permitir a identificação de compostos como carboidratos, lignina e grupos alquil, fenólicos e carboxílicos, dentre outros (Preston, 1996).

A análise termogravimétrica permite avaliar o teor de material recalcitrante presente nas substâncias húmicas (Dell' Abate et al., 2003), por meio da medida de perda de massa das amostras, em função do aumento gradual e controlado da temperatura, de modo que diferenças no perfil das curvas de decomposição térmica das substâncias orgânicas podem ser atribuídas ao grau de humificação (Benites et al., 2005; Cunha et al., 2007).

Durante a humificação de resíduos orgânicos ocorre a degradação de compostos mais lábeis, a exemplo de polissacarídeos e carboidratos, e há uma preservação seletiva de estruturas orgânicas mais recalcitrantes como as aromáticas e as carbonílicas (carboxilas, aldeídos e cetonas) (Zech et al., 1997). Dessa forma, o monitoramento do estágio de compostagem e a avaliação da qualidade da matéria orgânica podem ser realizados com o uso de técnicas espectroscópicas, visto que as mudanças ocorridas nos grupamentos funcionais presentes nos compostos orgânicos podem ser avaliadas com o uso do IF-TR. Por outro lado, a RMN ^{13}C possibilita identificar e quantificar os grupamentos estruturais presentes na matéria orgânica (Chen, 2003). Já a análise termodegradativa permite avaliar a resistência do material à degradação térmica, pois se acredita que compostos orgânicos imaturos perdem maior quantidade de massa em temperaturas mais baixas (105°-350°C) e compostos com estágio de humificação mais avançado são degradados em temperaturas elevadas (350°-650°C) (Gómez et al., 2007).

A utilização conjunta dessas diferentes técnicas espectroscópicas implica na obtenção de resultados mais abrangentes e conclusivos sobre o processo de compostagem, já que o cruzamento dos índices de humificação obtidos permite a escolha de protocolos e métodos mais rápidos de avaliação do estágio em que o processo de compostagem se encontra.

Este estudo foi realizado com o objetivo de se avaliar a qualidade da matéria orgânica e o grau de maturação de misturas de esterco de galinha com

carvão vegetal, casca de café ou serragem em processo de compostagem, por meio da análise de assinaturas espectrais de substâncias húmicas em RMN ^{13}C e IF-TR, e pelo emprego da técnica de termogravimetria.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Processo de compostagem

O experimento de compostagem foi realizado por meio da mistura de esterco de galinha, na proporção 1:1 (peso fresco), com carvão vegetal, casca de café e serragem, com três repetições analíticas para cada combinação avaliada. O esterco de galinha foi coletado no aviário do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O carvão vegetal foi obtido por meio da pirólise da madeira de *Eucalyptus grandis* em um forno com pressão atmosférica ambiente e temperatura variando entre 300°-450°C. A casca de café foi coletada no setor de beneficiamento de grãos, na área experimental da UFLA e a serragem era proveniente de cortes de madeiras utilizadas na produção de peças de mobiliário.

Os resíduos compostados foram revirados quatro vezes por semana, durante os primeiros dois meses do experimento, duas vezes, até o quarto mês, e apenas uma vez por semana, até o final do processo de compostagem. A umidade foi controlada e ajustada semanalmente, adicionando-se a quantidade necessária de água para manter os níveis de água entre 50%-60% da capacidade de retenção de água de cada mistura. A temperatura foi medida diariamente, durante os primeiros 60 dias e, em seguida, a cada 3 dias, até o final dos 210 dias de compostagem. Amostras representativas de cada mistura foram coletadas nos tempos de compostagem de 0, 30, 60, 120 e 210 dias. Em seguida, foram secas ao ar, trituradas em grál de porcelana e peneiradas (<0,25 mm).

4.2 Extração e purificação de substâncias húmicas

Amostras de AH e AF das misturas de compostagem avaliadas foram extraídas e purificadas conforme a metodologia recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996), com o uso de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na razão composto:solvente de 1:10 (m:v), em atmosfera inerte de N_2 . A fração AH foi obtida em função da redução do pH da solução até $1,5 \pm 0,5$, utilizando-se HCl 6 mol L^{-1} . A redissolução e a precipitação foram repetidas três vezes. Após essa etapa, o ácido húmico precipitado foi purificado, utilizando-se solução de HF + HCl (preparada com 5 mL de HF 48% e 5 mL de HCl concentrado, com o volume da solução completado para 1 L com água destilada), sendo as amostras agitadas por 12 horas e centrifugadas a 10.000 g , durante 20 minutos, repetindo-se o processo por três vezes. Posteriormente, as amostras foram dialisadas em água deionizada, utilizando-se membranas com poros de massa molecular de exclusão igual a $10.000 \text{ g mol}^{-1}$; a diálise dos materiais foi encerrada quando a condutividade eletrolítica se igualou à da água utilizada na diálise. O tratamento da fração AF foi realizado pela eluição dos extratos em coluna cromatográfica empacotada com resina Amberlite XAD-8. A eluição dos AF adsorvidos na resina foi feita com uma solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O extrato eluído teve o pH imediatamente corrigido para 2,0, com o uso de HCl concentrado e, em seguida, foi passado em outra coluna cromatográfica preenchida com resina Amberlite IR 120⁺, para a remoção do excesso de sais (Thurman & Malcolm, 1981).

Devido à perda das amostras de AH extraídas do tratamento de esterco de galinha combinado com carvão aos 30 dias de compostagem, os resultados das mesmas não foram apresentados.

4.3 Análise elementar

A composição elementar dos AH e AF foi determinada por combustão seca, utilizando-se o analisador elementar Carlo Erba EA1108 CNHS. Os valores de C, N e H foram corrigidos para base seca, não sendo computadas as cinzas, utilizando-se, para isso, as informações obtidas pelos dados termogravimétricos. O teor de O foi determinado por diferença, sendo também calculadas as razões atômicas N/C, O/C e H/C.

4.4 Grupos funcionais ácidos

A acidez total e a acidez carboxílica foram medidas utilizando-se os métodos do hidróxido de bário e o de acetato de cálcio, respectivamente (Perdue, 1985). A acidez fenólica foi calculada por diferença entre a acidez total e a carboxílica.

4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de IF-TR foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro Perkin Elmer, Spectrum 1000, operando em um intervalo de comprimento de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As pastilhas de brometo de potássio (KBr) foram obtidas aplicando-se uma pressão de 10 Mg cm^{-2} , durante 10 minutos, a uma mistura de 1,5 mg de ácido húmico ou 1,0 mg de ácido fúlvico com 300 mg de KBr. Nessa etapa, foram analisadas também amostras dos resíduos orgânicos, coletadas nos diferentes tempos de compostagem, seguindo o mesmo método descrito para os ácidos húmicos.

Após a obtenção dos espectros, foi determinado, para cada amostra do composto, o índice de hidrofobicidade (IH), que foi obtido pela relação entre a intensidade da absorvância de 2.929 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C-H do grupamento hidrofóbico C-H₃ alifático, com o teor de COT (apresentado no capítulo 2) e o índice de condensação (IC), determinado pela relação entre a

intensidade de absorvância nas regiões espectrais de 1.660 e 2.929 cm^{-1} . Essa relação foi dividida, a seguir, pelo teor de COT.

A interpretação dos espectros foi feita tendo como base os estudos de Stevenson (1994), Hsu & Lo (1999), Sánchez-Monedero et al. (2002) e Smidt & Meissl (2007).

4.6 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Foram obtidos espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico, utilizando-se equipamento Varian 300 MHz com rotor de óxido de zircônio, operando na frequência de 75,42 MHz para ^{13}C , com taxa de rotação de 4 kHz. O tempo de contato foi de 1,5 ms e o tempo de aquisição, de 35 ms, com largura do pulso 6,7 μs e ângulo de pulso 90°. A intensidade dos sinais e a contribuição proporcional de cada tipo de carbono foram determinadas pela integração das regiões espectrais, sendo os espectros divididos em quatro regiões: (i) C-alifático não substituído (0-45 ppm), (ii) C O-alifático (45-110 ppm), (iii) C aromático (110-160 ppm) e (iv) C carboxílico (160-240 ppm), conforme descrito em Castaldi et al. (2005) e Fuentes et al. (2007).

O índice de aromaticidade foi calculado pela relação entre a intensidade da absorção na região de C aromático pela região de C alifático (Ait Baddi et al., 2004).

$$\text{Arom. (\%)} = \left[\frac{\text{C Aromático (0-160 ppm)}}{\text{C Alifático + O-Alifático + C Aromático (0-160 ppm)}} \right] \times 100$$

4.7 Análise termogravimétrica

Nessa fase, os termogramas foram obtidos a partir da análise de amostras de AH e AF, utilizando-se o analisador SDT-2960 *simultaneous* DSC-TGA (TA *instruments*). As condições experimentais foram sob ar estático; o peso inicial foi estabilizado em 30°C, seguindo uma programação controlada para a obtenção da curva. As leituras foram realizadas a cada 5°C min⁻¹, até 105°C, esperando-se 10 minutos para seguir as medidas a cada 5° C min⁻¹, até 650°C. O resíduo final, após a queima a 650°C, foi considerado como cinzas. O índice termogravimétrico (ITG) foi determinado conforme Benites et al. (2005), pela razão entre as perdas de peso dos materiais húmicos na faixa de temperatura de 350°-650° C e de 105°-350° C.

$$TG = \left[\frac{\text{Área picos (350 - 650° C)}}{\text{Área picos (105 - 350° C)}} \right]$$

4.8 Análise estatística

Os efeitos do tempo de compostagem e dos agentes estruturantes sobre os atributos avaliados foram testados por meio de análise de variância (ANOVA). Quando as variáveis foram estatisticamente diferentes, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, utilizando-se o programa SISVAR (Ferreira, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição elementar dos ácidos húmico e ácidos fúlvicos

Os resultados da composição elementar dos AH estão apresentados na Tabela 1. O conteúdo de C observado para os AH isolados do tratamento com

carvão vegetal aumentou significativamente durante o tempo de compostagem, entretanto, para as demais misturas, não foram notadas diferenças significativas entre as fases inicial e final do processo de compostagem.

TABELA 1 Composição elementar de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos em diferentes tempos de compostagem.

Tempo (dias)	C N H O				Razão atômica									
	----- % -----				N/C ^a	O/C	H/C							
Esterco de galinha - carvão vegetal														
0	52,51	cA	7,51	bA	5,92	Ab	34,06	aC	1,23	cA	0,49	aB	1,35	aB
30	-		-		-		-		-		-		-	
60	55,36	aA	7,45	cA	5,88	aB	30,58	cC	1,15	dA	0,41	cB	1,27	abB
120	53,64	bA	8,06	aA	5,76	bB	32,53	bC	1,29	bA	0,45	bB	1,29	abB
210	53,34	bA	8,18	aA	5,48	bB	33,74	aC	1,31	aA	0,47	abB	1,23	bB
Esterco de galinha - casca de café														
0	52,42	aB	7,35	dA	6,71	aA	33,51	bB	1,20	cA	0,48	bA	1,54	aA
30	51,63	abB	7,63	cA	6,04	bcA	34,70	aB	1,27	bA	0,50	aA	1,40	bA
60	51,33	abB	7,34	dA	6,00	bcA	34,87	aB	1,22	cA	0,51	aA	1,40	bA
120	51,67	abB	7,95	aA	5,74	cA	34,64	aB	1,32	aA	0,50	aA	1,33	bA
210	52,67	aB	7,81	aA	6,18	bA	33,80	bB	1,27	bA	0,48	bA	1,41	bA
Esterco de galinha - serragem														
0	53,91	aA	5,16	bB	6,52	aA	34,41	cA	0,82	aA	0,48	cA	1,45	aA
30	52,31	bA	4,38	dB	6,09	bcA	37,22	aA	0,72	bA	0,53	aA	1,40	bA
60	52,85	bA	5,42	aB	5,97	cA	35,77	bA	0,88	aA	0,51	bA	1,35	cA
120	53,47	aA	4,54	aB	6,01	cA	35,98	bA	0,73	bA	0,50	bA	1,35	cA
210	53,10	abA	4,15	aB	6,40	abA	36,35	bA	0,67	cA	0,51	abA	1,45	abA
Efeito das misturas														
	**		**		**		**		**		**		**	

^a Expresso como: razão atômica x 10. Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula na coluna não diferiram entre si, no tempo de compostagem e entre as misturas, respectivamente, pelo teste de Tukey, a $p \leq 0,05$. **: significativo a $P \leq 0,01$.

O conteúdo de N aumenta durante a compostagem para todos os tratamentos analisados, sendo os maiores teores observados nas misturas de

esterco de galinha com carvão vegetal e com a casca de café. O incremento no conteúdo de N observado nas três misturas analisadas é um indicativo do aumento do grau de humificação, pois, durante as reações de condensação moleculares há incorporação de compostos nitrogenados às estruturas humificadas (Stevenson, 1994).

Os teores de H reduziram significativamente durante o processo de compostagem para as misturas de esterco de galinha com carvão vegetal e com casca de café, entretanto, no tratamento com serragem, amostras de AH isoladas após 210 dias de compostagem apresentaram conteúdos similares aos observados no início da compostagem. A diminuição no conteúdo de H indica a substituição ou a fusão de cadeias alifáticas para formar grupos aromáticos (Huang et al., 2006). O uso do carvão como agente estruturante pode ter contribuído com o conteúdo reduzido de H encontrado na mistura do esterco de galinha com carvão vegetal, pois substâncias húmicas extraídas de carvão são caracterizadas por serem estruturas aromáticas condensadas e deficientes em H (Kramer et al., 2004).

A partir da composição elementar dos AH, foram obtidas as razões atômicas N/C, O/C e H/C, que podem ser utilizadas para analisar o comportamento químico das substâncias húmicas. Os valores encontrados para a razão N/C sofreram uma redução durante o período de compostagem nas misturas de esterco de galinha com carvão vegetal e serragem; entretanto, comparando-se as três misturas, não foram observadas diferenças significativas entre elas.

A razão O/C pode ser considerada como um indicador do grau de condensação/humificação e do teor de grupos funcionais carboxílicos nas SH (Xiaoli et al., 2007). A menor razão O/C observada nos AH extraídos do composto preparado com carvão vegetal sugere que elas são menos oxidadas e

apresentam maior grau de humificação quando comparadas aos AH extraídos das misturas de esterco com casca de café e com serragem.

