

CLAUDIVAN COSTA DE LIMA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
COMPOSTADOS COM ADIÇÃO MINERAL

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L732c
2006

Lima, Claudivan Costa de, 1970-
Caracterização química de resíduos da produção de
biodiesel compostados com adição mineral / Claudivan
Costa de Lima. – Viçosa : UFV, 2006.
xxii, 167f. : il. ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Eduardo de Sá Mendonça.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Fertilizantes orgânicos. 2. Resíduos agrícolas - Reapro-
veitamento. 3. Resíduos orgânicos como fertilizantes.
4. Solos - Lixiviação. 5. Solos - Manejo. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 631.86

CLAUDIVAN COSTA DE LIMA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL
COMPOSTADOS COM ADIÇÃO MINERAL

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 10 de Agosto de 2006

Prof. Dr. Ivo Ribeiro da Silva
(Co-Orientador)

Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva
(Co-Orientador)

Prof. Dr. Luciano Pasqualoto
Canellas

Pesq. Dr. Paulo César de Lima

Prof. Dr. Eduardo de Sá Mendonça
(Orientador)

Aos meus pais, Margarida e Raimundo
Aos meus irmãos, Cláudia, Claudete e Flávio
A minha esposa, Nadja
Aos meus filhos, Marina, Gabriela, Luiza e
Claudivan Júnior

DEDICO

“De tudo ficaram três coisas:
A certeza de que estamos sempre
recomeçando...
A certeza de que precisamos continuar...
A certeza de que seremos interrompidos
antes de terminar...
Portanto, devemos fazer da interrupção
um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro.”

(Fernando Pessoa)

AGRADECIMENTOS

A Deus;

A Escola Agrotécnica Federal de Satuba, por ter me liberado para realização do curso de doutorado;

A Universidade Federal de Viçosa, por meio do Departamento de Solos pelo fornecimento das condições necessárias para desenvolvimento desta pesquisa;

Ao Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura pertencente ao Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CEBAS/CSIC), em Murcia, Espanha, pelo apoio logístico dado para realização desta pesquisa;

A FAPEAL, pela concessão de bolsa de doutorado, dando o suporte financeiro que contribuiu sobremaneira para o desenvolvimento desta tese durante sua realização no Brasil;

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de doutorado no exterior, dando as condições necessárias para minha estância na Espanha no período de setembro de 2004 a setembro de 2005;

A Eduardo de Sá Mendonça, pela sua generosidade, paciência e compreensão reveladas no momento em que se dispôs a me orientar e no decorrer da realização deste trabalho, a quem sou eternamente grato;

A Asunción Roig, que me recebeu calorosamente no CEBAS/CSIC e acompanhou todas as etapas de desenvolvimento dessa pesquisa durante minha estância na Espanha, não medindo esforços para sua realização;

Aos Conselheiros Ivo Ribeiro, pelas valorosas dicas, sugestões e colaboração indispensáveis para a realização deste trabalho, e Luis Henrique, pelos ensinamentos e conceitos repassados que me fizeram refletir sobre o “pensamento científico”;

A todos os professores do Departamento de Solos e a cada um em especial, por ter contribuído para minha formação profissional,

Ao professor Rafael Fernandes pelas importantes informações e apoio que me ajudaram a lograr êxito na obtenção de bolsa e aceite para desenvolver parte desta

tese no exterior, e ao professor Anôr por ter me instigado a utilizar pós de rocha em compostos orgânicos;

A professora Maria do Carmo Hespanhol do Departamento de Química da UFV, pela sua dedicação, desprendimento e paciência no meu treinamento para utilização de sistema de fluxo contínuo necessário para determinação do coeficiente de difusão moléculas das substâncias húmicas;

Ao professor Elson do Departamento de Química da UFV, pela sua colaboração indispensável na utilização do software do RMN e informações sobre a técnica, estando sempre disponível para ajudar-me;

Ao pesquisador Vinícius Benites da Embrapa Solos, pelas importantes dicas para interpretação da análise termogravimétrica;

Ao pesquisador Miguel Ángel Sánchez-Monedero do CEBAS/CSIC, pela calorosa recepção, estando constantemente disponível para colaborar na realização desta pesquisa;

Aos colegas do Departamento de Solos, Cristiane Pereira, Célia, César, Roseilton, Augusto, Alexandre, Rodinei, Eulene, Alison, Lindomário, Sávio e os demais companheiros de disciplinas e de laboratório, pela agradável convivência;

Aos colegas do CEBAS/CSIC German, Mariela, Josef, Fuensanta, Rafael e Mariluz especialmente, pela boa convivência e auxílios durante a realização deste trabalho;

Ao Bom Óleo Brasil, pelo fornecimento de farelo de mamona para elaboração de compostos orgânicos, objeto desta pesquisa;

A Mauro da FAPEMIG, atualmente professor da UFAL, pela recomendação e fornecimento de cana-semente para instalação de experimento de avaliação agrônômica dos compostos orgânicos;

Aos estagiários Guilherme, Tereza, Cerê, Adjeliton, Eduardo Rocha e em especial ao Bruno Peres, que conduziu o experimento em casa de vegetação e realizou grande parte das análises dessa tese com muita dedicação, entusiasmo e responsabilidade durante o período que estive no exterior;

A Alexandre Paiva, por ter se desdobrado para auxiliar-me na realização de análise estatística deste trabalho;

A todos os laboratoristas do Departamento de Solos, em especial ao Braz do Laboratório de Resíduos, pela colaboração na realização de algumas análises;

Aos laboratoristas do CEBAS/CSIC, Antonia, Mariángela e em especial a Ángel Lorenzo, pelo auxílio constante e pela confecção engenhosa de suporte para colunas de lixiviação;

A equipe do Servicio de Apoyo a las Ciencias Experimentales (SACE) da Universidad de Murcia, em Murcia, Espanha, Delia Bautista Cerezo, Ana de Godos de Francisco e Diego Martínez Pérez, pela realização das análises elementar, termogravimétricas e de RMN nas substâncias húmicas, sempre com muito profissionalismo e cordialidade;

Aos colegas da Escola Agrotécnica Federal de Satuba, Nelson, Barros e Jonas por estarem sempre a postos para representar-me junto a FAPEAL e fornecer sempre que solicitado os pós de rocha utilizados neste trabalho de tese;

A minha grande família, especialmente minhas irmãs Claudia e Claudete pelo apoio constante e incondicional;

A minha esposa Nadja, companheira “de toda la vida”, e aos nossos filhos Marina, Gabriela, Luiza e Claudivan Júnior, pela alegria renovada a cada dia.

BIOGRAFIA

CLAUDIVAN COSTA DE LIMA, filho de Raimundo Herculano de Lima e Margarida Costa de Lima, nasceu em Catolé do Rocha, PB, em 10 de março de 1970.

Em março de 1993, concluiu o curso de Agronomia no Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba, na cidade de Areia, PB.

Iniciou em agosto do mesmo ano o Curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, concluindo em fevereiro de 1996.

Foi professor visitante da Universidade Estadual da Paraíba de maio de 1996 a agosto do mesmo ano. Desde setembro de 1996 é professor da Escola Agrotécnica Federal de Satuba, em Alagoas, onde ingressou mediante concurso público.

Ingressou no Curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas em abril de 2002. Durante este curso desenvolveu parte da tese de doutorado junto ao Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura pertencente ao Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CEBAS/CSIC), em Murcia, Espanha, no período de setembro de 2004 a setembro de 2005.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE QUADROS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xxii
1. Introdução Geral	1
2. Hipótese Geral	4
3. Objetivo Geral	5
4. Objetivos Específicos	5
5. Bibliografia	7

CAPÍTULO 1

EFEITO DO ENRIQUECIMENTO MINERAL SOBRE A COMPOSIÇÃO DAS FRAÇÕES HÚMICAS E PERDA DE CARBONO DURANTE PROCESSO DE COMPOSTAGEM

RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. Introdução	13
2. Material e Métodos	15
2.1 Obtenção dos compostos orgânicos	15
2.2 Caracterização durante o processo de compostagem	18
2.2.1. Carbono solúvel em água	18
2.2.2. Fracionamento da matéria orgânica dos compostos	18
2.2.3. Matéria orgânica leve	19
2.2.4. Fracionamento da matéria orgânica leve	19
2.2.5. Estimativa da matéria orgânica humificada	20
2.2.6. Índices de qualidade dos compostos orgânicos	20