A razão H/C tem sido utilizada como um indicador da aromatização e condensação de SH durante o processo de humificação (Polak et al., 2005). De acordo com os resultados apresentados, há uma redução durante o processo de compostagem nessa relação para os compostos preparados com carvão vegetal e casca de café, sugerindo um aumento no conteúdo de grupamentos aromáticos em detrimento de estruturas alifáticas. Observa-se que, para todas as misturas avaliadas neste estudo, os valores da razão H/C são sempre maiores que 1, o que confere aos AH uma natureza mais alifática (Stevenson, 1994). Entretanto, a compostagem de esterco de galinha com carvão vegetal apresentou menor razão H/C, o que confirma sua maior aromaticidade em relação às demais misturas analisadas.

A composição elementar dos AF diferiu das obtidas para as amostras de AH (Tabela 2). Em comparação com os AH, em geral, os AF apresentaram menores teores de C, N e H, para todos os compostos analisados. Os conteúdos de C dos AF não diferiram significativamente entre os compostos orgânicos. Os maiores teores de N e H foram verificados para os compostos preparados com esterco de galinha combinado com o carvão vegetal e com a casca de café.

Os valores encontrados para a razão N/C no composto de esterco de galinha com serragem foram mais baixos que os observados para as demais misturas. Não foram observadas diferenças significativas nas razões O/C e H/C entre os compostos orgânicos, entretanto, comparando-se os valores da razão O/C entre os AH e AF, possivelmente, os maiores valores encontrados nos AF podem estar relacionados com a maior proporção de grupos carboxílicos (Tabela 4), pois a razão O/C de substâncias húmicas correlaciona-se positivamente com a concentração dos ácidos carboxílicos (Xiaoli et al., 2007).

TABELA 2 Composição elementar de ácidos fúlvicos extraídos de resíduos orgânicos em diferentes tempos de compostagem.

Tempo (dias)	C	N	H	O	Razão atômica		
					N/C ^a	O/C	H/C
----- % -----							
Esterco de galinha - carvão vegetal							
0	48,58 cA	5,96 aAB	5,91 aAB	39,56 bA	1,05 cA	0,61 cA	1,46 aA
30	45,74 eA	6,51 bAB	4,62 bAB	43,13 aA	1,22 aA	0,71 aA	1,21 bA
60	49,75 bA	6,06 bAB	4,90 bAB	39,29 bA	1,04 cA	0,59 cA	1,18 bA
120	47,41 dA	5,94 bAB	4,62 bAB	42,03 aA	1,07 bA	0,67 bA	1,17 bA
210	51,66 aA	6,46 aAB	4,86 bAB	37,01 cA	1,07 bA	0,54 dA	1,13 bA
Esterco de galinha - casca de café							
0	45,97 cA	6,61 bA	5,70 bA	41,73 bA	1,23 aA	0,68 bA	1,49 aA
30	47,95 bA	6,01 cA	5,05 bA	40,99 bA	1,07 bA	0,64 dA	1,26 bA
60	47,82 bA	5,88 cA	5,29 bcA	41,00 bA	1,05 cA	0,64 dA	1,33 bA
120	45,78 cA	5,56 dA	4,80 dA	43,86 aA	1,04 cA	0,72 aA	1,26 bA
210	48,91 aA	9,87 aA	7,43 aA	43,61 aA	1,07 bA	0,66 cA	1,13 cA
Esterco de galinha - serragem							
0	48,25 aA	5,63 aB	5,74 aB	40,38cA	1,00 aB	0,63 cA	1,43 aA
30	47,30 abA	5,01 cB	4,88 bB	42,81bA	0,91 cB	0,68 bA	1,24 bA
60	46,69 bA	5,14 cB	4,46 bB	43,71bA	0,94 bB	0,70 bA	1,15 bA
120	44,89 cA	4,61 dB	4,51 bB	45,99aA	0,88 dB	0,77 aA	1,21 bA
210	46,86 bA	5,37 bB	4,60 bB	43,16bA	0,98 aB	0,69 bA	1,18 bA
Efeito da mistura	*	**	*	*	**	*	*

^a Expresso como: razão atômica x 10. Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula na coluna não diferiram entre si, no tempo de compostagem e entre as misturas, respectivamente, pelo teste de Tukey, a $p \leq 0,05$. **: significativo a $P \leq 0,01$.

5.2 Grupamentos funcionais ácidos

A acidez total dos AH (Tabela 3) teve aumentos significativos com o avanço do processo de compostagem em todas as misturas avaliadas. Os maiores teores foram encontrados no composto de esterco de galinha com carvão vegetal, no qual foi observado valor de acidez total de $854 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

TABELA 3 Teores de grupos funcionais de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos em diferentes tempos de compostagem.

Período de compostagem (dias)	Acidez total	Acidez carboxílica	Acidez fenólica
	----- cmol _c kg ⁻¹ -----		
Esterco de galinha - carvão vegetal			
0	754 cA	262 cA	491 dA
30	-	-	-
60	820 bcA	261 cA	559 bA
120	961 aA	303 bA	659 aA
210	854 abA	319 aA	535 cA
Esterco de galinha - casca de café			
0	522 dB	263 dA	259 dC
30	707 bB	277 dA	432 aC
60	722 aB	307 cA	407 abC
120	684 bB	332 bA	339 bcC
210	603 cB	361 aA	364 cC
Esterco de galinha - serragem			
0	629 bB	199 bcB	429 abB
30	530 cB	192 cB	339 bB
60	692 abB	222 aB	471 aB
120	711 aB	225 aB	488 aB
210	725 aB	201 bB	523 aB

Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula na coluna não diferiram entre si, no tempo de compostagem e entre as misturas, respectivamente, pelo teste de Tukey, a $P \leq 0,05$.

Dentre os grupamentos funcionais estudados, observou-se maior quantidade de grupamentos carboxílicos nos compostos preparados a partir das misturas de esterco de galinha com carvão vegetal e com a casca de café, em comparação com o composto preparado com a serragem. A maior parte da acidez total ocorreu devido à contribuição da acidez fenólica, havendo uma diferença significativa entre todos os compostos orgânicos, sendo os maiores teores foram verificados no composto preparado com carvão vegetal.

De maneira geral, o aumento da aromaticidade dos AH observada nos compostos preparados com carvão vegetal e com a casca de café (indicado pela diminuição da razão H/C) foi acompanhado pelo aumento da acidez total e carboxílica.

Ao comparar a acidez total das SH foram encontrados maiores valores para os AF em relação aos AH (Tabela 4), o que está de acordo com o grau elevado de oxidação, ou seja, com o alto conteúdo de O observado nessas frações húmicas. As menores concentrações da acidez total foram verificadas para as amostras de AF extraídas do composto preparado com esterco de galinha com carvão vegetal, sendo a maior contribuição devido à acidez carboxílica. Entretanto, para as misturas de esterco de galinha com casca de café e com serragem, as maiores contribuições foram decorrentes da acidez fenólica.

TABELA 4 Teores de grupos funcionais de ácidos fúlvicos extraídos de resíduos orgânicos em diferentes tempos de compostagem.

Período de compostagem (dias)	Acidez total	Acidez carboxílica	Acidez fenólica
	----- cmol _c kg ⁻¹ -----		
Esterco de galinha - carvão vegetal			
0	949 aB	551 abA	397 aC
30	689 bB	506 cA	186 abC
60	589 bB	544 bcA	45 cC
120	585 bB	470 aA	115cC
210	570 cb	558 abA	12 cC
Esterco de galinha - casca de café			
0	1.133 cA	544 cA	561 bB
30	1.133 cA	587 bA	516 bcB
60	1.468 aA	505 cA	963 aB
120	1.241 abA	646 aA	546 bB
210	708 dA	391 dA	316 cB
Esterco de galinha - serragem			
0	1.394 aA	333 cB	1.060 aA
30	1.246 abA	440 bB	805 bA
60	1.152 abA	484 aB	667 bA
120	1.283 abA	489 aB	794 bA
210	1.049 cA	407 aB	641 bA

Médias seguidas de mesma letra minúscula e maiúscula na coluna não diferiram entre si, no tempo de compostagem e entre as misturas, respectivamente, pelo teste de Tukey, a $P \leq 0,05$.

5.3 Análise termogravimétrica

As técnicas baseadas no comportamento térmico são muito úteis na avaliação do processo de compostagem, pois são utilizadas para caracterizar o grau de maturidade (Gómez et al., 2007). Os diagramas termogravimétricos e as perdas de massas relativas às temperaturas de 0°-650°C dos AH são apresentados na Figura 1 e na Tabela 5.

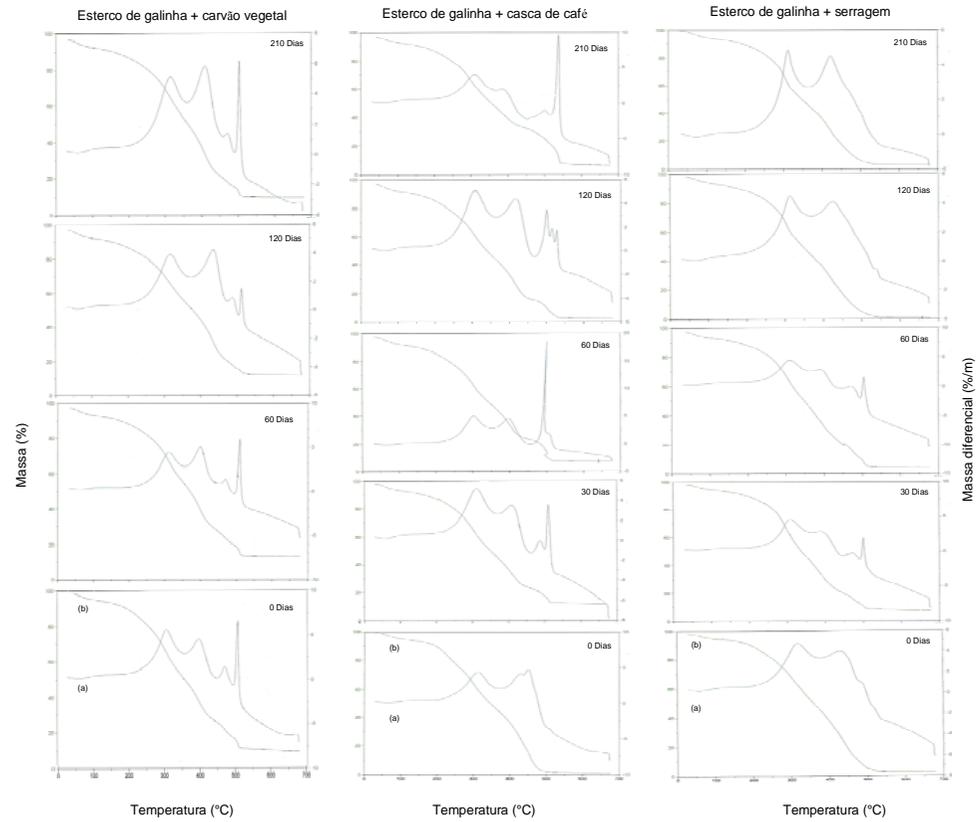


FIGURA 1 Diagrama termogravimétrico de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem. (a) perda de massa relativa e (b) perda de massa diferencial.

TABELA 5 Perdas de massas relativas de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem.

Faixa de temperatura (°C)	Dias de compostagem				
	0	30	60	120	210
Esterco de galinha - carvão vegetal					
0-105	4,85	-	7,62	7,97	4,61
105-350	45,43	-	41,22	41,16	38,72
350-450	24,76	-	31,44	30,23	27,48
450-650	24,92	-	19,72	19,97	26,58
ITG	1,11	-	1,24	1,21	1,39
Esterco de galinha - casca de café					
0-105	4,87	7,23	8,28	8,38	7,73
105-350	51,42	47,36	43,46	47,96	42,01
350-650	43,50	44,85	48,10	42,98	49,51
ITG	0,84	0,94	1,10	0,89	1,18
Esterco de galinha - serragem					
0-105	4,43	5,97	6,67	6,13	4,92
105-350	49,56	51,92	46,71	50,02	48,45
350-650	45,64	41,71	46,00	43,25	46,06
ITG	0,91	0,80	0,98	0,86	0,95

A decomposição térmica dos AH extraídos do composto de esterco de galinha com carvão vegetal apresentou uma reação endotérmica e três reações exotérmicas. A reação endotérmica ocorreu entre as temperaturas de 0° e 105°C, que é relacionada à perda de massa devido à desidratação das amostras. A primeira reação exotérmica foi observada entre as temperaturas de 105° a 350°C, associada à decomposição de carboidratos e de polissacarídeos (Laird et al., 2008). As maiores perdas (45%) foram observadas na fase inicial do processo de compostagem.

A segunda reação exotérmica ocorreu entre as temperaturas de 350° a 450°C, na qual as maiores perdas de massa associadas a esta faixa de temperatura foram de 31% para as amostras de AH extraídas aos 60 dias de compostagem, devido à combustão de compostos fenólicos e ligninas. A terceira

reação ocorreu entre as temperaturas de 450° e 650°C, que é relacionada à termodegradação de núcleos aromáticos condensados (Laird et al., 2008). De acordo com os resultados observados na compostagem de esterco de galinha com carvão vegetal, pode-se observar, no início do processo, que elevados percentuais de perda de massa foram obtidos na primeira reação exotérmica, em função do maior conteúdo de substâncias facilmente degradáveis. Entretanto, após 210 dias de compostagem, há uma redução no percentual dessas perdas e ocorre um incremento nos valores da segunda e da terceira reações, devido ao aumento de estruturas mais aromáticas.

Os AH extraídos das misturas de esterco de galinha com casca de café e com serragem apresentam dois picos exotérmicos. O primeiro ocorre entre as temperaturas de 105° e 350°C e o segundo, entre 450° e 650°C que correspondem, respectivamente, à volatilização de compostos de cadeias mais simples como as moléculas alifáticas ou carboidratos e a oxidação de estruturas mais aromáticas (Som et al., 2009).

Na fase inicial da compostagem, as maiores perdas de massa ocorreram na primeira reação exotérmica, com uma perda de peso de 51% para a mistura de esterco com casca de café e de 49% para o esterco combinado com a serragem. Já na fase final do processo de compostagem (210 dias), no tratamento no qual se utilizou a casca de café, com a estabilização da matéria orgânica, houve maior resistência à termodegradação, sendo constatada maior perda de massa na segunda reação exotérmica. Contudo, para o composto de esterco de galinha com serragem, esse comportamento não foi observado.

O índice termogravimétrico (ITG) é um parâmetro para avaliar o nível de maturação da matéria orgânica em compostos (Dell'Abate et al., 2003), pois indica a quantidade relativa de frações mais estáveis termicamente da matéria orgânica em relação a uma menos estável (Som et al., 2009).