	Página
2.2.7. Perdas de carbono durante o processo de compostagem	21
2.2.8. Análise química dos compostos orgânicos maduros	21
2.2.9. Análises estatísticas	21
3. Resultados e Discussão	21
3.1. pH	21
3.2. Condutividade elétrica	23
3.3. Cinzas	24
3.4. Matéria orgânica leve	25
3.5. Fracionamento da matéria orgânica leve	27
3.6. Carbono orgânico total e nitrogênio total	29
3.7. Carbono solúvel em água	31
3.8. Perda de carbono durante o processo de compostagem	33
3.9. Matéria orgânica humificada	35
3.10. Fracionamento da matéria orgânica	37
3.11. Índices de avaliação dos compostos orgânicos	42
3.11.1. Índice de maturidade	42
3.11.2. Índice de humificação	43
3.11.3. Índice de mineralização do composto	44
3.11.4. Índice de solubilidade do carbono	45
3.12. Características químicas dos compostos orgânicos	46
4. Conclusões	49
5. Bibliografias	49
ANEXOS	56

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS OBTIDOS COM RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM ADIÇÃO MINERAL

RESUMO	59
ABSTRACT	61
1. Introdução	62
2. Material e Métodos	64

	Página
2.1. Determinações analíticas	64
2.1.1. Capacidade de troca catiônica	64
2.1.2. Teste de germinação	66
2.1.3. Análise elementar	67
2.1.4. Análise termogravimétrica	68
2.1.5. Análises espectroscópicas	68
2.1.6. Coeficiente de difusão molecular Taylor-Aris	69
2.2. Análise estatística	71
3. Resultados e Discussão	72
3.1. Capacidade de troca catiônica	72
3.2. Composição elementar	73
3.3. Termogravimetria	77
3.4. Espectroscopia no ultravioleta-visível	83
3.5. Espectroscopia no infravermelho	85
3.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹³ C	89
3.7. Coeficiente de difusão molecular	97
3.8. Correlação entre as características das substâncias húmicas	98
4 Conclusões	99
5 Bibliografias	100

CAPÍTULO 3

LIXIVIAÇÃO DE CARBONO, NITRATO E FÓSFORO EM SOLO SUBMETIDO À APLICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS OBTIDOS COM DIFERENTES MATERIAIS E ENRIQUECIMENTOS MINERAIS

RESUMO	107
ABSTRACT	108
1. Introdução	109
2. Material e Métodos	110
3. Resultados e Discussão	115
3.1. pH	115
3.2. Condutividade elétrica	116
3.3. Carbono solúvel em água	117

	Página
3.4. Nitrato	119
3.5. P total, P-não reativo e P-reativo	121
4. Conclusões	125
5. Bibliografias	126
ANEXOS	129

CAPÍTULO 4
AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS OBTIDOS COM
DIFERENTES MATERIAIS E ENRIQUECIMENTOS MINERAIS EM CULTIVO
DE CANA-DE-AÇÚCAR

RESUMO	132
ABSTRACT	133
1. Introdução	134
2. Material e Métodos	136
3. Resultados e Discussão	139
3.1. Alterações nas características químicas do solo	139
3.1.1. Fertilidade do solo	139
3.1.1.1. pH	139
3.1.1.2. Cálcio, magnésio, fósforo e potássio	140
3.1.1.3. Soma de bases	141
3.1.2. Fósforo remanescente	142
3.1.3. Silício “disponível”	144
3.1.4. Carbono orgânico total e nitrogênio total	146
3.1.5. Frações da matéria orgânica	147
3.2. Análise da planta	150
3.2.1. Nutrientes foliares	150
3.2.2. Biomassa seca	154
4. Conclusões	154
5. Bibliografias	155
ANEXOS	161
CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	165

LISTA DE QUADROS

	Página
CAPÍTULO 1	
1. Composição química dos materiais utilizados na obtenção de diferentes compostos orgânicos	16
2. Compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	17
3. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio da matéria orgânica leve (MOL) no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	27
4. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio da perda de carbono no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	34
5. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio da matéria orgânica humificada no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	36
6. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	41
7. Composição química de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	47
CAPÍTULO 2	
8. Relação capacidade de troca catiônica e carbono orgânico total (CTC/Ct) e índice de germinação de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais	73
9. Composição elementar, relação atômica e índice de oxidação de ácidos húmicos e fúlvicos de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais	75
10. Parâmetros da decomposição térmica de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais	78
11. Relação entre a absorvidade a 465 nm e 665 nm de ácidos húmicos e fúlvicos de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais	84
12. Relação entre diferentes absorvidades de ácidos húmicos e fúlvicos de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais	85
13. Matriz de correlação entre propriedades dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais	99

	Página
CAPÍTULO 3	
14. Caracterização química e física de um solo Calcisol Pétrico, coletado a profundidade de 0 a 20 cm	112
15. Análise química de solo após aplicação da dose equivalente a 26 Mg ha ⁻¹ de diferentes compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	114
16. Estimativas de contrastes ortogonais comparando teores de carbono orgânico dissolvido (COD) acumulados, provenientes da aplicação de 5 lâminas de água equivalente a uma vez o volume de poro, em solo fertilizado com 26 Mg ha ⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	119
17. Estimativas de contrastes ortogonais comparando teores de nitrato (NO ₃ ⁻) acumulados, provenientes da aplicação de 5 lâminas de água equivalente a uma vez o volume de poros, em solo fertilizado com 26 Mg ha ⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	121
18. Estimativas de contrastes ortogonais comparando teores de P total, P-não reativo e P-reativo acumulados, provenientes da aplicação de 5 lâminas de água equivalente a uma vez o volume de poros, em solo fertilizado com 26 Mg ha ⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais	125
CAPÍTULO 4	
19. Características químicas e físicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, coletado a profundidade de 0 a 20 cm	138

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO GERAL

	Página
1. Esquema das avaliações quantitativas e qualitativas dos compostos orgânicos, avaliação agrônômica dos mesmos em cultivo de cana-de-açúcar e potencial poluidor dos compostos por meio de ensaio em colunas de lixiviação.	06

CAPÍTULO 1

2. Recipiente de 60 L com perfurações laterais utilizados para acondicionamento de misturas de materiais orgânicos para obtenção dos compostos orgânicos.	17
3. pH de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante processo de compostagem.	23
4. Condutividade elétrica de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante processo de compostagem.	24
5. Teor de cinzas de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante processo de compostagem.	25
6. Matéria orgânica leve (MOL) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	26
7. Teor de carboidratos estruturais da matéria orgânica leve (MOL) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	28
8. Teor de lignina da matéria orgânica leve (MOL) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	29
9. Teor de carbono orgânico total de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	30
10. Teor de nitrogênio total de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	31
11. Carbono solúvel em água (CSA) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	32
12. Perdas de carbono de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	33
13. Proporção de cinza, matéria orgânica humificada (MOH), matéria orgânica leve (MOL) e umidade de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	35
14. Teores relativos de carbono da matéria orgânica humificada (MOH) de compostos orgânicos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais em relação ao seu respectivo carbono orgânico total.	37

	Página
15. Teor de carbono de ácidos fúlvicos (AF) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	38
16. Teor de carbono de ácidos húmicos (AH) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	39
17. Teor de carbono de material particulado (MP) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	40
18. Relação C/N de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	42
19. Relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos (AH/AF) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	43
20. Relação cinzas/carbono orgânico total (cinzas/C total) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	44
21. Índice de solubilidade de carbono (ISC) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem.	45

CAPÍTULO 2

22. Disposição de tubos de percolação integrados, com sistema a vácuo, para determinação da capacidade de troca catiônica de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	66
23. Esquema mostrando as partes constituintes do equipamento Taylor-Aris usado para medição do coeficiente de difusão molecular.	70
24. Capacidade de troca catiônica (CTC) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	72
25. Relação entre H:C/O:C de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	77
26. Primeira derivada da análise termogravimétrica (DTG) de ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	79
27. Primeira derivada da análise termogravimétrica (DTG) de ácidos húmicos (AH) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	80
28. Análise térmica diferencial (DTA) de ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	82
29. Análise térmica diferencial (DTA) de ácidos húmicos (AH) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	83
30. Espectro de IV-TF de ácidos húmicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	87

	Página
31. Espectro de IV-TF de ácidos fúlvicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	89
32. Ressonância magnética nuclear do ^{13}C em amostras sólidas de ácidos húmicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	92
33. Ressonância magnética nuclear do ^{13}C em amostras sólidas de ácidos fúlvicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	93
34. Composição do carbono de ácidos húmicos (A) e ácidos fúlvicos (B) extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais analisados em amostras sólidas por ressonância magnética nuclear do ^{13}C .	95
35. Estimativa de grupos funcionais oxigenados calculados com base nos dados obtidos por meio da RMN do ^{13}C e da análise quantitativa dos AH e AF de compostos orgânicos com diferentes enriquecimentos minerais.	97
36. Coeficiente de difusão molecular (CDM) de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	98

CAPÍTULO 3

37. Colunas de lixiviação para avaliação das perdas por lixiviação de carbono, nitrato e fósforo de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.	113
38. pH do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	116
39. Condutividade elétrica do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	117
40. Carbono orgânico dissolvido (COD) do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	118
41. Teor de nitrato do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	120
42. Teor de fósforo total do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	122

	Página
43. Teor de fósforo não reativo (orgânico) do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha ⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	123
44. Teor de fósforo reativo (mineral) do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha ⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo.	124

CAPÍTULO 4

45. Aspecto visual do experimento em casa de vegetação com cana-de-açúcar cultivada em vasos contendo solo tratado com doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	137
46. pH de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	140
47. Valores de Ca, Mg, P e K de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	141
48. Soma de bases de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	142
49. Valores de P remanescente (P-rem) de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	144
50. Teores de silício disponível em solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	145
51. Teores de C orgânico total de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	146
52. Teores de N total de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	147
53. Teores de C das frações ácido húmico (FAH), ácido fúlvico (FAF) e humina (FHU) de solo cultivado com cana-de-açúcar e submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	149
54. Teores de macronutrientes foliares da cana planta de 5 meses de idade da Variedade RB867515, cultivada em solo submetido a aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	153
55. Biomassa seca de cana-de-açúcar cultivada em solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.	154

RESUMO

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2006. **Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral.** Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Orientadores: Ivo Ribeiro da Silva e Luis Henrique Mendes da Silva.