O ITG calculado para as amostras de AH aumenta com o processo de compostagem para as misturas de esterco de galinha com carvão vegetal e com casca de café, evidenciando um gradiente de resistência à degradação térmica das amostras desde o início da compostagem, de menor ITG, até o composto estabilizado, de maior ITG. Entretanto, no composto preparado com esterco mais serragem, não foram identificados incrementos nesse índice.

Comparando-se o ITG nas três misturas analisadas, observa-se que, após 210 dias de compostagem, o composto de esterco de galinha com carvão vegetal apresentou os maiores valores, o que pode estar relacionado com a maior proporção de grupamentos aromáticos altamente condensados oriundos do carvão vegetal, pois os AH de origem pirogênica apresentam maior resistência à oxidação térmica, em função da ocorrência de núcleos aromáticos policíclicos nos mesmos (Benites et al., 2005). De acordo com Cunha et al. (2007), quanto menor a razão atômica H/C, maior a resistência da amostra à termodegradação, o que confirma os resultados obtidos no presente estudo, uma vez que o composto de esterco de galinha com carvão vegetal apresentou a menor razão H/C, em comparação com as demais misturas.

A termodegradação dos AF (Figura 2 e Tabela 6) apresentou duas reações exotérmicas nas mesmas faixas de temperaturas ocorridas nas amostras de AH extraídas dos compostos de esterco de galinha com casca de café e com serragem. De maneira geral, verificou-se maior proporção de perda de massa na primeira faixa de temperatura dos AH (105° a 350°C), quando comparados com os AH (Tabela 5). Como consequência, os AF apresentam menores ITG. Dessa forma, pode-se inferir que essas frações da matéria orgânica apresentam maior grau de alifaticidade em relação ao AH (Ibarra et al., 1994).

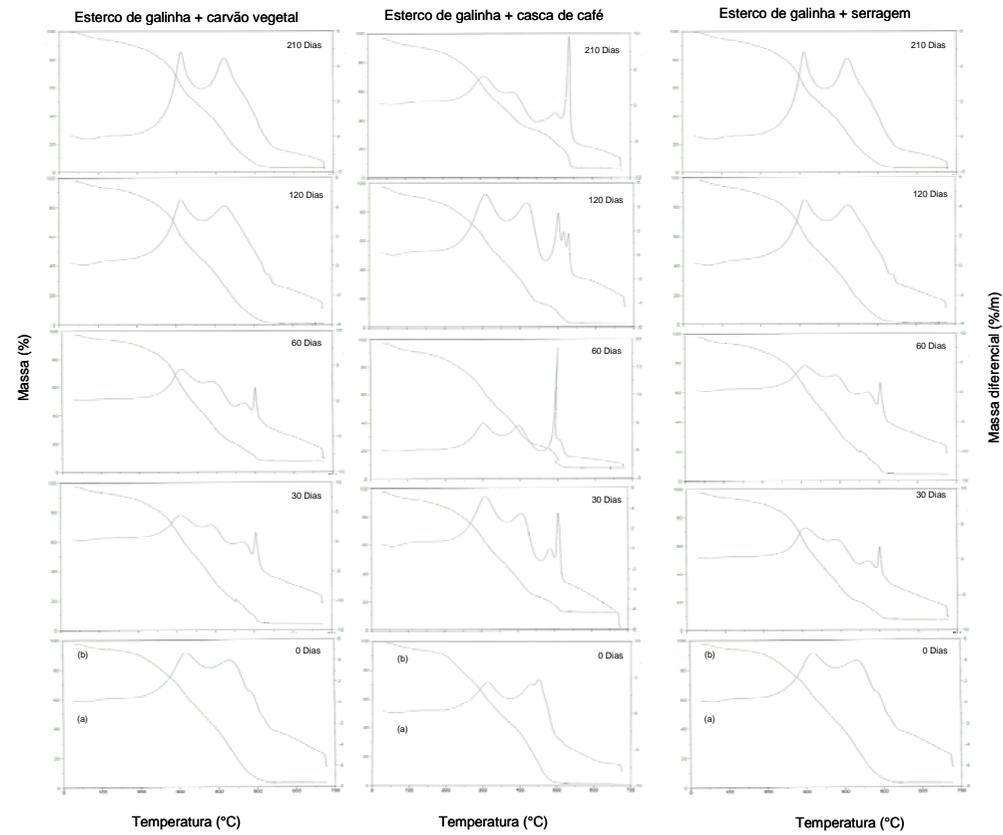


FIGURA 2 Diagrama termogravimétrico de ácidos fúlvicos extraídos de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem. (a) Perda de massa relativa e (b) perda de massa diferencial.

TABELA 6 Perdas de massas relativas de ácidos fúlvicos extraídos de resíduos orgânicos durante o processo de compostagem.

Faixa de temperatura (°C)	Dias de compostagem				
	0	30	60	120	210
Esterco de galinha - carvão vegetal					
0-105	8,67	4,05	6,97	3,94	6,93
105-350	57,29	28,9	52,74	58,38	49,30
350-450	33,86	66,41	39,92	37,69	43,32
ITG	0,59	2,29	0,69	0,64	0,87
Esterco de galinha - casca de café					
0-105	9,08	7,95	6,76	7,81	4,45
105-350	54,03	50,09	49,78	50,42	32,23
350-650	36,70	41,66	43,26	40,58	63,00
ITG	0,67	0,83	0,86	0,80	1,95
Esterco de galinha - serragem					
0-105	7,32	5,33	5,71	4,97	2,86
105-350	46,06	38,76	29,85	40,74	37,15
350-650	47,24	55,55	66,17	54,05	59,48
ITG	1,02	1,43	2,21	1,32	1,60

5.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho dos AH são apresentados na Figura 3. A faixa de absorção de 3.400-3.300 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento de grupos OH em pontes de H inter e intramoleculares e ou de estiramento N-H de grupamentos amina e amidas. Nessa faixa espectral, verificou-se a presença de uma larga banda de absorção em todos os espectros obtidos, não sendo possível constatar diferenças na intensidade dessas bandas durante a compostagem dos resíduos devido às forças das ligações intramoleculares, uma vez que quanto mais forte a ponte de H, mais energia é necessária para estirar as ligações e mais larga é a absorção nessa região.

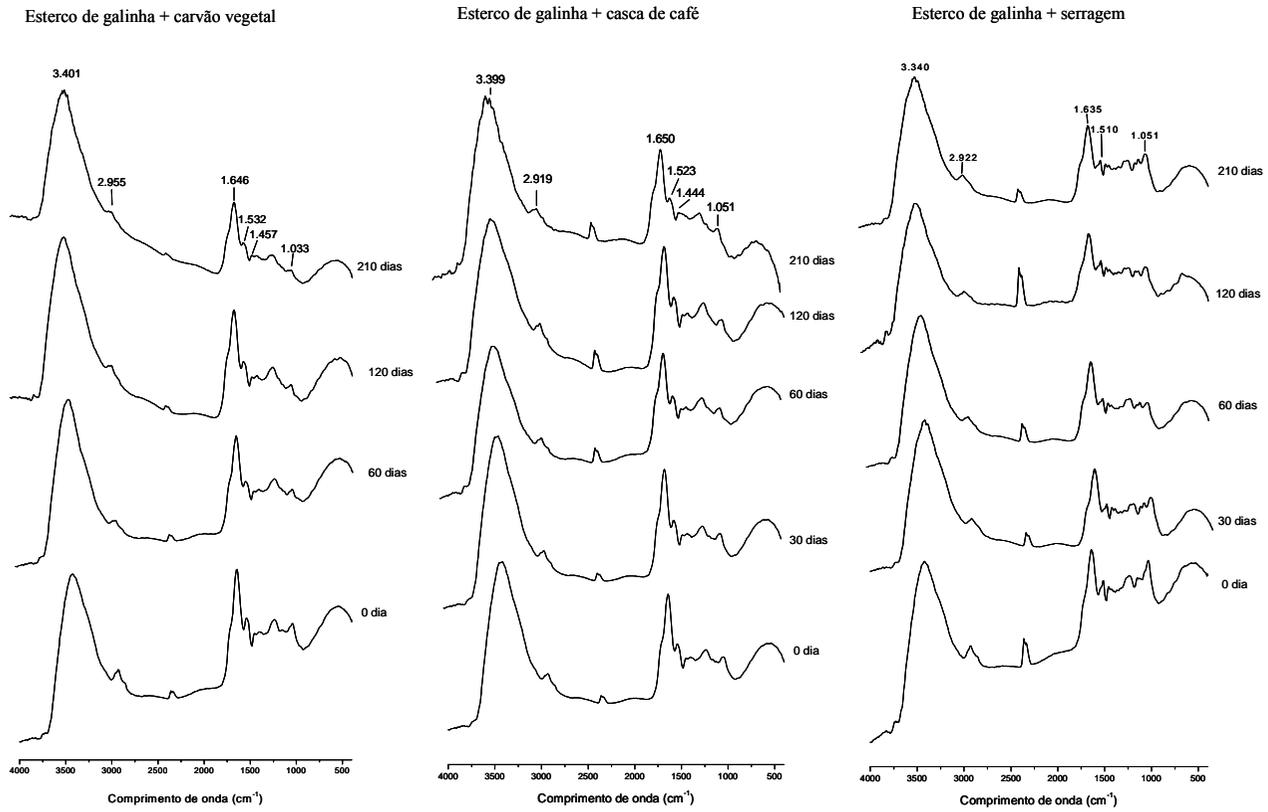


FIGURA 3 Espectos no infravermelho de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos durante compostagem.

Bandas de absorção no comprimento de onda 2.920-2.850 cm^{-1} são atribuídas à presença de grupos metil e metileno (estiramentos C-H de grupos CH_2 e CH_3) de cadeias orgânicas alifáticas. Constata-se, neste estudo, que todos os espectros apresentaram bandas de absorção nessa faixa e que as bandas foram mais intensas nos tempos iniciais da compostagem, o que confirma a presença de estruturas alifáticas observadas pela maior relação H/C (Tabela 1). Dentre as misturas, o composto orgânico preparado com carvão vegetal foi o que apresentou as menores intensidades de absorção nessa faixa espectral, sendo influenciado, possivelmente, pela composição química do carvão, que apresenta menor quantidade de grupos alifáticos, uma vez que, durante a pirólise, ocorre a degradação desses grupos (Trompowsky et al., 2005).

Pequenas bandas de absorção foram observadas no comprimento de onda 1.720 cm^{-1} , que é característico do estiramento C=O de grupos carboxílicos e de cetonas. Todos os espectros obtidos apresentam o mesmo padrão em relação a essa banda espectral, a presença de um pequeno ombro, não sendo possível verificar diferenças durante o processo de compostagem.

A região de 1.630-1.660 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O de grupos carboxilas e carbonilas e à deformação N-H de amidas primárias. Durante a compostagem, há um incremento na intensidade de absorção nessa região espectral, para as misturas de esterco de galinha com carvão vegetal e com casca de café.

A banda de absorção na região de 1.520-1540 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação C=C de estruturas aromáticas, sendo observadas em todos os espectros. As bandas de absorção entre 1.300-1.450 cm^{-1} podem ser características de vibrações assimétrica e simétrica de estruturas de COO^- . Nessa região espectral, foram observadas bandas referentes a esses grupamentos durante todos os períodos de compostagem para as três misturas avaliadas.

Na faixa espectral de 1.220 cm^{-1} , surgem bandas de absorção características de estiramento C-O e estiramento C-O-C de aril éter e fenóis. Ao analisar os espectros, observa-se que as bandas de absorção foram evidentes em todas as amostras. Essas absorções foram mais intensas que as atribuídas às deformações OH dos grupamentos COOH ($1.240\text{-}1.250\text{ cm}^{-1}$), o que confirma a maior acidez fenólica encontrada nas análises dos grupamentos funcionais (Tabela 3). Outra variação observada nos espectros é uma progressiva redução na intensidade de absorção da banda $1.030\text{-}1.160\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento C-O de polissacarídeos. Essas alterações sugerem a degradação de compostos mais biodisponíveis, como carboidratos simples e polissacarídeos, com o avanço do processo de compostagem.

Os espectros de IF-TR para os AF (Figura 4) apresentam mudanças mais bem definidas durante o processo de compostagem, em relação aos obtidos para AH. Embora os espectros tenham bandas de absorção semelhantes, ocorre uma diferença na intensidade de absorção, de modo que, durante a compostagem, verifica-se uma redução na intensidade de absorção das bandas 3.400 , 2.900 , 1.540 e 1.040 cm^{-1} em todos os compostos orgânicos avaliados, indicando, dessa forma, a degradação de grupos alcoólicos, fenólicos, alifáticos e de polissacarídeos.

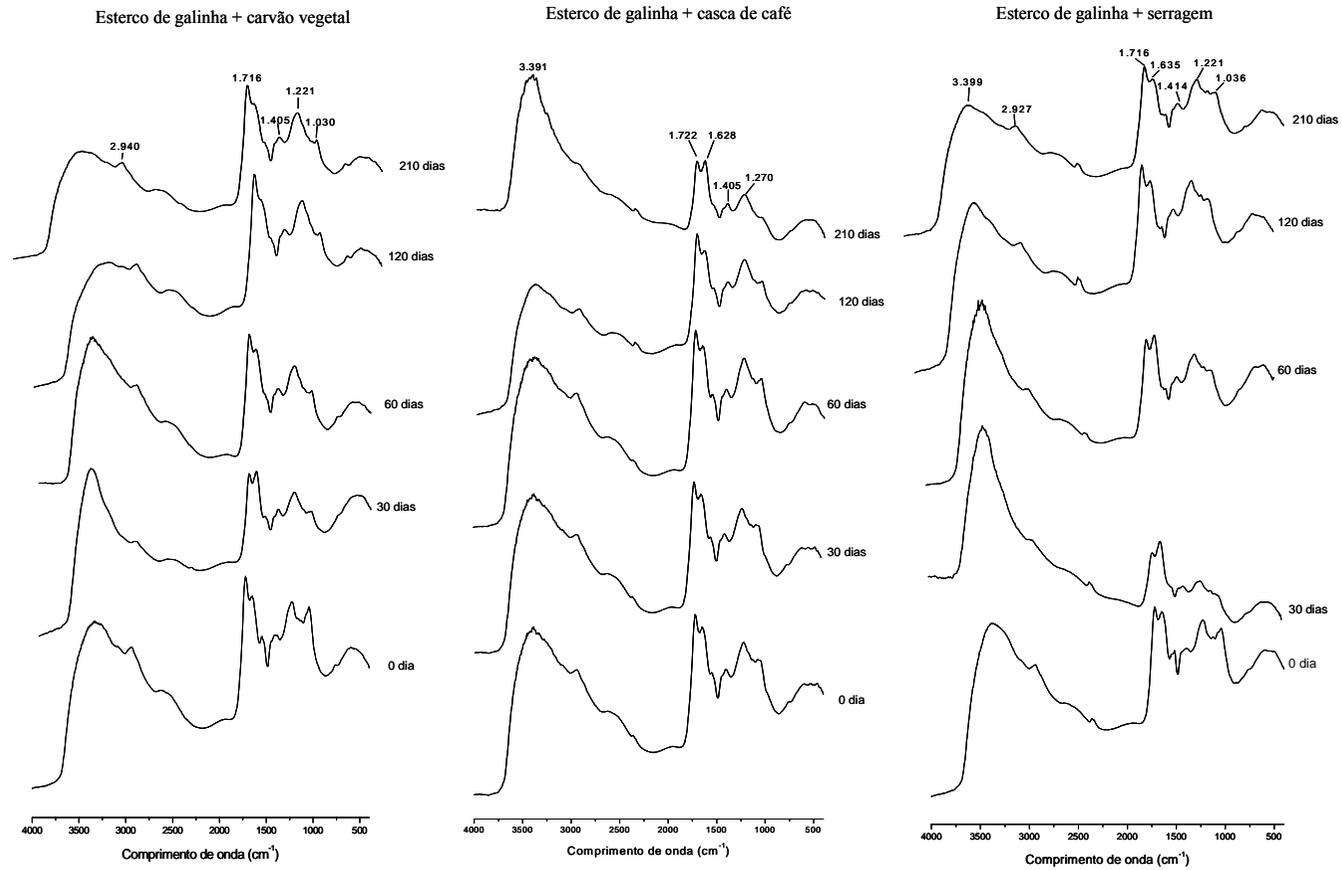


FIGURA 4 Espectos no infravermelho de ácidos fúlvicos extraídos de resíduos orgânicos durante compostagem.

Os espectros obtidos das misturas de compostagem (Figura 5) apresentam características distintas das observadas nas amostras de AH e AF, com reduções bastante evidentes na intensidade de absorção da faixa espectral 2.850-2920 cm^{-1} que corresponde ao estiramento alifático de grupo C-H. Os espectros apresentaram também diferenças na região conhecida como de impressão digital (800-1.400 cm^{-1}), que corresponde à faixa de absorção dos grupamentos funcionais pouco afetados pelo restante da molécula, o que possibilita o estudo das transformações dos compostos analisados. De modo geral, as mudanças nos espectros do IF-TR obtidos dos resíduos orgânicos compostados indicam que os constituintes da matéria orgânica mais facilmente degradáveis, como polissacarídeos e cadeias alifáticas curtas, foram quimicamente ou biologicamente oxidadas com o aumento do tempo de compostagem, como pode ser constatado por meio dos índices de hidrofobicidade (IH) e condensação (IC), que são apresentados na Tabela 7.

Foram observadas diferenças significativas para os valores de IH obtidos nos diferentes tempos de compostagem, sendo os maiores índices observados para os primeiros dias de compostagem, para todas as misturas avaliadas, havendo uma redução até a fase de maturação do composto. Assim, em função dos resultados observados, pode-se deduzir que está ocorrendo a degradação de compostos mais alifáticos, pois, segundo Capriel et al. (1995), quanto menor o IH, mais reduzida é a concentração de C-alifático.

O IC é utilizado na avaliação do grau de condensação/humificação da matéria orgânica (Freixo et al., 2002). Sob essa perspectiva, foram obtidos, neste estudo, maiores valores de IC no final do processo de compostagem, podendo-se inferir que a matéria orgânica apresenta estruturas mais humificadas.

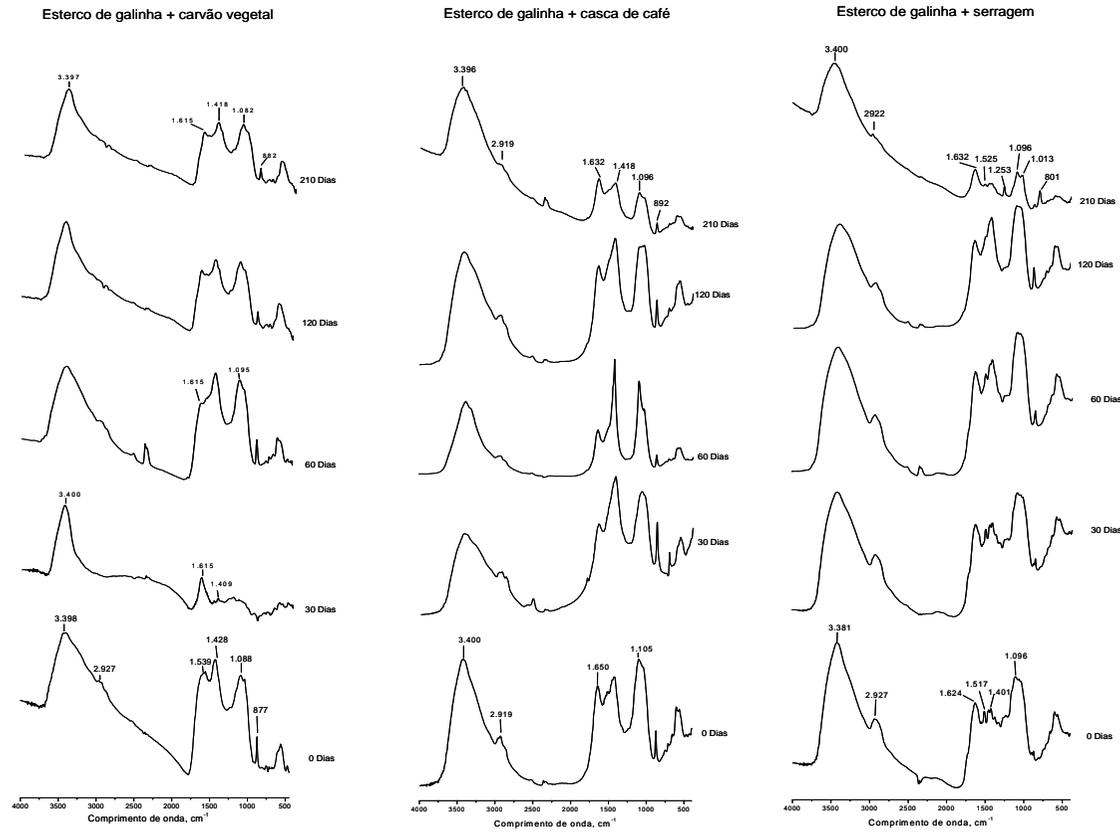


FIGURA 5 Espectros no infravermelho de resíduos orgânicos durante compostagem.

TABELA 7 Índices de hidrofobicidade (IH) e de condensação (IC) de resíduos orgânicos durante processo de compostagem.

Índices	Dias de compostagem				
	0	30	60	120	210
Esterco de galinha + carvão vegetal					
IH	0,49a	0,61a	0,37b	0,25c	0,23c
IC	0,44d	0,57bc	0,64b	0,84a	0,81a
Esterco de galinha + casca de café					
IH	0,97a	0,93a	0,63bc	0,59c	0,57c
IC	0,23c	0,36b	0,51a	0,54a	0,58a
Esterco de galinha + serragem					
IH	0,89a	0,75b	0,71b	0,49c	0,32c
IC	0,23c	0,29c	0,38b	0,52a	0,53a

Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha não diferiram entre si, para o tempo de compostagem, pelo teste de Tukey, a $P < 0,05$.

5.5 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C obtidos para os AH durante o processo de compostagem são apresentados na Figura 6. As áreas espectrais foram divididas em quatro regiões: (i) alifáticos não substituídos (0-45 ppm) originados de biopolímeros alifáticos, ácidos graxos e lipídeos; (ii) O-alifático (45-110 ppm) de metoxil, carboidratos e polissacarídeos (celulose e hemicelulose); (iii) aromáticos (110-160 ppm) originado de lignina e (iv) carboxílica (160-240 ppm) de grupos carboxílicos, ésteres alifáticos.

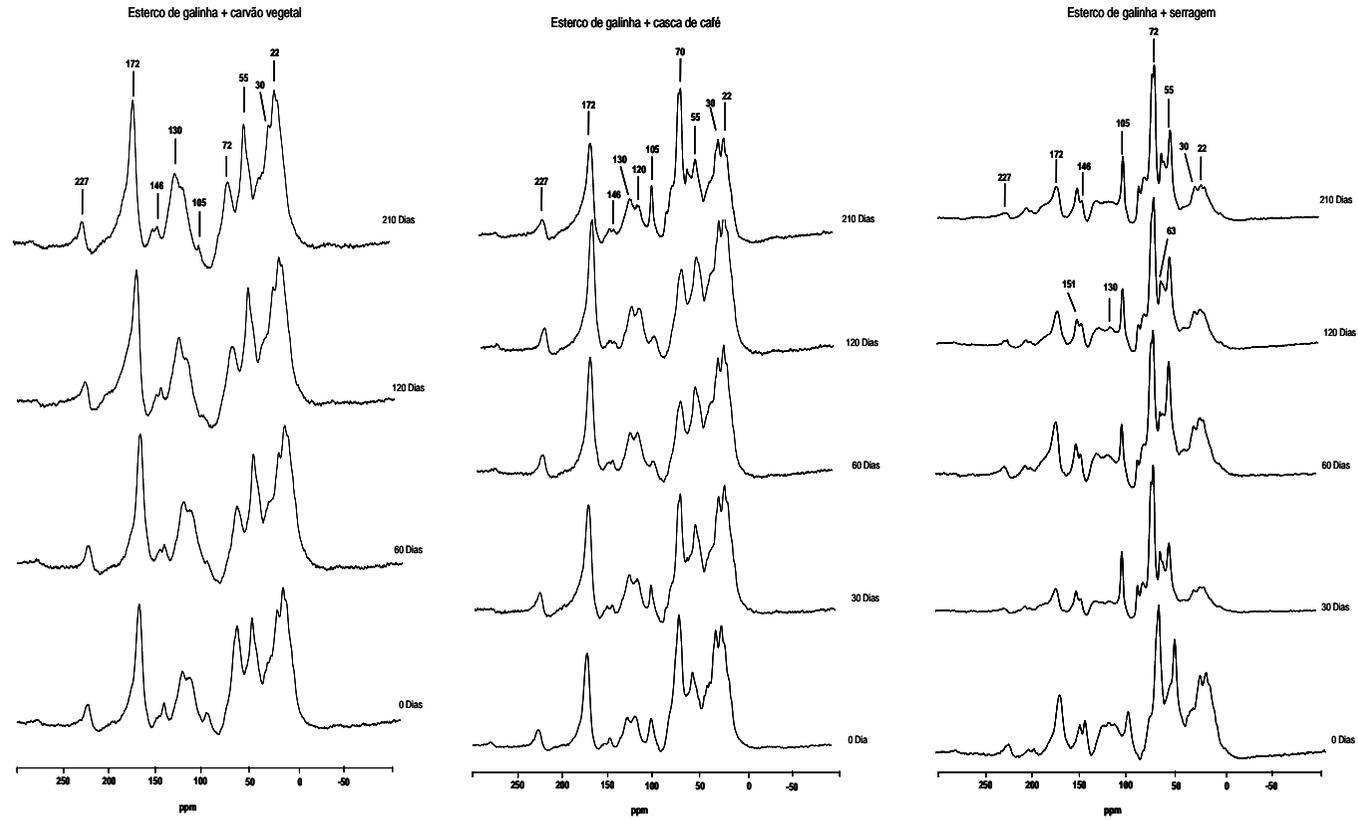


FIGURA 6 Espectros de RMN ^{13}C de ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos durante compostagem.

Na região alifática, todos os espectros apresentam dois sinais principais posicionados ao redor de 22 ppm, atribuídos a grupamentos de metil em cadeias alifáticas e de 30 ppm, referente a grupos metilenos (Veeken et al., 2001). Durante a compostagem, ocorre uma redução na intensidade do sinal de 30 ppm na mistura de esterco de galinha com carvão; entretanto, comportamento inverso é observado para as demais misturas, em que há uma redução do sinal 22 ppm.

A presença de sinais próximos à região de 30 ppm indica a persistência de grupos polimetilenos em cadeias alifáticas, como cutina, lipídios, ceras e resinas (Kögel-Knabner, 1997), que são mais resistentes aos ataques microbianos. Ao analisar os espectros, é possível observar que o composto preparado com carvão vegetal apresenta menor intensidade desse sinal, o que pode ser justificado pela ausência desses compostos na estrutura química do carvão.

Os principais sinais na região de 45-110 ppm foram observados em 55 ppm, o que pode ser atribuído aos grupos metoxil em hemicelulose e lignina (Chen, 2003); 72 ppm, referente a carboidratos, mais precisamente a unidades C2, C3 e C5 de celulose (Hatcher, 1987) e em 105 ppm, que pode ser característico de C1 dioxigenado de celulose (Gómez et al., 2007). Na compostagem de esterco com carvão vegetal, o sinal 55 ppm se destaca com maior intensidade nessa região, não tendo sido observadas diferenças durante o processo de compostagem. Entretanto, os sinais 72 e 105 ppm apresentam redução acentuada na sua intensidade, sugerindo maior degradação dos carboidratos com o avanço da compostagem. Para o composto preparado com casca de café, a maior intensidade é constatada no sinal 72 ppm, na qual ocorre gradativa redução nos primeiros 120 dias de compostagem. O mesmo comportamento é observado na intensidade do sinal 105 ppm. Entretanto, na fase final de estabilização do composto, há um incremento na intensidade desses sinais espectrais. Na compostagem de esterco com serragem, verifica-se uma

redução nos sinais em 55 e 72 ppm, porém, constata-se um pequeno incremento na intensidade em 105 ppm.

Na região de C-aromático, o composto de esterco de galinha com carvão apresenta sinais característicos em 130 ppm, possivelmente associado a C1 de lignina (Senesi et al., 1996) e em 146 ppm. Durante a estabilização da matéria orgânica, há um aumento de intensidade do sinal em 130 ppm.

No composto preparado com casca de café, além dos mesmos sinais apresentados pelo tratamento com carvão vegetal, pode ser observado um sinal em 120 ppm, com intensidade semelhante ao de 130 ppm nos primeiros dias de compostagem. Porém, após 210 dias, há um decréscimo no sinal espectral em 120 ppm, característico para esse tipo de carbono. Para o composto de esterco com serragem, os sinais nessa região são pouco pronunciados, sendo mais evidentes em 146 e 152 ppm, não havendo grandes variações dos mesmos durante o processo de compostagem.