A produção de biodiesel tem na agricultura sua base de sustentação. O processamento da cana-de-açúcar e de espécies oleaginosas como a mamona para obtenção de álcool e óleo vegetal, respectivamente, geram resíduos orgânicos. Estes resíduos quando empregados na agricultura na forma de composto, possibilitam aumento da produtividade agrícola e redução de custos de produção, mas se usados em locais ou doses inadequados podem poluir o meio. O enriquecimento de compostos pode possibilitar a retenção dos nutrientes minerais pelas substâncias húmicas (SH) e sua liberação gradativa às plantas com a mineralização do composto, além de possibilitar alterações tanto quantitativas como qualitativas de SH. Tal enriquecimento pode ser feito com fertilizantes solúveis ou fertilizantes de baixa solubilidade, tais como os pós de rochas que contêm minerais primários. Os ácidos orgânicos formados a partir da decomposição da matéria orgânica e as substâncias húmicas originadas durante processo de humificação, além do Si presente no bagaço da cana-de-açúcar, podem atuar na redução do fenômeno da adsorção do fósforo, contribuindo assim para elevação da disponibilidade deste elemento às plantas. Para avaliar as características químicas e agronômicas de compostos orgânicos à base de resíduos provenientes da produção de biodiesel com adição mineral, foram analisadas as alterações quantitativas e qualitativas das substâncias húmicas resultantes da compostagem, o efeito desses compostos em cultivo de cana-de-açúcar e seu potencial poluidor, por meio de quatro ensaios experimentais. O primeiro ensaio, para avaliação quantitativa das substâncias húmicas durante processo de compostagem, foi constituído da obtenção de 8 compostos orgânicos com os seguintes materiais: bagaço de cana-de-açúcar (BC), cinzas de bagaço de cana (CBC), esterco de galinha poedeira (EGP), torta de filtro (TF) e farelo de mamona (FM), os quais foram mesclados para obtenção dos seguintes tratamentos: a) BC + CBC + EGP (CS); b) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: uréia (UR); c) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: sulfato de amônio (SA); d) BC + CBC + EGP + pó de rocha de serpentinito e micaxisto (SM); e) BC + CBC + EGP + pó de fosfato natural (FN); f) BC+TF (TF); g) BC + FM + pó de rocha gnáissica (M+G); e h) BC + FM (M-G). Esses tratamentos foram

amostrados a 0, 30, 90 e 120 dias após o início da compostagem seguindo-se da determinação do pH, CE, C, N, carbono solúvel em água e da realização do fracionamento da matéria orgânica, matéria orgânica leve e fracionamento da matéria orgânica leve em lignina, celulose e hemicelulose, em todas as etapas de amostragem, além da caracterização química dos compostos maduros. Verificou-se que os compostos orgânicos contendo TF e FM apresentaram maiores teores de AH e AF; as perdas de C foram mais pronunciadas nos compostos a base de BC+CBC+EGP, destacando-se o composto SM; os teores de AF foram mais influenciados pelos tratamentos do que os AH; o enriquecimento mineral com SM possibilitou formação de maiores teores relativos de MOH e o SA, menores. O segundo ensaio foi realizado a partir da extração e purificação de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) contidos nos compostos orgânicos, os quais foram caracterizados qualitativamente por meio de análise de CTC, índice de germinação, análise elementar, termogravimetria (DTG, DTA), espectroscopia no infravermelho, UV-visível e RMN do ^{13}C , além de determinações do coeficiente de difusão molecular. Verificou-se que tanto o material utilizado na formulação dos compostos quanto o enriquecimento mineral afetaram a qualidade das SH; os compostos SM e TF foram os que apresentaram maior CTC; o enriquecimento mineral possibilitou a obtenção de AH mais aromáticos; os AF do composto SA apresentaram-se menos aromáticos; os tratamentos SM e TF possibilitaram formação de maiores quantitativos de grupos funcionais oxigenados. O terceiro ensaio para avaliação do potencial poluidor dos compostos orgânicos foi realizado em colunas de lixiviação. Os compostos orgânicos foram incubados com solo por 7 dias, seguindo-se a aplicação de 5 lâminas de água aos 0, 7, 14, 21 e 28 dias. Os lixiviados foram recolhidos e reservados para análises de C, NO_3^- e P. As perdas de C e NO_3^- por lixiviação foram mais intensas após a aplicação da primeira lâmina de água; os compostos M+G e M-G apresentaram maiores perdas acumuladas de C e NO_3^- e menores de P; o enriquecimento mineral dos tratamentos a base de BC + CBC + EGP possibilitou menores perdas de C e P, e maiores de NO_3^- . O último ensaio, de avaliação agrônômica dos compostos, foi realizado em casa de vegetação com Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, textura média, cultivado com cana-de-açúcar. Foram analisados em amostras de solo a CE, fertilidade do solo, P remanescente, Si “disponível”, C orgânico total, N total, ácidos húmicos, fulvicos e humina. Na planta foram determinados biomassa seca e nutrientes foliares, realizada aos 150 dias de cultivo da cana-de-açúcar. Concluiu-se que os compostos orgânicos atenderam às exigências nutricionais da cultura; a produção de biomassa seca da planta

do tratamento com compostos orgânicos foi igual ou superior a do tratamento com adubação química mineral a partir da dose de 35 Mg ha⁻¹; a utilização de composto orgânico contendo CBC não contribuiu para elevação dos teores de Si no solo, não refletindo sobre a redução da fixação de P; os AH presentes nos compostos contribuíram para redução da fixação de P; o Si proveniente dos pós de rochas do composto SM também promoveu redução da fixação de P.

ABSTRACT

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, august of 2006. **Chemical characterization of residues from biodiesel production composted with mineral addition.** Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Advisers: Ivo Ribeiro da Silva and Luis Henrique Mendes da Silva.

The production of biodiesel has in agriculture its base of sustentation. The culture of sugar cane and oleaginous species as castor oil plant after processing to obtain alcohol and vegetal oil, respectively, generates organic residues. These residues when used in agriculture in the compost form make possible the reduction of production costs and increase of the agricultural productivity, and if destined in inadequate places cause environmental pollution. The compost enrichment may promote the retention of the mineral nutrients in humic substances (HS) and its gradual release to plants with the compost mineralization. Besides, it may contribute to form different amount and quality of HS. The enrichment may be made with high and low solubility fertilizers, inclusive with rocks that contain primary minerals. In addition to Si from the bagasse of the sugar cane, organic acids formed during composting can act reducing the phenomenon of P adsorption, increasing P availability. This work was carried out to analyze the effect of compost enrichment on the quantitative and qualitative changes of HS, the agronomic potential and pollution effect of compost. It was carried four experiments to achieve our goal. In the first experiment it was evaluated quantitative changes during the composting of eight composts obtained from the mixture of following wastes: sugar cane bagasse (SCB), ashes of sugar cane bagasse (ASCB), poultry manure (PM), filter cake (FC) and castor oil plant residue (*Ricinus communis*, L.) (MR). The treatments were prepared by mixing the material in the following combinations: a) SC: SCB + ASCB + PM; b) UR: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: urea; c) AS: SCB + ASCB + PM + mineral fertilizers NPK, where N: ammonium sulphate; d) SM: SCB + ASCB + PM + serpentinite and micaxist powdered rocks; e) PR: SCB + FC; f) FC: SCB + FC; g) M+G: SCB + MR + gneiss powdered rocks; and h) M-G: SCB + MR. The composts were sampled at 0, 30, 90 and 120 days after starting composting. It was measured pH, EC, C, N, humic substances, fractionation of light organic matter in cellulose, hemicellulose and lignin, and water soluble C in all stages of sampling, and chemical characterization of the stabilized compost. The composts that contain FC and MR presented the greatest content of HA (humic acids) and FA (fulvic acids). Losses of C

were smaller in the compost of SCB + ASCB + PM base, if excluding compost SM; the FA content was more influenced by the treatments than that of HA; the mineral enrichment with SM promoted the formation of more polymerized humified material, while of reverse was found for AS, less. The second study involved the extraction and purification of HA and FA from the composts, which were then characterized qualitatively by means of analysis of CEC, index of germination, elementary analysis, thermogravimetry (DTG, DTA), infrared, UV-visible, and ^{13}C -NMR spectroscopy of and molecular diffusion coefficient. The quality of the HS formed was affected by the treatments. The composts of SM and FC showed greater CEC; the HA was more aromatic in the treatments with mineral enrichment and the FA from AS compost was less aromatic; the treatments influenced the formation of oxygenated functional groups, if excluding composts SM and FC. The third study evaluated the compost pollution potential using leaching columns, which were incubated by 7 days, followed by the applications of five water in day 0, 7, 14, 21 and 28. The leached material was collected and reserved for analyses of C, NO_3^- and P. The losses of C and NO_3^- through leaching was more intense after the first application of water; the composts M+G and M-G presented greater losses of C and NO_3^- and smaller of P; the mineral enrichment with SCB + ASCB + PM contributed to lower losses of C and P, and greater of NO_3^- . The last study was carried out in a greenhouse using a loamy dystrophic Oxisol, which was cultivated with sugar cane. The EC, soil fertility, equilibrium P, "available" Si, total organic C, total N and humic substances were analyzed in the soil. For plants, it was determined dry biomass, and nutrients concentration in leaves after 150 days of planting. The composts met the nutritional requirements of the sugar cane; the production of dry biomass of the treatment with 35 Mg ha^{-1} composts was similar to the mineral fertilizer treatment; the compost containing ASCB did not contribute to a high content of Si in the soil, and no effect on the reduction of the soil adsorption of P; HA of the composts contributed for reduction of P fixation.

Caracterização Química de Resíduos da Produção de Biodiesel Compostados com Adição Mineral

1. Introdução Geral

Com a crise energética mundial tem se buscado alternativas renováveis para ampliar a matriz energética e substituir, gradativamente, o uso de combustíveis fósseis, evitando, com isso, colapsos no abastecimento (Holanda, 2004). Além disso, os gases provenientes da queima desses combustíveis vêm contribuindo para retenção da energia associada aos raios infravermelhos que resultam no aumento do aquecimento do planeta, contribuindo assim, para intensificar o fenômeno conhecido como “efeito estufa” (Alves, 2001; Molion, 2001).

Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como fontes de energia proveniente de óleos vegetais, cujo ingresso no mercado já ocorreu na Europa, Estados Unidos e Austrália (Lopes et al., 2005). No Brasil, o biodiesel (ésteres mono alquila), composto da mistura de 95 % de óleo vegetal e 5 % de álcool anidro, apresenta-se como excelente alternativa ao óleo diesel, permitindo reduzir os níveis de poluição por enxofre em 98 %, os gases de efeito estufa em 78 % e os materiais particulados em 50 % (Earthlink, 2003; Holanda, 2004). O Brasil tem potencial para atender a demanda interna diária de 460.000 barris de biodiesel a partir do cultivo de espécies oleaginosas em 6 milhões de ha, ou seja, apenas 18 % de sua área desmatada (Boddey, 1993). A Lei nº 11.097/05 introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira estabelecendo os percentuais mínimos de 2 % e 5 % de adição de biodiesel ao óleo diesel, a serem atingidos a partir de janeiro de 2008 e 2013, respectivamente. Mesmo adicionando-se apenas 1 % de biodiesel ao óleo diesel pode-se reduzir sobremaneira os efeitos nocivos da sua combustão. Essa pequena adição representará uma importante economia na importação de petróleo, com geração de empregos e renda no setor agrícola (Holanda, 2004; Khalil, 2004; Parente Júnior, 2004).

A produção de biodiesel tem na agricultura sua base de sustentação. O processamento de cana-de-açúcar e de espécies oleaginosas como a mamona para obtenção de álcool e óleo vegetal, respectivamente, gera resíduos orgânicos. Estes resíduos quando empregados na agricultura na forma de composto orgânico, podem possibilitar a redução do uso de fertilizantes químicos e aumento da produtividade agrícola.

No processamento da cana-de-açúcar são produzidos para cada tonelada de cana moída cerca de 30 kg de torta de filtro, 240 kg de bagaço de cana e 0,96 m³ de vinhaça. Algumas usinas utilizam a queima de parte do bagaço como fonte de energia, gerando 2,5 % de cinzas. Outra parte do bagaço pode ser empregada na formulação de composto orgânico, juntamente com outros resíduos (Dematê, 1992). Em alguns cultivos de cana-de-açúcar, o bagaço tem retornado ao solo na forma de composto orgânico formulado basicamente pela sua mistura com torta de filtro na proporção de duas partes de torta e uma de bagaço, e posterior aplicação no sulco de plantio, o que tem apresentando bons resultados de produção (Coleti, et al., 1986; Cardoso et al., 1988). A aplicação de 10 Mg ha⁻¹ (base matéria seca) do composto no sulco de plantio, complementados com 25 kg ha⁻¹ de N e 90 kg ha⁻¹ de K₂O pode substituir a adubação mineral tradicional no cultivo de cana-de-açúcar (Dematê, 1992).

A mamona, por sua vez, é uma cultura em expansão no país devido ao seu potencial para emprego na produção de biocombustíveis. Os resíduos desta planta são materiais que apresentam quantidades relativamente elevadas de nutrientes. Da sua semente se extrai óleo que se destaca pela boa qualidade, rendimento e baixa capacidade de poluição (Khalil, 2004), resultando um farelo que apresenta restrições para ser empregado na alimentação animal em decorrência do efeito tóxico de um de seus componentes, a rizina (Bandeira et al., 2004). Alternativamente, este farelo pode ser utilizado como matéria-prima para obtenção de composto orgânico, pois o mesmo se destaca pela rica composição, apresentando 92,2 % de matéria orgânica, 5,44 % de N, 1,91 % de P₂O₅, 1,54 % de K₂O e relação C/N de 10/1 (Kiehl, 1985).

A utilização de resíduos agroindustriais na forma de composto orgânico pode favorecer as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Alcarde et al., 1989; Ros et al., 2001; Breson et al., 2001). Embora apresente todos os elementos necessários à nutrição da planta (Kiehl, 1985), os compostos orgânicos são pouco eficientes no fornecimento de nutrientes, em razão das baixas concentrações destes. Por outro lado, o manejo incorreto da adubação orgânica com aplicação de doses excessivas pode promover contaminação do solo, lixiviação de íons, e até mesmo favorecer a formação de trihalometanos em águas durante o tratamento com cloro, devido à presença de substâncias húmicas lixiviadas do solo (Morawski et al., 2000). Não obstante, o aumento da CTC dos solos tropicais decorrente da adubação orgânica constitui um importante mecanismo de melhoria da fertilidade desses solos, além de favorecer a ciclagem microbiana de nutrientes (Sanchez, 1997).

A parte disso, o enriquecimento mineral de compostos orgânicos mesmos pode trazer ganhos em produtividade para as culturas devido à melhoria da eficiência da adubação. O enriquecimento possibilita também retenção dos nutrientes minerais pelas substâncias húmicas e sua liberação gradativa às plantas (Arango e Gonzáles, 1999), o que pode levar a diminuição dos parcelamentos da adubação e, conseqüentemente, redução dos custos com mão-de-obra. Tal enriquecimento pode ser feito com fertilizantes solúveis ou de baixa solubilidade, tais como pós de rochas que contêm minerais primários, podendo tornar os compostos orgânicos auto-suficientes no fornecimento de nutrientes às plantas. A natureza dos materiais utilizados para o enriquecimento mineral também tem implicações sobre a disponibilidade de nutrientes às plantas. Peixoto (1984), trabalhando com enriquecimento de composto de lixo urbano com fontes de fósforo solúveis e de baixa solubilidade, não verificou aumento de solubilidade dos fosfatos naturais com o processo de compostagem, tampouco sobre o desenvolvimento do feijoeiro, enquanto que o enriquecimento com superfosfato triplo aumentou a disponibilidade P às plantas devido à imobilização temporária deste elemento, protegendo-o contra a sua adsorção pela fração mineral do solo.