O deslocamento químico em 172 ppm é característico da presença de grupos carboxílicos, amidas e ésteres (Gómez et al., 2007). Durante o processo de humificação da matéria orgânica, houve um incremento gradativo desse sinal nos AH extraídos dos compostos preparados com o carvão e com a casca de café. Contudo, para a compostagem de esterco com serragem, esses aumentos não foram expressivos. O incremento na intensidade desse sinal observado nos compostos preparados com carvão e com a casca de café pode ser explicado pelo aumento dos grupamentos carboxílicos ocorridos durante a compostagem (Tabela 3), uma vez que a decomposição oxidativa da matéria orgânica, geralmente, é acompanhada da geração de grupos carboxílicos (Kögel-Knabner et al., 1997).

As alterações causadas nas composições químicas dos AH durante o processo de estabilização da matéria orgânica foram quantificadas pela integração das áreas dos deslocamentos químicos (Figura 7).

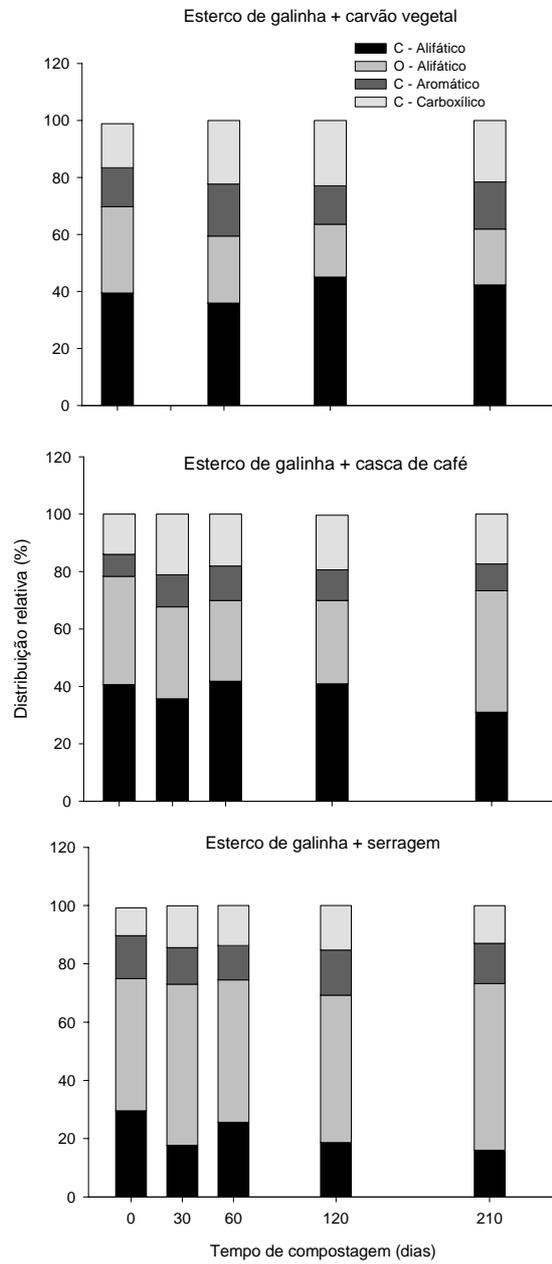


FIGURA 7 Distribuição dos tipos de carbono nos espectros de RMN ^{13}C de ácidos húmicos extraídos durante o processo de compostagem.

Comparando-se as variações relativas nas áreas dos espectros durante a fase inicial da compostagem (0 dia) e na fase do composto estabilizado (210 dias), foi possível constatar que, no composto elaborado com esterco de galinha mais carvão vegetal, houve um aumento de 7,21% na região do C-alifático; uma redução de 35% na região de O-alifático e incrementos de 21% e de 30% nas regiões aromáticas e carboxílicas, respectivamente. Durante a decomposição natural da matéria orgânica, há o incremento do teor de C-alifático e uma redução no teor de O-alifático (Baldock et al., 1997).

Na compostagem de esterco com casca de café, houve redução de 24% na região do C-alifático e incrementos de 12%, 22% e 24% nos teores de carbono presentes nas regiões O-alifáticas, aromáticas e carboxílicas, respectivamente. Entretanto, durante a compostagem do esterco com serragem, esse comportamento não foi observado, uma vez que houve incremento de 26% no teor de carbono O-alifático e redução de 6% na região do carbono aromático.

Os índices de aromaticidade obtidos na compostagem de esterco de galinha com carvão e com a casca de café apresentaram incrementos pouco expressivos após 210 dias (Tabela 8), indicando que alguns componentes alifáticos foram degradados durante o processo de compostagem e, como consequência, houve um enriquecimento de estruturas aromáticas, porém, o caráter mais alifático dos AH foi mais pronunciado. Na compostagem de esterco mais serragem, esses aumentos não foram observados.

TABELA 8 Índice de aromaticidade de ácidos húmicos extraídos durante o processo de compostagem.

Índice de aromaticidade	Dias de compostagem				
	0	30	60	120	210
Esterco de galinha + carvão vegetal	16,4	-	23,53	17,50	21,06
Esterco de galinha + casca de café	8,95	14,13	14,59	13,16	11,31
Esterco de galinha + serragem	16,43	14,63	13,65	18,36	15,85

6 CONCLUSÕES

As principais diferenças que ocorreram na estrutura química das substâncias húmicas foram observadas durante a compostagem de esterco de galinha com carvão vegetal e com casca de café. A partir da análise termogravimétrica, foi possível observar um aumento na resistência à termodegradação com o avanço da humificação.

Os espectros de infravermelho mostraram a presença de grupos alifáticos, aromáticos, -OH fenólicos, carboxílicos e carboidratos. Foram verificados aumentos na absorção referentes aos grupamentos aromáticos e diminuição na região dos carboidratos, para as amostras dos compostos orgânicos, principalmente na mistura de esterco de galinha com carvão vegetal. A espectroscopia de RMN de ^{13}C indicou um pequeno aumento no teor de grupamentos aromáticos e redução no teor de grupos alifáticos, durante o processo de compostagem.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; CEGARRA, J.; ALBUQUERQUE, J.A.; GONZÁVEZ, J.; GILARD, V.; REVEL, J.C. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and ^{13}C -NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 93, n. 3, p. 285-290, July 2004.

AIT BADDI, G.; HAFIDI, M.; GILARD, V.; REVEL, J.C. Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analyses (FTIR and ^{13}C -RMN). **Agronome**, Orford, v. 23, n. 4, p. 661-666, May/June 2003.

BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; NELSON, P.N.; SKENE, T.M.; GOLCHIN, A.; CLARKE, P. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid state ^{13}C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 35, n. 5, p. 1061-1083, Mar./Apr. 1997.

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L.; KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, Amisterdan, v. 127, n. 1/2, p. 104-113, July 2005.

CAPRIEL, P.; BECK, T.; BORCHERT, H.; GRONHOLZ, J.; ZACHMANN, G. Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. **Soil Biology Biochemystri**, Madison, v. 27, n. 4, p. 1453-1458, June 1995.

CASTALDI, P.; ALBERTI, G.; MERELLA, R.; MELIS, P. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. **Waste Management**, Oxford, v. 25, n. 3, p. 209-213, Mar. 2005.

CHEN, Y.N. Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis: application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. **Compost Science & Utilization**, Beltsville, v. 11, n. 6, p. 152-1682, Sept./Oct. 2003.

CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; CANELLAS, L.P.; NOVOTNY, E.H.; MOUTTA, R.O.; TROMPOWSKY, P.M.; SANTOS, G.A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, Manaus, v. 37, n. 1, p. 91-98, Jan./Fev. 2007.

DELL' ABATE, M.T.; BENEDETTI, A.; BROOKES, P.C. Hyphenated techniques of thermal analysis for characterisation of soil humic substances. **Journal of Separation Science**, Amsterdam, v. 26, n. 5, p. 433-404, Apr. 2003.

FERREIRA, D. F. **SISVAR software**: versão 4.6. Lavras: DEX/UFLA, 2003.

FREIXO, A.A.; CANELLAS, L.P.; MACHADO, P.L.O.A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve-livre-intra-agregado de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 5, n. 26, p. 445-453, May/June 2002.

FUENTES, M.; BAIGORRI, R.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J.M. The complementary use of ^1H NMR, ^{13}C NMR, and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 38, n. 12, p. 2012-2023, Dec. 2007.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; COSTA, F.; PASCUAL, J.A. Phytotoxicity due to the agricultural use of urban wastes: germinations experiments. **Journal Science Food Agriculture**, Chichester, v. 59, n. 3, p. 313-319, Sept. 1992.

GÓMEZ, X.; DIAZ, M.C.; COOPER, M.; BLANCO, D.; MORÁN, A.; SNAPE, C.E. Study of biological stabilization processes of cattle and poultry manure by thermogravimetric analysis and ^{13}C NMR. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 10, p. 1889-1897, Aug. 2007.

GREBUS, M.E.; WATSON, M.E.; HOITINICK, H.A.J. Biological, chemical and physical properties of composted yard trimmings as indicators of maturity and plant disease suppression. **Compost Science Utility**, Oxford, v. 2, n. 1, p. 57-71, Jan. 1994.

HATCHER, P.G. Chemical structure studies of natural lignin by dipolar dephasing solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 11, n. 6, p. 31-39, Aug. 1987.

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

HUANG, G.F.; WU, Q.T.; WONG, J.W.C.; NAGAR, B.B. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 97, n. 15, p. 1834-1842, Dez. 2006.

IANNOTTI, D.A.; GREBUS, M.E.; TOTH, B.L.; MADDEN, L.V.; HOITINK, H.A.J. Oxygen respirometry to assess stability and maturity of composted municipal solid waste. **Journal Environment Quality**, Madison, v. 23, n. 7, p. 1177-1183, Aug. 1994.

IBARRA, J.V.; MOLINER, R.; BONET, A.J. Thermal alteration of coal humic acids simulating early coalification. In: SENESI, N.; MIANO, T.M. (Ed.). **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Amsterdam, Elsevier, 1994. p. 1325-1330.

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

KRAMER, R.W.; KUJAWINSKI, E.B.; HATCHER, P.C. Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Environment Scienc & Technology**, Oxford, v. 38, n. 12, p. 3387-3395, June 2004.

KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amisterdan, v. 80, n. 3/4, p. 243-270, Nov. 1997.

LAIRD, D.A.; CHAPPELL, M.A.; MARTENS, D.A.; WERSHAW, R.L.; THOMPSON, M. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions. **Geoderma**, Amisterdan, v. 143, n. 1/2, p. 115-122, Jan. 2008.

OUATMANE, A.; PROVENZANO, M.R.; HAFIDI, M.; SENESI, N. Compost maturity using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. **Compost Science & Utilization**, Beltsville, v. 8, n. 3, p. 152-1682, May/June 2000.

PERDUE, E.M. Acidic functional groups in humic substances. In: AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MACCARTHY, P.C. (Ed.). **Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization**. New York: Wiley-Interscience, 1985. p. 493-526.

POLAK, J.; SULKOWSKI, W.W.; BARTOSZEK, M.; PAPIEZ, W. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic acid extracted from sewage sludge. **Journal of Molecular Structure**, Oxford, v. 44, n. 7, p. 983-989, Aug. 2005.

PRESTON, C.M. Application of NMR to soil organic matter analysis: history and prospect. **Soil Science**, Batimore, v. 161, n. 3, p. 144-166, Mar. 1996.

PROVENZANO, M.R.; OLIVEIRA, S.C.; SILVA, M.R.S.; SENESI, N. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid wastes by fluorescence and fourier transform infrared spectroscopies. **Journal Agriculture Food Chemical**, Washington, v. 49, n. 12, p. 5874-5879, Dec. 2001.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; CEGARRA, J.; GARCÍA, D.; ROIG, A. Chemical and structural evolution of humic acids during organics waste composting. **Biodegradation**, Dordrecht, v. 13, n. 6, p. 361-371, Nov./Dec. 2002.

SENESE, N.; MIANO, T.M.; BRUNETTI, G. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. (Ed.). **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam, Elsevier, 1996. p. 531-593.

SMIDT, E.; ECKHARDT, K.U.; LECHNER, P.; SCHULTEN, H.R.; LEINWEBER, P. Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Biodegradation**, Oxford, v. 16, n. 2, p. 67-79, Jan. 2005.

SMIDT, E.; MEISSL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, Oxford, v. 27, n. 2, p. 268-276, Mar. 2007.

SOM, M.P.; LEMÉE, I.; AMBLÉS, A. Stability and maturity of a green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis. **Bioresource Technology**, Orford, v. 100, n. 4, p. 4404-4416, May 2009.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1994. 496 p.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMMER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America/American Society of Agronomy, 1996. part 3, p. 1011-1020. (Soil Science Society of America Book, series 5).

THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L.; Preparative isolation of aquatic humic substances. **American Chemical Society**, Washington, v. 15, n. 4, p. 463-466, Apr. 1981.

TROMPOWSKY, P.M.; BENITES, V.M.; MADARI, B.E.; PIMENTA, A.S.; HOCKADAY, W.C.; HATCHER, P.G. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, Elmsford, v. 36, n. 11, p. 1480-1489, Nov. 2005.

VEEKEN, A.H.M.; ADANI, F.; NIEROP, K.G.J.; JAGER, L.A. de; HAMELERS, H.V.M. Degradation of biomacromolecules during high rate composting of wheat-straw amended feces. **Journal Environmental & Quality**, Madison, v. 30, n. 5, p. 1675-1684, May 2001.

XIAOLI, C.; SHIMAOKA, T.; XIAOYAN, C.; QUIAQ, G.; YOUCAI, Z. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. **Chemosphere**, Oxford, v. 69, n. 9 p. 1446-1453, Nov. 2007.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, n. 1/4, p. 117-161, Sept. 1997.