A adubação química realizada concomitantemente à aplicação de composto orgânico ao solo possibilita a formação diferenciada de substâncias húmicas (Lima et al., 1998). Assim, a utilização de diferentes fontes minerais para o enriquecimento do composto pode contribuir com a formação preferencial de ácidos orgânicos específicos (Lima et al., 2005). Esses ácidos orgânicos têm características e mesmo funções específicas, com importantes implicações agrônômicas sobre a fertilidade do solo e nutrição de plantas. Dentre esses ácidos orgânicos, se destacam os ácidos húmicos e fúlvicos, os quais são importantes para a ecologia, fertilidade e estrutura do solo, além de ter ação bioestimulante na indução da proliferação de raízes laterais (Canellas et al., 2002) por meio da diferenciação de seus precursores (Jahn et al., 1998) apresentando efeito positivo sobre o crescimento das plantas (Chen et al., 1997).

Os ácidos orgânicos formados a partir da decomposição da matéria orgânica e as substâncias húmicas originada durante processo de humificação, podem atuar reduzindo o fenômeno da adsorção do fósforo (Aguilera et al., 1992; Mora et al., 1992; Silva et al., 1997; Andrade, 2001), devido ao fato destes ocuparem os mesmos sítios de troca do fosfato. Este bloqueio é mais eficiente quando feito por moléculas orgânicas que apresentam maior número de grupos funcionais OH e COOH

(Schwertmann et al., 1986; Novais e Smyth, 1999). Entretanto, quando feito por ácidos orgânicos de cadeia mais simples este bloqueio é menos efetivo pelo fato de, normalmente, estes ácidos serem decompostos mais rapidamente (Iyamuremye e Dick, 1996; Geelhoed et al., 1999). Sugere-se, portanto, a aplicação de fontes de materiais orgânicos como forma de repô-los para manter o processo de bloqueio dos sítios de adsorção de fosfato.

Além dos ácidos orgânicos, o Si também concorre pelos mesmos sítios de troca do fósforo. Uma importante fonte de Si é o bagaço de cana-de-açúcar, cujas cinzas apresentam em sua constituição cerca de 60 a 85% desse elemento (Pan et al., 1978; Planalsucar, 1980). Este material pode ser empregado como forma de reduzir a adsorção de fosfatos por meio do bloqueio dos sítios de adsorção do P pelo Si contido no bagaço da cana. As fontes inorgânicas de Si têm sido mais utilizadas, tendo em vista possuir propriedades corretivas e fertilizantes, especialmente no que se refere à dinâmica de fósforo. Nesse particular, verifica-se o deslocamento do P da fase sólida para a fase líquida, reduzindo com isso a necessidade de adubação fosfatada quando da aplicação de fertilizantes minerais silicatados (Carvalho et al., 2000). Na faixa de pH 4 a 9 o silício encontra-se na fase líquida do solo como o monômero H_4SiO_4 (McKeague & Cline, 1963ab). Sua retenção ocorre por meio de adsorção específica às superfícies dos óxidos de Fe, semelhantemente à adsorção do fósforo (Hingston et al., 1972). Também se atribui ao Si o efeito atenuante contra a toxidez de Al, Mn e Fe (Fischer et al., 1990).

Várias técnicas podem ser usadas para estudar as características das substâncias húmicas de compostos orgânicos. A adoção de algumas técnicas espectroscópicas, como a ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectrometria de massa (EM), infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF e DRIFT), além de técnicas cromatográficas, como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (Schnitzer, 1991; Frund et al., 1994; Sorge et al., 1994; Preston, 1996) associadas à análise da sua composição elementar, termogravimétrica, coeficiente de difusão molecular, dentre outras, permitem fazer inferências sobre a gênese e o comportamento de substâncias húmicas formadas em diferentes ambientes (Malcolm, 1990).

2. Hipótese Geral

O enriquecimento mineral de compostos orgânicos contribui para a formação diferenciada de substâncias húmicas, seja quantitativa ou qualitativamente,

além de possibilitar a obtenção de um fertilizante orgânico mais rico em minerais. A aplicação de composto orgânico enriquecido em cultivos de cana-de-açúcar apresenta efeito equivalente ao da adubação química convencional. Este enriquecimento mineral também afeta a lixiviação de C, NO_3^- e P, quando da aplicação dos compostos orgânicos ao solo. Tais hipóteses foram testadas mediante instalação dos experimentos: a) efeito do enriquecimento mineral sobre a composição das frações húmicas e perda de carbono durante processo de compostagem; b) caracterização de substâncias húmicas de compostos orgânicos obtidos com resíduos da produção de biodiesel com adição mineral; c) lixiviação de carbono, nitrato e fósforo em solo submetido à aplicação de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais; e d) resposta da cana-de-açúcar a aplicação de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos (Figura 1).

3. Objetivo Geral

Avaliar o efeito do enriquecimento mineral de compostos orgânicos à base de bagaço de cana e farelo de mamona, sobre aspectos quantitativos e qualitativos de substâncias húmicas, a viabilidade agronômica da utilização destes compostos para cultura da cana-de-açúcar, bem como o potencial poluidor dos mesmos.

4. Objetivos Específicos

- Verificar o efeito da manipulação do processo de compostagem com enriquecimento mineral sobre a formação diferenciada de substâncias húmicas;
- Avaliar a influência do enriquecimento mineral dos compostos orgânicos sobre as perdas de carbono durante o processo de compostagem;
- Avaliar agronomicamente a aplicação de diferentes compostos orgânicos à base de bagaço de cana e farelo de mamona, com enriquecimento mineral, sobre a cultura da cana-de-açúcar;
- Verificar os efeitos das substâncias húmicas e do silício contidos nos compostos sobre a dessorção do fósforo pelo solo em cultivo de cana-de-açúcar;
- Verificar a lixiviação de nutrientes em solos tratados com diferentes compostos orgânicos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar e farelo de mamona, com enriquecimento mineral.

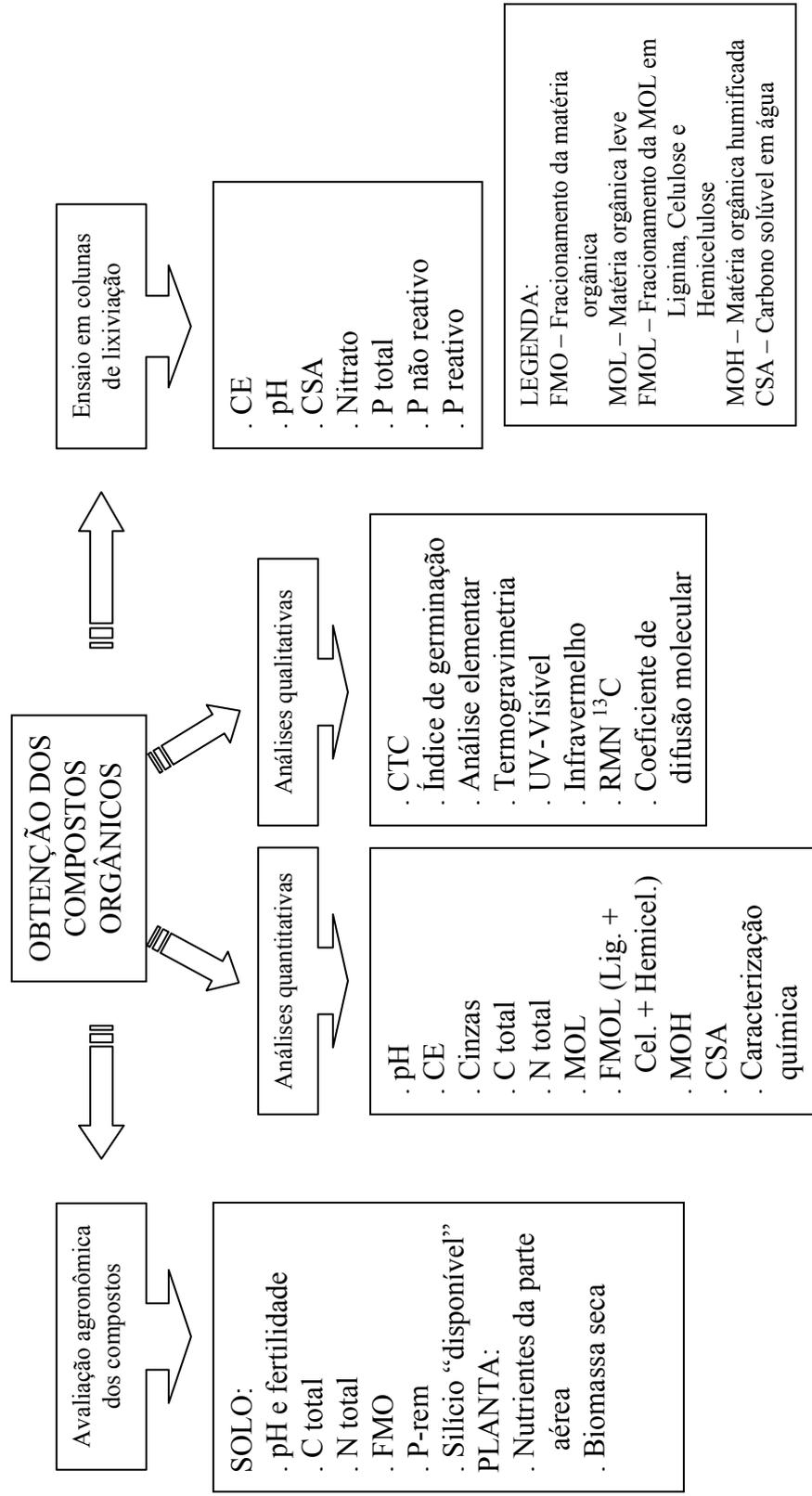


Figura 1. Esquema das avaliações quantitativas e qualitativas dos compostos orgânicos, avaliação agrônômica dos mesmos em cultivo de cana-de-açúcar e potencial poluidor dos compostos por meio de ensaio em colunas de lixiviação