CAPÍTULO 4

UTILIZAÇÃO DE SOLUÇÕES ALCALINAS NA EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

1 RESUMO

A eficiência de extração de substâncias húmicas (SH) é regulada pelo extrator utilizado e por sua concentração, e se mostra dependente também da matriz-fonte dos materiais húmicos. Vários são os estudos nos quais são testados extratores para solos e minérios e poucas as investigações nas quais esses mesmos testes são feitos para resíduos orgânicos. Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o potencial de extração de substâncias húmicas presentes em compostos, em função do uso de diferentes tipos e concentrações de extratores alcalinos e os teores dos nutrientes presentes nos extratos húmicos. Três amostras de compostos foram utilizadas na extração, as quais foram obtidas em razão da combinação de esterco de galinha com carvão vegetal, casca de café e serragem, na proporção 1:1 (peso fresco). As amostras de compostos foram coletadas pós 210 dias de compostagem. Para a extração das SH, foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio e de hidróxido de potássio, nas seguintes concentrações: 0,1; 0,25 e 0,5 mol L⁻¹. Em geral, o extrator KOH, na concentração de 0,5 mol L⁻¹, apresentou os maiores rendimentos de extração de substâncias húmicas para os compostos orgânicos analisados. O aumento da concentração dos extratores NaOH e KOH afeta a relação C-FAH/C-FAF, de modo que os dois extratores favorecem o aumento, nessa relação, devido à maior solubilização de ácido húmico em relação ao fúlvico. Neste estudo, nenhuma das três concentrações da solução de NaOH se mostrou eficiente para a extração de SH presente nos compostos orgânicos estudados. Os maiores teores de nutrientes foram encontrados no composto de esterco de galinha com casca de café, entretanto, os teores dos elementos químicos variaram para cada extrator, não sendo possível identificar qual solução alcalina possibilita o maior enriquecimento do extrato húmico em nutrientes.

Palavras-chave: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, esterco de galinha, casca de café, serragem e carvão vegetal.

USE OF ALKALINE SOLUTIONS ON THE HUMIC SUBSTANCES EXTRACTION FROM ORGANIC COMPOSTS

2 ABSTRACT

This study was carried out in order to evaluate the humic substances extraction potential in organic compost, in function of the use of different types and concentrations of alkaline extractants and the nutrients contents in the humic extracts. Three mixtures of chicken manure with biochar, coffee husk and wood sawdust, in the proportion 1:1 (fresh weight), were used at this study; the compost samples were collected after 210 days of composting. For the humic substances extraction, it was used sodium hydroxide and potassium hydroxide solutions in the following concentrations: 0.1; 0.25 and 0.5 mol L⁻¹. In general, the extractor KOH in the concentrations 0.25 and 0.5 mol L⁻¹ presented the biggest efficiency in terms of C-humic substances extraction for all the organic composts analyzed. Increase of the concentration of KOH and NaOH extractants affects the ratio C-FAH/C-FAF, and both the extractants favors the increase in ratio cited due, probably, to increased solubilization of humic acids. None of the three evaluated concentrations of NaOH solution was efficient in extracting the humic substances present in the organic waste/composts studied. The higher contents of nutrients were found in the poultry manure composite with coffee husk, however, the chemical elements contents varied for each extractor, not being possible to identify which alkaline solution enables the higher humic extract enrichment in nutrients.

Keywords: sodium hydroxide, potassium hydroxide, humic acid, chicken manure, coffee husk, wood sawdust, biochar.

3 INTRODUÇÃO

O uso agrícola de resíduos orgânicos tem se tornado uma alternativa viável para o aproveitamento da matéria orgânica e dos nutrientes contidos nesses materiais. Entretanto, a sua biodisponibilidade no solo depende do seu estágio de humificação (Moral et al., 2005).

A criação intensiva de animais no Brasil tem elevado a oferta de esterco, principalmente o originado da produção de frangos. Por outro lado, existem outros subprodutos agrícolas que podem ser agregados a esse esterco, visando à produção de composto orgânico, como por exemplo, carvão vegetal, serragem e casca de café. Depois de compostados, esses materiais podem ser aplicados diretamente no solo ou utilizados em plantas industriais para a extração de substâncias húmicas, que são, atualmente, insumos de largo espectro de aplicação em atividades agrícolas. Tanto para a produção de compostos quanto para o emprego em processos industriais, há um interesse em que sejam determinados, de modo correto, e extraídos os maiores teores de materiais húmicos presentes em materiais compostados.

Durante o processo de humificação, em função da decomposição natural dos resíduos através da prática da compostagem, ocorre a formação das substâncias húmicas (SH), que englobam, de modo simplificado, frações do tipo ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina, originados a partir da degradação de diversos compostos orgânicos presentes nos resíduos, por meio da atuação de microorganismos e de reações físicas e bioquímicas (Hsu & Lo, 1999). Os ácidos fúlvicos são moléculas com maior densidade de grupamentos funcionais oxigenados, sendo solúveis em meio ácido e alcalino. Os ácidos húmicos constituem a fração reativa mais estável da matéria orgânica, cujas moléculas são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido (Canellas et al., 2001).

Os resíduos orgânicos disponíveis na natureza apresentam, em sua composição, diferentes concentrações das frações húmicas, sendo o teor dessas, dependente da composição química dos materiais compostados, do tempo de compostagem ou do tempo de adição de resíduos ao solo (Wu & Ma, 2002). Dessa forma, dada a grande variação nos valores de atributos ligados à matéria orgânica, não se pode generalizar as quantidades e a natureza química das frações orgânicas predominantes em cada resíduo. Daí a necessidade de se identificar, pelo emprego de extratores, o potencial de produção de SH de diferentes materiais orgânicos.

Para o isolamento de SH de materiais orgânicos, são empregados diversos extratores químicos, visto que ainda não existe uma metodologia oficial para a extração de frações húmicas. Com essa finalidade, alguns autores concluíram que a utilização de soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (Stevenson, 1994), KOH 0,1 e 0,25 mol L⁻¹ (Cegarra et al., 1994) e de Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ (Yormah & Hayes et al., 1997) são eficientes para extrair SH de solo e de turfa.

O emprego de mistura de reagentes, como as soluções de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e Na₄P₂O₇ 0,1 mol L⁻¹ em solução, também tem sido recomendado (García et al., 1996), uma vez que o pirofosfato complexa os metais polivalentes, que fazem pontes entre as SH orgânicas e os colóides minerais; e o sódio substitui íons polivalentes, como os de Fe e Al, o que eleva a solubilidade dos colóides orgânicos, facilitando a extração. Mesmo com essa diversidade de extratores, há uma tendência de adoção do método preconizado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996), o qual sugere, para solos e outras matrizes com componentes minerais, como extrator padrão, o NaOH na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Na extração de SH de resíduos e matrizes orgânicas, ainda não foi definido um extrator que propicie alta eficiência na extração de materiais húmicos.

Em termos de ação, as soluções alcalinas utilizadas na extração de SH regulam a ionização de grupos ácidos, causam repulsão e expansão de moléculas húmicas, provocam elevação brusca do pH, alteram a força iônica e exercem influência sobre a natureza química e a solubilidade das macromoléculas húmicas. Esses fatores facilitam a extração desses materiais, mas podem alterar as características (auto-oxidação) originais e a concentração de elementos químicos e eletrólitos presentes nos materiais húmicos sujeitos à extração (Clapp et al., 1993; Stevenson, 1994). De fato, o extrator de uso mais apropriado deve ser aquele que tem a capacidade de transferir as SH da fase sólida para a solução, sem alterar suas características físico-químicas, e que pode ser utilizado em qualquer tipo de material, além de ser barato e não ser um contaminante ambiental (Stevenson, 1994; Canellas et al., 2005), deve ainda otimizar as quantidades de SH extraídas e agregar mais nutrientes aos materiais húmicos, com o mínimo nível de contaminantes no material extraído.

O rendimento de extração de SH de solo e de alguns materiais orgânicos, utilizando os diversos métodos de extração, já tem sido estudado. No entanto, devido à heterogeneidade de fração orgânica e sua complexa interação com componentes inorgânicos ou mesmo com orgânicos, em interações organo-orgânicas, amostras com características químicas distintas podem apresentar comportamento diferenciado durante o processo de extração de SH. Em estudo no qual procuraram avaliar os parâmetros que influenciam a extração alcalina de SH de turfa, Rosa et al. (2000) constataram que houve influência do tipo de extrator, da concentração, do tempo de extração, da temperatura e da granulometria da amostra, e que o uso de soluções de KOH em maiores concentrações propiciou maior rendimento na extração de SH.

Em função do que foi exposto, há a necessidade de se testarem protocolos analíticos de extração de SH para resíduos e compostos orgânicos, dado que os métodos recomendados para solos, minerais e turfa, que são

matrizes que apresentam coloides inorgânicos como constituintes, podem não ser os recomendados para matrizes predominantemente orgânicas. Por tudo isso, não é correto generalizar o procedimento de extração de SH de solo para os resíduos orgânicos de modo geral. Além disso, não há, para cada substrato orgânico em específico, um procedimento padrão de extração, uma vez que o teor de matéria orgânica, a natureza química das frações orgânicas, o grau de humificação e maturação e as proporções de substâncias húmicas variam muito de um resíduo/composto para outro (Pascual et al., 1997; Unsal & Ok, 2001; Moral et al., 2005).

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar o potencial de extração de substâncias húmicas em compostos orgânicos, em função do uso de diferentes tipos e concentrações de extratores alcalinos, notadamente os que utilizam soluções de NaOH e KOH; avaliaram-se também os teores de nutrientes presentes nos extratos húmicos extraídos por essas soluções alcalinas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Processo de compostagem

O composto foi preparado por meio da mistura de esterco de galinha com resíduos orgânicos utilizados como agentes estruturantes (carvão vegetal, casca de café e serragem), na proporção 1:1 (peso fresco). O esterco de galinha foi coletado no aviário do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O carvão vegetal foi obtido por meio da pirólise da madeira de *Eucalyptus grandis* em um forno com funcionamento à pressão atmosférica ambiente, com a temperatura variando entre 300°-450°C. A casca de café foi coletada no setor de beneficiamento de grãos, na área experimental da UFLA e a

serragem foi proveniente de cortes de madeiras utilizadas na produção de peças de mobiliário.

Os resíduos compostados foram revirados quatro vezes por semana, durante os primeiros dois meses do experimento, duas vezes até o quarto mês e apenas uma vez por semana até o final do processo de compostagem. A umidade foi controlada e ajustada semanalmente, adicionando-se a quantidade necessária de água para manter os níveis de água entre 50%-60% da capacidade de retenção de cada mistura. A temperatura foi medida diariamente, durante os primeiros 60 dias e, em seguida, a cada 3 dias, até o final dos 210 dias de compostagem. Amostras representativas de cada mistura foram coletadas após 210 dias de compostagem. Em seguida, foram secas ao ar, trituradas em gral de porcelana e peneiradas (<0,25 mm).

O pH foi medido em água, sendo a relação composto/solução de 1:10 (p/v). A determinação do C orgânico foi realizada por digestão via úmida, através da oxidação a quente e titulação do dicromato remanescente com sulfato ferroso amoniacal. O teor de N total foi determinado pelo método *Kjeldahl*. A matéria orgânica (MO) foi determinada pela perda de massa, em mufla, em ignição a 550°C. As características químicas das misturas, na fase inicial e após os 210 dias de compostagem, podem ser observadas na Tabela 1.

TABELA 1 Características químicas dos resíduos orgânicos antes e após a compostagem.

Período de compostagem (dias)	pH (H ₂ O)	-----g kg ⁻¹ -----			MO %
		CO	N total	C/N	
Esterco de galinha - carvão vegetal					
0	8,1 b	376,0 a	24,5 b	15,3 a	73,0a
210	8,7 a	219,0 b	29,5 a	7,4 b	42,1b
Esterco de galinha - casca de café					
0	7,4 a	446,5 a	23,5 a	19,0 a	84,2a
210	7,9 a	242,0 b	27,5 a	8,8 b	48,3b
Esterco de galinha - serragem					
0	7,8 b	312,5 a	23,0 b	13,6 a	65,0a
210	8,3 a	218,0 b	28,5 a	7,6 b	43,7b

CO – carbono orgânico; C/N - relação C/N; MO – matéria orgânica. Médias seguidas da mesma letra na coluna, para cada composto, não diferem entre si (teste de Tukey, P ≤ 0,05).

4.2 Extração de substâncias húmicas

A extração das substâncias húmicas foi realizada no Laboratório de Estudo da Matéria Orgânica do Solo (Departamento de Ciência do Solo/Universidade Federal de Lavras), utilizando-se as soluções de NaOH e KOH p.a., nas seguintes concentrações: 0,1; 0,25 e 0,5 mol L⁻¹, na relação composto:extrator de 1:20 (m/v), por meio da pesagem de 1 g de composto (base seca) e adição de 20 mL da solução extratora. Antes da extração, foram determinados os valores de pH em cada mistura composto/solução alcalina. A extração foi realizada durante 4 horas, sob agitação mecânica em mesa agitadora horizontal. Após a alcalinização do composto orgânico, a extração das substâncias húmicas foi realizada por centrifugação, a 3.000 g, por 15 minutos.

Em seguida, 10 mL do extrato húmico (SH) foram armazenados em geladeira por 24 h, para determinação do carbono na forma de substâncias húmicas (C-SH). Em seqüência, o restante do extrato alcalino teve o pH ajustado para $2,0 \pm 0,5$ com H_2SO_4 p.a. concentrado, permanecendo, a seguir, em repouso por 24 h, sob refrigeração, até a decantação do precipitado formado. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a 3.000 g por 15 min., sendo o precipitado denominado de fração ácido húmico (FAH) descartado, e a fração solúvel, denominada de fração ácido fúlvico (FAF), armazenada para a determinação do teor de C orgânico. Para a determinação dos teores de C nas frações SH e FAF, utilizou-se o analisador automático modelo Dohrmnan TOC DC-190. O teor de C na fração FAH foi calculado por diferença entre os teores de C-SH e de C-FAF (Sánchez-Monedero et al., 1996).

4.3 Digestão nítrico-perclórica

Realizou-se a digestão de 2 mL do extrato húmico (SH) em bloco digestor, por meio da adição de 6 mL de HNO_3 p.a., que foi adicionado à amostra 16 horas antes de iniciar a digestão; a seguir, houve o processo de digestão com elevação gradual da temperatura até 140°C . O extrato foi digerido até ocorrer o clareamento das amostras e restar cerca de 1 mL no tubo de digestão. Em seguida, foram adicionados aos extratos 3 mL de HClO_4 p.a. e elevada a temperatura do bloco para 190°C , onde os tubos permaneceram em digestão por mais 2 horas. Ao término desse tempo, as amostras foram retiradas do bloco, resfriadas em temperatura ambiente, e em seguida, o extrato digerido (cerca de 2 mL) foi filtrado em membrana celulósica com $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro, e seu volume completado para 15 mL.

4.4 Análise multielementar

Após a etapa de digestão, os extratos foram submetidos à análise multielementar, para a determinação dos teores de P por colorimetria, de S por turbidimetria; os teores de N foram obtidos pelo método *Kjeldahl* e os de K e de Na, por meio da fotometria de chama.

Para a determinação dos teores de Ca, Mg, Cu, Mn e Zn foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica de chama ar-acetileno e os comprimentos de onda utilizados para leituras foram de 422,7; 285,2; 324,8; 279,5 e 213,9 nm, respectivamente.

4.5 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, para se avaliar a influência dos extratores em diferentes concentrações na eficiência de extração das substâncias húmicas presentes nos materiais compostados e sobre os teores de elementos químicos nelas presentes. Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, sendo considerados como fatores de estudo os tipos de extratores e as suas concentrações. Realizou-se a análise de variância pelo teste F, sendo as médias comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, por meio do programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Extração de C-substâncias húmicas

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram os teores de C-SH, C-FAH e C-FAF extraídos para os diferentes compostos orgânicos. Os teores mais elevados de C-SH foram extraídos pela solução de KOH 0,5 mol L⁻¹, para todos os materiais analisados, entretanto, no composto em que se utilizou a casca de

café, as concentrações de KOH de 0,25 e 0,5 mol L⁻¹ não apresentaram diferenças significativas ($P \leq 0,05$).

TABELA 2 Teores de C em substâncias húmicas extraídas de diferentes compostos orgânicos.

Extrator/concentração (mol L ⁻¹)	C-SH	C-FAH	C-FAF	FAH/FAF
	----- g kg ⁻¹ -----			
Esterco de galinha + carvão vegetal				
NaOH 0,1	20,5e	18,3 c	2,2 d	8,3 a
NaOH 0,25	25,2 d	21,2 bc	4,0 bc	5,3 b
NaOH 0,5	29,4 c	24,4 b	5,0 b	4,9 b
KOH 0,1	10,1 f	7,2 d	2,8 cd	2,6 c
KOH 0,25	35,5 b	30,9 a	4,6 b	6,7 b
KOH 0,5	37,8 a	30,3 a	7,5 a	4,0 bc
Esterco de galinha + casca de café				
NaOH 0,1	34,7 d	20,8 c	13,9 b	1,5 b
NaOH 0,25	57,8 bc	47,3 ab	15,8 b	3,0 a
NaOH 0,5	64,3 b	44,3 ab	19,9 ab	2,2 a
KOH 0,1	56,0 c	33,8bc	22,2 ab	1,5 b
KOH 0,25	79,6 a	56,1 a	23,5 ab	2,4 a
KOH 0,5	83,2 a	55,0 a	28,2 a	1,9 ab
Esterco de galinha + serragem				
NaOH 0,1	22,9 d	12,9 d	9,9 d	1,3 cd
NaOH 0,25	55,0 b	38,8 b	16,3 ab	2,4 ab
NaOH 0,5	42,3 c	28,4 c	13,9 bc	2,0 ab
KOH 0,1	19,7e	9,8 d	10,7cd	0,9 b
KOH 0,25	40,9c	26,5 c	14,4b	1,8 ab
KOH 0,5	66,8a	48,6 a	18,2 a	2,7a

C-SH – carbono na forma de substâncias húmicas (C-FAH + C-FAF); C-FAH – carbono na fração ácido húmico; C-FAF – carbono na fração ácido fúlvico. Médias seguidas de letras minúsculas iguais na coluna não diferem entre si (Tukey. $P \leq 0,05$).

Em geral, os resultados indicam que os maiores teores de C-SH foram obtidos com o emprego das maiores concentrações do extrator KOH, para todos os resíduos analisados. Uma possível explicação para essa maior extração pode estar relacionada com a concentração e com o raio de hidratação do íon K⁺.

Durante o processo de extração, ocorre a ionização dos grupamentos ácidos e, apesar de o íon K^+ ser maior que o íon Na^+ , ele se hidrata menos, apresentando, dessa forma, um menor raio hidratado, o que causa a expansão e a repulsão das cargas da fração húmica, resultando na transferência das SH da fase sólida para a solução (Clapp et al., 1993).

Durante a compostagem de resíduos orgânicos, ocorre o processo de humificação da matéria orgânica, com o aumento nos teores de C-FAH no material estabilizado (Inbar et al., 1993). De acordo com os resultados, verifica-se que os maiores teores de C-SH presentes nos compostos ocorrem na forma de fração ácido húmico, sendo as maiores extrações obtidas pelas concentrações mais altas da solução alcalina KOH, nos compostos de esterco com carvão e com serragem. Entretanto, os extratores NaOH e KOH, nas concentrações 0,25 e 0,5 mol L⁻¹, não diferiram estatisticamente, em termos de produção de SH, para o composto de esterco com casca de café. Os teores de C-FAF apresentam a mesma tendência observada para as demais frações extraídas na compostagem do esterco com o carvão vegetal, ou seja, os maiores valores foram extraídos pela solução de KOH 0,5 mol L⁻¹. Todavia, no tratamento em que se utilizou a casca de café como agente estruturante, não houve diferença significativa entre a maior concentração do extrator NaOH e todas as concentrações avaliadas do reagente KOH. Para o composto de esterco de galinha com serragem, ambos os extratores NaOH e KOH, nas concentrações de 0,25 e 0,5 mol L⁻¹, extraíram quantidades semelhantes de C-FAF.

De maneira geral, é possível verificar que as maiores quantidades de C-SH extraídas foram obtidas no composto de esterco com casca de café, em todos os tratamentos extrator/concentração avaliadas. Entretanto, ao comparar os teores de C-FAH para os três compostos orgânicos, constata-se que essa fração húmica constitui a maior parte das C-SH no composto elaborado com carvão

vegetal. Dessa forma, é possível inferir que esse composto apresenta maior grau de humificação.

Os resultados encontrados neste trabalho sobre a influência do tipo e da concentração do extrator no teor de C-FAH não concordam com os relatados por Rosa et al. (2000), que verificaram que os maiores teores de ácidos húmicos foram extraídos por soluções alcalinas menos concentradas e que o aumento na concentração das soluções alcalinas favorece maior extração de ácido fúlvico em amostras de turfa. Entretanto, para as amostras de composto analisadas, o aumento na concentração dos extratores favorece o incremento de C extraído para ambas as frações húmicas, sendo possível constatar, visualmente, o acréscimo na intensidade da coloração dos extratos fúlvicos, à medida que se aumentava a concentração das soluções extratoras.

A relação entre os teores de C-FAH/C-FAF apresentou diferença significativa entre os tratamentos. Os resultados mostram que a maior relação foi obtida no extrato da solução NaOH 0,1 mol L⁻¹, no composto de esterco com carvão vegetal, havendo uma redução na relação nos extratos obtidos em função do emprego de soluções mais concentradas, para todos os extratores avaliados, demonstrando, dessa forma, um enriquecimento de ácidos fúlvicos na fração extraída. De acordo com Cegarra et al. (1994), os extratores mais concentrados contribuem para a solubilização de compostos orgânicos de baixa massa molar, em comparação com os extratores mais diluídos, o que pode ter favorecido a redução na relação C-FAH/C-FAF para o composto preparado com a mistura de esterco de aves com carvão. Entretanto, para os demais compostos avaliados, o aumento da concentração de ambos os extratores favorece o incremento significativo nessa relação, provavelmente relacionado com a maior solubilização de ácido húmico.

Durante o processo de extração, as soluções alcalinas provocam a elevação do pH, causando redução nas ligações químicas entre as SH e a fase

sólida, favorecendo a solubilidade das macromoléculas húmicas (Clapp et al., 1993). É possível observar, no gráfico da Figura 1, que, com o aumento das concentrações dos extratores, houve um incremento nos valores de pH, o que pode ter, entre outros fatores, contribuído para uma maior extração das SH, tendo os maiores valores sido observados nas maiores concentrações do extrator KOH. Uma consideração que deve ser feita é a de que todos os extratos analisados apresentavam pH superior a 9,0, condição essa adequada para ionização tanto de radicais carboxílicos quanto fenólicos majoritariamente presentes nos materiais húmicos.

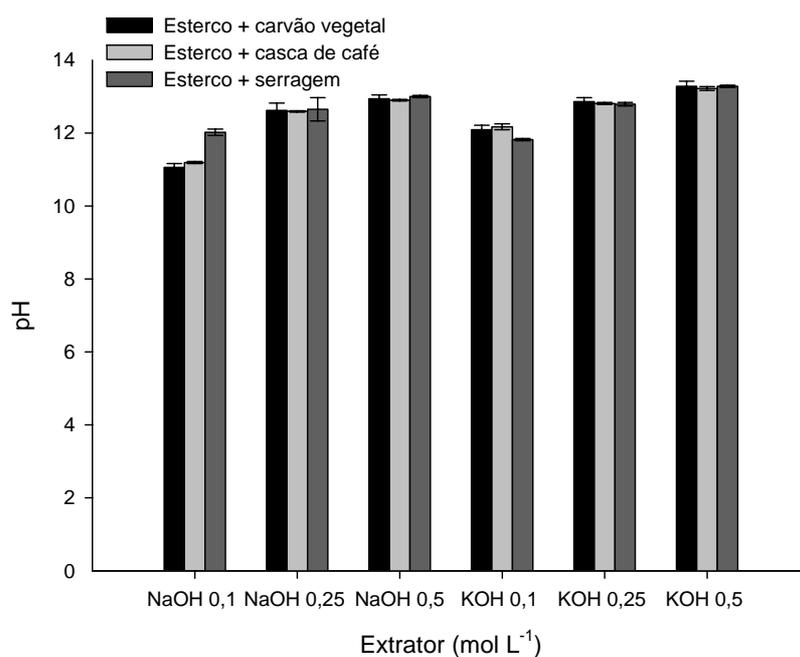


FIGURA 1 Valores de pH em função da mistura de compostos orgânicos com soluções de NaOH e KOH em diferentes concentrações.

Na Figura 2 são apresentados os resultados referentes à porcentagem de C extraído em relação ao C orgânico, para cada extrator analisado. Comparando-

se os três compostos orgânicos analisados, nota-se que o esterco mais carvão vegetal é o que apresenta uma menor quantidade de C-SH. Observa-se, ainda, que, com o aumento nas concentrações dos extratores NaOH e KOH, há um incremento significativo da contribuição dessa fração no carbono orgânico. Os compostos preparados com casca de café e serragem apresentam maiores razões de C-SH/C orgânico; o aumento na proporção ocorre com o incremento na concentração dos extratores, com destaque para as maiores contribuições obtidas pela solução de KOH 0,5 mol L⁻¹. Esse resultado está de acordo com os encontrados por outros autores que pesquisaram o efeito de extratores na liberação de substâncias húmicas por turfa (Garcia et al., 1993; Rosa et al., 2000). Em estudo no qual se procurou avaliar os parâmetros que influenciam a extração alcalina de SH de turfa, Rosa et al. (2000) constataram que a solução extratora KOH 0,5 mol L⁻¹ teve maior rendimento de extração em relação ao extrator NaOH.

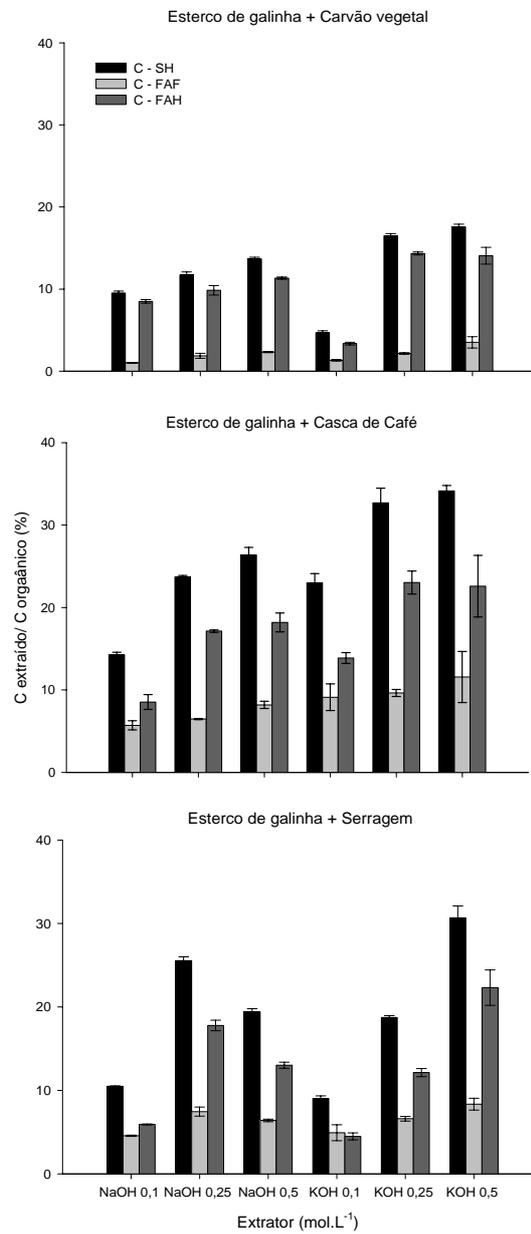


FIGURA 2 Relação entre os teores de C em substâncias húmicas, fração ácido húmico e fração ácido fúlvico com o carbono orgânico de compostos orgânicos, em função do uso de diferentes extratores alcalinos.

Os resultados indicam que entre a porcentagem C-FAH/C e C-FAF/C há uma tendência de o C-FAH contribuir mais com o C orgânico para ambos os extratores e para a maioria das concentrações avaliadas. Todavia, para o composto preparado com serragem, o extrator KOH 0,1 mol L⁻¹ extraiu menor quantidade de ácido húmico em relação ao ácido fúlvico, fazendo com que essa fração tenha uma contribuição mais significativa para o carbono orgânico.

De acordo com esses resultados, pode-se afirmar que o extrator KOH, na concentração de 0,5 mol L⁻¹, apresenta uma maior capacidade de extração de C-SH em resíduos orgânicos, em relação à solução alcalina de NaOH, nas diferentes concentrações estudadas. Dessa forma, além de ter o potencial para extrair mais substâncias húmicas, a extração alcalina com KOH pode ser justificada pela substituição do íon Na⁺ por K⁺ nos extratos húmicos (Garcia et al., 1993), uma vez que, atualmente as substâncias húmicas são extraídas de diversos materiais orgânicos e utilizadas na agricultura, devido a seus efeitos benéficos no solo e no desenvolvimento das plantas (Canellas et al., 2006). Dessa forma, devido aos efeitos prejudiciais do sódio nas propriedades físico-químicas dos solos e no crescimento das plantas, a presença de potássio em extratos húmicos é preferível em relação a de sódio.