5. Bibliografia

- AGUILERA, M. S., PINO, I. U., REYES, C. P., CAIOZZI, M.C. Effect of organic matter on soil availability of phosphorous, iron, cooper and zinc in Osborne. **Agricultura Técnica**, v. 52, n. 4, p. 423-425, 1992.
- ALCARDE, J. C., GUIDOLIN, J. A., LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. São Paulo: ANDA, 1989. 35 p. (Boletim técnico, 3).
- ALVES, A. R. Efeito estufa e mudanças climáticas. **Ação Ambiental**, ano IV, n. 18, p. 7-15, 2001.
- ANDRADE, F. V. **Ácidos orgânicos e adsorção de fosfato em latossolos**. Viçosa: Universidade Federal Viçosa. Departamento de Solos. 56 p. 2001 (Dissertação de Mestrado).
- ARANGO, G., GONZÁLEZ, H. Cambios químicos durante la compostación de residuos de cosecha. **Revista Suelos Ecuatoriales**, v. 29, n. 1, p. 25-31, 1999.
- BANDEIRA, P. A.; CARTAXO, W. V., SEVERINO, L. S. Resíduo industrial da mamona como fonte alternativa na alimentação animal. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 1., 2004, Campina Grande – PB. **Anais...** Manual do congressista: energia e sustentabilidade. Campina Grande. Embrapa Algodão, p.37. 2004.
- BODDEY, R. Green energy from sugar cane. **Chemistry and Industry**, v. 17, p. 355-358, 1993.
- BRESON, L. M., KOCH, Y., BISSONNAIS, L. E, BARRIUSO, E., LECOMTE, V. Soil surface stabilization by municipal waste compost application. **Soil Science Society American of Journal**, v. 65, p. 1804-1811, 2001.
- CANELLAS, L. P., OLIVARES, F. L., FAÇANHA, A. L. O., FAÇANHA, A. R. Humic acids isolated from eathworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots. **Plant Physiology**, v. 130, n. 4, p. 1951-1957, 2002.
- CARDOSO, C. O. M., BENEDINI, M. S., PENNA, M. **Viabilidade Técnica do uso do composto no plantio comercial da cana-de-açúcar**. Boletim Técnico Coopersucar n. 41, p. 13-77, 1988.
- CARVALHO, R., FURTINI NETO, A. E., CURI, N., FERNANDES, L. A., OLIVEIRA Jr., A. C. Dessorção de fósforo por silício em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 1, p. 69-74, 2000.
- CHEN, Y., CHEFETZ, B., ADANI, F., GENEVINI, P., HADAR, Y. Organic matter transformation during composting of municipal solid waste. In: DROZD, J., GONET, S. S, WEBER, J. (Eds). **The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection**, Wroclaw, Poland: IHSS, p. 795-804, 1997.
- COLETI, T., LORENZETTI, J. M., FREITAS, P. G., CARBINI, J. L. Uso de produtos de compostagem em comparação com torta de filtro na adubação da cana planta e seus efeitos na soca, em solos de alta e baixa fertilidade natural. **STAB**, Piracicaba, v. 4, n. 3, p. 33-39, 1986.
- DEMATÊ, J. L. I. Uso Agrônômico de Resíduos x Fertilizantes na Cultura da Cana-de-açúcar. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E

- NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20. Piracicaba, 1992. **Anais dos Simpósios...** Piracicaba: Fundação Cargill, p. 213-252, 1992.
- EARTHLINK. www.earthlink.hpg.ig.com.br/2002/01/index17.htm. Acessado em 10 de maio de 2003.
- FISCHER, R. G., EIMORE, I. E., MILAN, P. A., BISSANI, C. A. Efeito do calcário e fontes de silício sobre a toxidez de ferro em arroz irrigado. **Lavoura Arrozeira**, v. 43, n. 390, p. 65-73, 1990.
- FRUND, R., GUGGENBERGER, G., HAIDER, K., KNICKER, H., KOGL-KNABNER, I. Recent advances in the spectroscopic characterization of soil humic substance and their ecological relevance. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v.157, p. 175-186, 1994.
- GEELHOED, J. S., Van RIEMSDIJK, W. H., FINDENEGG, G. R. Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. **European Journal of Soil Science**, v. 50, n. 3, p. 379-390, 1999.
- HINGTON, F. J., POSNER, A. M., QUIRK, J. P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **European Journal of Soil Science**, v. 23, n. 2, p. 177-191, 1972.
- HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília, DF: Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações, 2004, 200 p. (Caderno Altos Estudos).
- IYAMUREMYE, F., DICK, R. P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. In: D. L. SPARKS, D. L. (Ed.), **Advances in Agronomy**, v. 56, p. 139-185, 1996.
- JAHN, T., BALUSKA, F., MICHALKE, W., HARPER, J. F., VOLKMANN, D. Plasma membrane H⁺-ATPase in the root apex: evidence for strong expression in xylem parenchyma and asymmetric localization within cortical and epidermal cells. **Physiologia Plantarum**, v. 104, p. 311–316, 1998.
- KHALIL, C. N. Economicidade e sustentabilidade do processo de produção de biodiesel a partir de sementes de mamona. In: HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília, DF: Câmara dos Deputados – Coordenação de Publicações, 2004, p. 103-107, (Caderno Altos Estudos, nº 1).
- KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres, 1985. 492 p.
- LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., FONTES, P. C. R., CHAGAS, J. M. The influence of swine compost on bean production and soil carbon dynamic In: WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 16. 1998 Montpellier, França. **Proceedings...** Montpellier, França, 1998.
- LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., ROIG, A., SÁCHEZ-MONEDERO, M. A., PERES, B. H., 2005. Effect of mineral enrichment on the humic fraction composition during the composting process. In: EUROPEAN GEOSCIENCES UNION, 2005. **Geophysical Research Abstracts...** Viena, Austria, v. 7, 2005. CD-ROM.
- LOPES, J. S., BELTÃO, N. E. M., PRIMO JUNIOR, J. F. Produção de mamona e biodiesel: uma oportunidade para o semi-árido. **Bahia Agrícola**, v. 7, n. 1, p. 37-41, 2005.

- MALCOLM, R. L. The uniqueness of humic substances in each of soil, steam and marine environments. **Analytical Chemical Acta**, v. 232, p. 19-30, 1990.
- McKEAGUE, J. A., CLINE, M. G. Silica in soil solutions. I. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 43, n. 1, p. 70-82, 1963a.
- McKEAGUE, J. A., CLINE, M. G. Silica in soil solutions. II. The absorption of monosilic acid by soil and other substances. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 43, n. 1, p. 83-95, 1963b.
- MOLION, L. C. B. Aquecimento Global: fato ou ficção. **Ação Ambiental**, ano IV, n. 18, p. 19-21, 2001.
- MORA, M. I. L., GALINO, G. G., ESCUDEY, M. C. The role of iron oxides and organic matter on phosphate adsorption in model allophonic synthetic soil. **Agricultura Técnica**, v. 52, n. 4, p. 417-421, 1992.
- MORAWSKI, A. W., KALENCZUK R, INAGAKI, M. Adsorption of thalohalomethanes (THMs) onto carbon spheres. **Desalination**, v. 130, n. 2, p. 107-112, 2000.
- NOVAIS, R. F., SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.
- PAN, Y. C., EDW, K. L., LING, S. H. The effect of bagasse furnace ash on the growth of plant cone. In: CONGRESS INTERNATIONAL SOCIETY OF SUPER TECH, 16, São Paulo, 1978. **Proceedings...** São Paulo, v. 2, p. 883-889, 1978.
- PARENTE JÚNIOR, E. S. Biodiesel no plural: oportunidades e avanços para um programa nacional. In: HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Brasília: Coordenação de Publicações, 2004. p.153-167. (Série cadernos de altos estudos; n.1).
- PEIXOTO, R.T.dos G. **Solubilização de fosfato natural durante a compostagem de lixo urbano e sua utilização por feijão e sorgo forrageiro**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1984, 235 p.
- PLANALSSUCAR. **1º Relatório técnico de aproveitamento dos resíduos industriais das destilarias de álcool**. Piracicaba, 1980. 267 p.
- PRESTON, C. M. Application of NMR to soil organic matter analysis: history and prospect. **Soil Science**, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.
- ROS, M., GARCIA, C., HERNANDEZ, T. The use of urban wastes in the control of erosion in semiarid Mediterranean soil. **Soil Use and Management**, v. 17, n. 4, p. 292-293, 2001.
- SANCHEZ, P. A. Changing **tropical** soil fertility paradigms: from Brazil to Africa and back. In: MONIZ, A. C.; FURLANI, A. M. C.; SCHAEFFERT, R. E.; FAGERIA, N. K.; ROSOLEM, C. A.; CANTARELLA, H. (eds.) **Plant-soil interactions at low pH**. Viçosa, MG: SBCS. 1997. p. 19-28
- SCHNITZER, M. Soil organic matter - the next 75 years. **Soil Science**, v. 151, n. 1, p. 41-58, 1991.
- SCHWERTMAN, U., KODAMA, H., FISHER, W. R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: HUANG, P. M., SCHNITZER, M. (Eds.) **Interaction of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: SSSA Spec. Publ. n. 17, WI. 1986. p. 223-247.

- SILVA, M. L. M; CURI, N., BLANCANEUX, P., LIMA, J.M., CARVALHO, A.M. Rotação, adubo verde, milho e adsorção de fosfato em Latossolo Vermelho Escuro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 32, n. 6, p. 649-654, 1997.
- SORGE, C., SCHNITZER, M., LEINWEBER, P. E. SCHULTEN, H. R. Molecular-chemical characterization of organic matter in whole soil and particle-size fraction on a spodosol by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Science**, v. 158, n. 3, p. 189-203, 1994.

CAPÍTULO 1

RESUMO

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2006.
Efeito do enriquecimento mineral sobre a composição das frações húmicas e perda de carbono durante processo de compostagem. Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Orientadores: Ivo Ribeiro da Silva e Luis Henrique Mendes da Silva.

O aproveitamento agrícola de resíduos agroindustriais na forma de composto orgânico, pode resultar em maior sustentabilidade dos sistemas agrícolas, sobretudo devido ao fato de possibilitar melhor reciclagem de nutrientes no sistema e redução da contaminação ambiental decorrente da disposição inadequada dos mesmos. Esses compostos podem ser enriquecidos pela adição de fertilizantes minerais que podem contribuir para produção de composto rico em substâncias húmicas específicas. Para avaliação quantitativa das substâncias húmicas durante processo de compostagem foram obtidos 8 compostos orgânicos com os seguintes materiais: bagaço de cana-de-açúcar (BC), cinzas de bagaço de cana (CBC), esterco de galinha poedeira (EGP), torta de filtro (TF) e farelo de mamona (FM), os quais foram mesclados para obtenção dos seguintes tratamentos: a) BC + CBC + EGP (CS); b) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: uréia (UR); c) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: sulfato de amônio (SA); d) BC + CBC + EGP + pó de rocha de serpentinito e micaxisto (SM); e) BC + CBC + EGP + pó de fosfato natural (FN); f) BC + TF (TF); g) BC + FM + pó de rocha gnáissica (M+G); e h) BC + FM (M-G). Esses tratamentos foram amostrados aos 0, 30, 90 e 120 dias e determinados o pH, CE, C, N, fracionamento da matéria orgânica, matéria orgânica leve, fracionamento da matéria orgânica leve em lignina, celulose e hemicelulose, e carbono solúvel em água em todas as etapas de amostragem e caracterização química apenas no composto pronto. Verificou-se que os compostos orgânicos contendo TF e FM apresentaram maiores teores de AH e AF; as perdas de C foram mais pronunciadas nos compostos a base de BC + CBC + EGP, se destacando o composto SM; os teores de AF foram mais influenciados pelos tratamentos do que os AH; o enriquecimento mineral com SM possibilitou formação de maiores teores relativos de MOH e menores no composto SA.

ABSTRACT

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, August of 2006.
Effect of mineral enrichment on the humic fractions composition and loss of carbon during composting process. Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Advisers: Ivo Ribeiro da Silva and Luis Henrique Mendes da Silva.

The agricultural use of organic wastes of agro-industrial origin is a suitable way to contribute to the sustainability in agriculture systems. Thus, the use of these composted wastes would enable the efficient recycling of their nutrients in the system and the reduction of the environmental pollution. These composts can be enriched by adding mineral fertilisers that could contribute to the production of composts richer in humic substances. The aim of the present work was to evaluate the effect of different mineral amendments on the genesis of the humic fractions during composting. Eight composts were obtained through the mixture of the following wastes: sugar cane bagasse (SCB), ashes of sugar cane bagasse (ASCB), poultry manure (PM), filter cake (FC) and castor oil plant cake (*Ricinus communis*, L.) (MR). The treatments were prepared by mixing the wastes in the following combinations: a) SC: SCB + ASCB + PM; b) UR: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: urea; c) AS: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: ammonium sulphate; d) SM: SCB + ASCB + PM + serpentinite and micaxist powdered rocks; e) PR: SCB + FC; f) FC: SCB + FC; g) M+G: SCB + MR + gneiss powdered rocks; and h) M-G: SCB + MR. These composts were sampled at 0, 30, 90 and 120 days after starting composting. It was measured their pH, EC, C and N concentration, humic substances, fractionation of light organic matter in cellulose, hemicellulose and lignin, and water soluble C. Chemical characterization was performed for the stabilized compost (120 d). The composts that contained FC and MR presented the greatest content of HA (humic acids) and FA (fulvic acids). Losses of C were smaller in the compost of SCB + ASCB + PM base, if excluding compost SM; the FA content was more influenced by the treatments than did that of HA; the mineral enrichment with SM promoted the formation of more polymerized humified material, whereas of reverse was found for AS treated compost.

Efeito do Enriquecimento Mineral Sobre a Composição das Frações Húmicas e Perda de Carbono Durante Processo de Compostagem

1. Introdução

O aproveitamento agrícola de resíduos provenientes da agroindústria canavieira na forma de composto orgânico, pode resultar em maior sustentabilidade dos sistemas agrícolas, sobretudo devido ao fato de possibilitar melhor reciclagem de nutrientes no sistema e redução da contaminação ambiental decorrente da disposição inadequada dos mesmos (Marques e Marques, 1987; CNE, 1987). O grande volume de resíduos provenientes dessa atividade, em geral, não retorna ao solo, pois, muitas vezes, são queimados nas operações de colheita, empregados como fonte de energia de combustão, utilizados na alimentação animal, e quando destinados em locais impróprios podem causar impactos ambientais negativos (Dematê, 1992).

No Brasil, o bagaço de cana-de-açúcar proveniente da indústria sucroalcooleira, constitui cerca de 230 a 250 kg por cada tonelada de cana moída (Dematê, 1992). Estima-se que são produzidos anualmente em torno de 72 milhões de toneladas de bagaço (inferido a partir de dados de UNICAMP, 2003). Devido ao seu poder calorífico, grande parte do bagaço de cana tem sido atualmente empregada na geração de energia, pois para cada 1 kg de bagaço queimado são gerados cerca de 5 kg de vapor. As cinzas resultantes da combustão do bagaço apresentam em sua composição alto teor de Si (em torno de 60 a 85 %), além de P, K, Ca, Mg, Fe, Al e Mn (Pan et al., 1978; Planalsucar, 1980). Na década de 80 nos canaviais do Estado de São Paulo, o bagaço vinha sendo normalmente utilizado em compostagem, misturado basicamente com torta de filtro na proporção de duas partes de torta e uma de bagaço. Depois de compostado, esse material era aplicado no sulco de plantio, contribuindo assim para aumentar a produção da cana (Coleti, et al., 1986; Cardoso et al., 1988).

Outros resíduos como o farelo de mamona, têm merecido destaque. A geração desse material proveniente da extração do óleo de mamona está em franca expansão no país devido à necessidade crescente de matéria-prima para produção do biodiesel. A cultura da mamona apresenta baixo índice de cobertura do solo e sistema radicular que possibilita a retirada de nutrientes tanto das camadas superficiais como das camadas mais profundas do solo, exigindo solos com boa fertilidade (Azevedo et al., 1997). Isso contribui para obtenção de plantas com elevados teores de nutrientes

acumulados nos seus galhos e ramos. Cada tonelada de óleo extraído das sementes resulta na obtenção de 1,3 toneladas de resíduos conhecidos como torta ou farelo, que devido aos elevados teores de matéria orgânica (92,2 %), N (5,44 %), P₂O₅ (1,91 %), K₂O (1,54 %) e relação C:N de 10/1 (Kiehl, 1985), juntamente com os galhos e ramos da mamoeira, pode ser utilizado como matéria prima para produção de composto orgânico.