5.2 Teores dos elementos químicos em extratos húmicos

Os teores observados nos extratos húmicos foram bastante variáveis (Tabelas 3 e 4), o que pode estar relacionado às diferentes características dos resíduos orgânicos utilizados na compostagem.

TABELA 3 Teores de macronutrientes obtidos em substâncias húmicas extraídas de resíduos orgânicos compostados, em função do uso de diferentes extratores alcalinos.

Extrator - concentração (mol L ⁻¹)	P	N	K	S	Ca	Mg
	----- mg L ⁻¹ -----					
Esterco de galinha - carvão vegetal						
NaOH 0,1	10,3f	225,6g	40,0b	171,6c	150,0c	25,8b
NaOH 0,25	22,6f	198,3g	45,0b	391,2b	126,5d	21,2b
NaOH 0,5	259,9d	187,3g	50,0b	379,4b	130,5d	21,5b
KOH 0,1	16,1f	200,0g	140,0b	411,3b	174,4b	28,9b
KOH 0,25	32,7f	250,0f	420,0b	331,4b	145,2c	26,2b
KOH 0,5	38,3f	278,3f	5041,6a	360,7b	132,0d	21,5b
Esterco de galinha - casca de café						
NaOH 0,1	931,0a	182,5g	127,5b	229,3c	150,0c	50,1a
NaOH 0,25	454,5b	963,3a	171,6b	480,a	174,7b	44,2a
NaOH 0,5	458,4b	805,0c	141,6b	335,7b	186,6b	40,4a
KOH 0,1	195,0e	868,3b	316,6b	407,3a	196,5a	52,8a
KOH 0,25	303,8c	1005,3 a	560,0b	441,5a	188,0b	50,2a
KOH 0,5	460,3b	972,3a	5250,0a	396,5b	209,7a	50,0a
Esterco de galinha - serragem						
NaOH 0,1	94,4g	825,0c	130,0b	186,4c	150,0c	33,2b
NaOH 0,25	23,9g	1012,3 a	163,3b	469,5a	166,5c	41,0a
NaOH 0,5	30,1g	473,3d	56,6b	340,1b	156,5c	26,0b
KOH 0,1	25,8g	376,6e	146,6b	440,3a	185,6b	28,5b
KOH 0,25	32,7g	473,0d	413,3b	418,5a	164,5c	28,2b
KOH 0,5	42,6g	521,6d	5458,3a	426,3a	200,6a	29,7b

Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferiram entre si (Tukey $P \leq 0,05$).

Os teores de macronutrientes nos extratos húmicos indicam que os maiores teores de P foram observados no composto de esterco de galinha com casca de café, utilizando-se o extrator NaOH 0,1 mol L⁻¹. Para o N, os maiores valores foram encontrados nos extratos obtidos a partir das soluções de NaOH e KOH 0,25 mol L⁻¹, sendo que, no composto de esterco com casca de café ambos extratores apresentaram teores altamente significativos para esse nutriente, já no composto preparado com a serragem apenas o extrator KOH 0,25 mol L⁻¹ propiciou a maior extração de N.

Para os teores de K, verifica-se que a maior concentração de KOH influenciou significativamente no incremento desses valores para os compostos orgânicos testados. No geral, os maiores teores de macronutrientes foram observados no composto de esterco de galinha com casca de café, havendo uma variação significativa em função dos tipos e concentrações dos extratores.

Os teores de Na e dos micronutrientes Cu, Mn e Zn são apresentados na Tabela 4. Nos compostos de esterco de galinha com carvão e com serragem observa-se que os teores de Na foram influenciados pela concentração do extrator NaOH, uma vez que, os maiores valores foram encontrados nas SH extraídas com as maiores concentrações desta solução alcalina.

Os teores de Cu foram maiores nos extratos obtidos com NaOH 0,25 e KOH 0,5 mol L⁻¹ para o composto produzido com casca de café. Entretanto, na mistura de esterco com a serragem, os maiores teores foram observados para as SH extraídas com a solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹. As SH extraídas com o extrator alcalino KOH nas concentrações 0,1 e 0,5 mol L⁻¹, para o composto elaborado a partir de esterco com casca de café, apresentou os maiores teores de Zn e Mn respectivamente.

TABELA 4 Teores de Na e micronutrientes obtidos em substâncias húmicas extraídas de resíduos orgânicos compostados, em função do uso de diferentes extratores alcalinos.

Extrator - concentração (mol L ⁻¹)	Na	Cu	Mn	Zn
	----- mg L ⁻¹ -----			
Esterco de galinha - carvão vegetal				
NaOH 0,1	75,0f	0,3f	0,1f	0,5d
NaOH 0,25	233,3d	1,0e	0,2f	1,1d
NaOH 0,5	570,0a	1,2e	0,4e	1,1d
KOH 0,1	5,0g	0,4f	0,1f	1,4d
KOH 0,25	10,0g	0,8e	0,2f	0,9d
KOH 0,5	125,0e	1,1e	0,4e	1,3d
Esterco de galinha - casca de café				
NaOH 0,1	88,3c	2,1d	0,9d	2,0c
NaOH 0,25	282,5c	4,0a	2,3b	2,4b
NaOH 0,5	508,3b	3,3c	1,7c	1,9c
KOH 0,1	11,6g	3,6b	0,9d	3,8a
KOH 0,25	10,0g	3,7b	1,9d	2,8b
KOH 0,5	125,0e	4,5a	3,0a	2,9b
Esterco de galinha - serragem				
NaOH 0,1	81,6f	1,8d	0,7d	1,6c
NaOH 0,25	10,0g	4,1a	2,3b	2,4b
NaOH 0,5	563,3a	1,8d	0,5e	2,0c
KOH 0,1	8,3g	1,1e	0,2f	1,5c
KOH 0,25	10,0g	1,6e	0,4e	1,8c
KOH 0,5	125,0e	1,6e	0,5e	2,4b

Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferiram entre si (Tukey $P \leq 0,05$).

De acordo com os resultados, pode se observar que as SH extraídas do composto de esterco de galinha com carvão vegetal apresentaram os menores teores de elementos químicos em comparação aos demais compostos orgânicos. De maneira geral, os maiores teores dos nutrientes foram encontrados nas SH extraídas do composto de esterco com casca de café, que pode ser devido à composição da casca de café, que apresenta maiores teores desses elementos químicos em sua composição química, em comparação ao carvão vegetal e a serragem.

6 CONCLUSÕES

As soluções de NaOH e KOH e suas concentrações testadas exerceram influência sobre o rendimento das SH extraídas, que também se mostraram dependentes dos compostos utilizados na fase de extração. Em geral, o aumento da concentração da solução alcalina propicia maior extração de C-SH. As maiores quantidades extraídas de C-FAH e C-FAF foram verificadas para a solução de KOH, na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O aumento da concentração dos extratores NaOH e KOH afetou a relação C-FAH/C-FAF, de modo que os dois extratores favorecem o acréscimo nessa relação, possivelmente devido à maior solubilização de ácido húmico em relação ao fúlvico.

Considerando-se os teores de nutrientes nas SH, de maneira geral, os maiores valores foram encontrados no composto preparado em razão da mistura de esterco de galinha com casca de café, entretanto, os teores dos elementos variaram para cada tipo de extrator, não sendo possível identificar qual solução alcalina que possibilita o maior enriquecimento do extrato húmico em nutrientes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CANELLAS, L.P.; GURIDI, F.; VELLOSO, A.C.X.; SANTOS, G.A. Isolamento, purificação e métodos químicos de análise de substâncias húmicas. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. (Ed.). **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacases: UENF, 2005. p. 13-33.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G. de A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CANELLAS, L.P.; ZANDONADI, D.B.; OLIVARES, F.L.; FAÇANHA, A.R. Efeitos fisiológicos de substâncias húmicas – o estímulo as H⁺-ATPases. In: FERNANDES, M.S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. p. 176-200.

CEGARRA, J.; GARCIA, D.; NAVARRO, A.; BERNAL, M. P. Effects of heat on the alkali extraction of humic substances from peat. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 4, p. 2685-2695, July 1994.

CLAPP, C.E.; HAYES, M.H.B.; SWIFT, R.S. Isolation, fractionation, functionalities, and concepts of structures soil organic macromolecules. In: BECK, A.J.; JONES, C.; HAYES, M.H.B.; MINGEIGRIN, U. (Ed.). **Organic substances in soil and water**: natural constituents and their influences on contaminant behaviour. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993. v. 3, p. 1-69.

FERREIRA, D.F. **SISVAR software**: versão 4.6. Lavras: DEX/UFLA, 2003.

GARCÍA, D.; CEGARRA, J.; ABAD, M. A comparison between alkaline and decomplexing reagents to extract humic acids from low rank coals. **Fuel Processing Technology**, Oxford, v. 48, n. 1, p. 51-60, July 1996.

GARCÍA, D.; CEGARRA, J.; BERNAL, M.P.; NAVARRO, A. Comparative evaluation of methods employing alkali and sodium pyrophosphate to extract humic substances from peat. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Oxford, v. 24, n. 13/14, p. 1481-1494, Aug. 1993.

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

INBAR, Y.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Recycling of cattle manure: the composting process and characterization of maturity. **Journal Environmental Quality**, Madison, v. 22, n. 7, p. 857-863, Nov. 1993.

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**, Oxford, v. 15, n. 1, p. 103-112, Jan. 1997.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, São Paulo, v. 4, n. 23, p. 472-476, Mar. 2000.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; MARTÍNEZ-PARDO, C.; CEGARRA, J.; PAREDES, C. A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic substances. Relationships between total organic carbon and oxidable carbon. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 57, n. 3, p. 291-295, Sept. 1996.

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

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMMER, M.E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America/American Society of Agronomy, 1996. part 3, p. 1011-1020. (Soil Science Society of America Book, series 5).

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.

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

YORMAH, T.B.R.; HAYES, M.H.B. Humic substances in soils, peats and waters: health and environmental aspects. In: HAYES, M.H.B.; WILSON, W.S. **Humic substances from a tropical soil**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997. p. 176-186.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No Sul de Minas Gerais, a oferta de esterco de galinha e de outros materiais orgânicos é crescente, fruto da intensificação das atividades agroindustriais, e a compostagem torna-se uma alternativa sustentável para a reciclagem desses insumos. O uso dos produtos mencionados *in natura* trazem poucas vantagens, uma vez que são grandes as chances de perdas de nutrientes durante as aplicações e de baixa eficiência agrônômica desses materiais na maioria das lavouras. Em função dessas questões, neste estudo verificou-se que, após o processo de compostagem, a matéria orgânica estava estabilizada e humificada, contudo, o grau de maturação, a dinâmica de humificação e a composição química da matéria orgânica dos compostos foram reguladas pelos resíduos orgânicos presentes nas pilhas de compostagem. A utilização dos agentes estruturantes, como o carvão vegetal e a casca de café na compostagem de esterco de galinha, contribuiu para um maior grau de humificação dos compostos orgânicos. Foram verificados aumentos nos teores de C-substâncias húmicas, com o predomínio de C-ácido húmico entre os materiais húmicos quantificados, principalmente no composto preparado com a mistura de esterco de galinha mais carvão vegetal, na qual o teor de AH representou mais de 90% da fração húmica extraível. Há um destaque para a utilização do carvão vegetal como agente estruturante, uma vez que, devido às suas características químicas (estrutura aromática e materiais de presumida estabilidade química), houve um incremento no teor de ácidos húmicos e no grau de humificação dos compostos obtidos.

As análises espectroscópicas de IF-TR e RMN ^{13}C são ferramentas importantes na avaliação da humificação dos resíduos durante o processo de compostagem, pois possibilitaram a identificação dos grupamentos presentes em cada fase do processo. Além disso, por se caracterizarem como técnicas pouco

invasivas e que propiciam resultados rápidos, existe o potencial de utilização de espectros de RMN e IF-TR no sentido de substituir processos e protocolos laboriosos de quantificação de C-substâncias húmicas para se avaliar o grau de humificação dos compostos formados. O uso complementar das técnicas espectroscópicas de IF-TR e da análise termodegradativa se mostrou eficiente na análise do processo de maturação do composto orgânico, uma vez que foi possível identificar as mudanças ocorridas na composição química da matéria orgânica por meio da redução dos polissacarídeos e carboidratos e o incremento dos grupamentos mais recalcitantes, com cadeias mais longas e aromáticas, refletindo no aumento na resistência à degradação térmica, em função da maior presença no final da compostagem de substâncias mais estabilizadas e humificadas ao término da compostagem.

Em função da diversidade de resíduos orgânicos, no presente estudo constatou-se que a utilização do protocolo padrão de extração de SH utilizado para amostras de solo não teve a mesma eficiência em amostras de resíduos, tendo sido comprovado que as maiores extrações de C-húmico foram obtidas pelo uso da solução extratora KOH, na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Esses resultados contribuem para a maior extração de materiais de resíduos orgânicos, possibilitando, dessa forma, uma redução no tempo e uma otimização do processo. O uso de KOH agrega ao material húmico extraído o K, que é um nutriente muito utilizado na adubação das lavouras no Brasil. O uso de KOH com extrator pode evitar também o acréscimo da condutividade elétrica, que, em geral, é observado em meios de cultivo pouco tamponados e adubados com SH extraídas com NaOH, sendo comum relatos dessa natureza, quando as caldas de substâncias húmicas aplicadas em meios hidropônicos e em solução nutritiva são ricas em sódio. Além disso, o sódio é um dispersante de solo, de modo que, de acordo com a quantidade aplicada desse elemento químico no solo, pode haver um comprometimento da agregação, afetando negativamente a estrutura do solo.

Diante desses resultados, surgem novos campos de pesquisa, no sentido de se elaborarem índices de humificação através da correlação dos diversos parâmetros químicos utilizados no monitoramento do processo de compostagem, em função do emprego e das mudanças em composição das SH observadas pelas técnicas espectroscópicas. Esta metodologia tem a vantagem de fornecer os resultados de maneira rápida, otimizando dessa forma, o monitoramento do grau de humificação dos resíduos orgânicos. Sugere-se também a incubação dos compostos orgânicos no solo com posterior estudo de correlação dos parâmetros espectroscópicos obtidos durante os tempos de compostagem com outros indicadores de qualidade do solo, como propriedades químicas e biológicas, para monitorar a qualidade da matéria orgânica. Com relação à extração de SH, poderiam ser exploradas as linhas de pesquisas relacionadas à avaliação e identificação dos resíduos orgânicos que apresentam um maior potencial para extração de substâncias húmicas; aplicação de SH em culturas comerciais e seus efeitos na produção de biomassa, atividade celular e sobre os parâmetros cinéticos de absorção de nutrientes.