O processo de compostagem com enriquecimento mineral parece ser uma forma de conciliar a necessidade de se obter um adubo que atenda as exigências nutricionais das culturas à medida que ocorre a liberação da matéria orgânica, ao mesmo tempo em que condiciona o solo e favorece os microrganismos que proporcionam a ciclagem de nutrientes. Esse enriquecimento mineral possibilita melhoria da qualidade do composto, podendo contribuir, inclusive, com a formação de substâncias húmicas (SH) com características agronômicas específicas (Lima et al., 2005). Geralmente, as recomendações técnicas para enriquecimento de composto têm focado apenas a minimização da saída de N na forma amoniacal pela adição de fontes de fósforo (Tibau, 1983; Kiehl, 1985; Costa, 1985) e sulfato de cálcio (Tibau, 1983; Kiehl, 1985; Prochnow et al., 1995). O fosfato de cálcio proporciona aumento na velocidade de decomposição do material orgânico e maior conservação do nitrogênio, pela formação de fosfatos monoamônico e diamônico que são mais estáveis (Kiehl, 1985). O uso do sulfato de cálcio (gesso) tem por finalidade reduzir as perdas de nitrogênio das medas e a conseqüente poluição do ar, formando o sulfato de amônia. Entretanto, dada à baixa solubilidade do gesso em água, os resultados não têm sido satisfatórios (Miyasaka et al., 1983; Kiehl, 1985). Outros estudos relacionam a melhoria da sua qualidade química de modo a obter-se um composto que atenda às exigências nutricionais das culturas à medida da mineralização da matéria orgânica. Entretanto, enfoques como a formação diferenciada de SH por meio do enriquecimento mineral de compostos orgânicos não têm sido abordados na literatura.

A evolução das SH durante o processo de compostagem tem sido amplamente estudada. As SH têm características e mesmo funções específicas com importantes implicações agronômicas sobre a ecologia e fertilidade do solo, bem como sobre a nutrição de plantas (Chen et al., 1997). Cada fração da matéria orgânica (MO) possui diversos grupos funcionais, dentre os mais importantes inclui-se o COOH, OH fenólicos, quinonas, hidroxiquinonas, lactonas e éteres (Stevenson, 1994). Esses grupos

atuam sobre estrutura do solo, quelatação de metais pesados, adsorção de pesticidas e outros poluentes (Jerzykiewicz et al., 1999; Lead et al., 1999).

Para serem comercializados os compostos devem apresentar características mínimas constantes na legislação pertinente. De acordo com a Instrução Normativa nº 23 de 31 de agosto de 2005, tendo em vista as disposições contidas no Decreto nº 4.954 de 14 de janeiro de 2005, que regulamenta a Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, os compostos orgânicos deverão ter as seguintes garantias e características: carbono orgânico total mínimo de 15 %, nitrogênio total mínimo de 1 %, pH mínimo de 6,0, umidade máxima de 50 %, relação C/N máxima de 18, relação CTC/Ct de 30 e a soma de NP, NK, PK ou NPK deve ser conforme declarada na embalagem. Já os fertilizantes organo-minerais terão as seguintes garantias e características: carbono orgânico total com mínimo de 8 %, umidade máxima de 25 %; CTC mínima de 80 mmol_c kg⁻¹, os macronutrientes primários devem apresentar soma de NP, NK, PK ou NPK de 10 %, e os macronutrientes secundários soma de 5 %, e a soma de micronutrientes de 4 %, cujas tolerâncias destes limites estão explicitadas na referida Instrução Normativa.

O presente estudo tem por objetivo avaliar o efeito de diferentes enriquecimentos minerais de composto orgânico sobre a composição das frações húmicas e perdas de carbono durante o processo de compostagem.

2 Material e Métodos

2.1 Obtenção dos Compostos Orgânicos

Foram utilizados diferentes materiais (caracterização química, Quadro 1) para obtenção de oito compostos orgânicos distintos, cujos tratamentos foram constituídos das misturas constantes no Quadro 2. A adição de fertilizantes minerais solúveis nos compostos orgânicos com foi realizada de acordo com recomendações para adubação da cana-de-açúcar (80 kg ha⁻¹ de P₂O₅, 90 kg ha⁻¹ de K₂O e 60 kg ha⁻¹ de N - CFSEMG, 2002), de modo que com a redução de 2/3 de peso que equivale aproximadamente a 66 % do volume (Peixoto, 1984), resultasse na obtenção de um produto cuja aplicação de 20 Mg ha⁻¹, substituísse a recomendação de NPK para a cultura de cana-de-açúcar. Já a adição dos pós de rochas aos compostos orgânicos foi equivalente à metade do peso seco do esterco de galinha poedeira. As misturas foram acondicionadas em recipientes de 60 L com perfurações laterais, possibilitando sua aeração (Figura 2). Estes recipientes foram colocados em casa de vegetação pertencente

ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, no período de agosto de 2003 a dezembro de 2003.

Quadro 1. Composição química dos materiais utilizados na obtenção de diferentes compostos orgânicos

Características ^{1/}	BCA	TF	FM	CBC	EGP	SM	PG
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹)	10,56	11,88	11,5	26,00	11,39	75,68	15,69
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹)	3,19	4,68	7,0	12,20	0,65	86,87	6,67
K (g kg ⁻¹)	1,42	117,11	9,6	3,52	nd	610,34	11,71
Al ³⁺ (g kg ⁻¹)	0,39	37,19	-	9,30	0,41	21,38	7,32
P (g kg ⁻¹)	0,50	9,62	17,0	12,8	1,00	0,33	9,00
S (g kg ⁻¹)	0,38	0,19	2,0	nd	0,03	1,15	5,30
Fe (mg kg ⁻¹)	1,65	171,73	12,0	877,88	202,73	38503,03	274,37
Cu (mg kg ⁻¹)	nd	nd	75	7,15	3,45	21,47	34,98
Zn (mg kg ⁻¹)	nd	nd	120	nd	32,54	57,89	194,02
B (mg kg ⁻¹)	nd	nd	90	nd	nd	37,13	23,26
Mo (mg kg ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Mn (mg kg ⁻¹)	nd	43,60	nd	75,36	31,01	811,38	15,32
Cr (mg kg ⁻¹)	1,26	nd	nd	35,25	10,91	231,81	15,5
Cd (mg kg ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	nd	4,27	nd
Pb (mg kg ⁻¹)	nd	nd	31	nd	nd	0,75	nd
Ni (mg kg ⁻¹)	nd	0,22	382	181,83	35,25	9.014,34	12,77
C Total (g kg ⁻¹)	542,3	475,0	507,5	-	250,8	-	-
N Total (g kg ⁻¹)	14,9	21,9	46,2	-	12,7	-	-

^{1/} Digestão nitroperclórica e determinação de íons metálicos em ICP-OES; nd: não detectado; BCA: bagaço de cana-de-açúcar; TF: torta de filtro; FM: farelo de mamona; CBC: cinza de bagaço de cana; EGP: esterco de galinha poedeira; SM: pó de serpentinito + micaxisto; PG: pó de gnaiss.

Quadro 2. Compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Composto orgânico	Composição	Proporção
CS	bagaço de bana + cinza de bagaço de cana + esterco de galinha poedeira	3:3:2
UR	CS + NPK* (N: uréia)	3:3:2
SA	CS + NPK* (N: sulfato de amônio)	3:3:2
SM	CS + micaxisto + serpentinita (em pó)	3:3:2 (+ 62,5 kg t ⁻¹)
FN	CS + fosfato natural	3:3:2 (+ 62,5 kg t ⁻¹)
TF	bagaço de cana + torta de filtro	2:1
M+G	bagaço de cana + farelo de mamona + pó de gnaisse	2:1 (+ 62,5 kg t ⁻¹)
M-G	bagaço de cana + farelo de mamona	2:1

*Recomendação para adubação da cana-de-açúcar: 80 kg ha⁻¹ P₂O₅; 90 kg ha⁻¹ K₂O and 60 kg ha⁻¹ N.



Figura 2. Recipiente de 60 L com perfurações laterais utilizados para acondicionamento de misturas de materiais orgânicos para obtenção dos compostos orgânicos.

Os tratamentos foram distribuídos em esquema de parcelas subdivididas com os 8 compostos na parcela principal e 4 parcelas subdivididas no tempo, formada

pela amostragem do material, sendo dispostos em delineamento em blocos casualizados, com três repetições. A amostragem dessas misturas foi realizada, seguindo-se o princípio do quarteamento, aos 0, 30, 90 e 120 dias de compostagem, e posteriormente procedidas análises químicas das mesmas.

2.2. Caracterização durante o processo de compostagem

Nas amostras coletadas ao longo da compostagem, foram determinadas a condutividade elétrica em água na relação 1:1 (Simard et al., 1988), pH em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , matéria seca com base na perda de peso a temperatura de 105° C (Topp, 1993) e teor de cinzas por ignição em mufla a 550° C por 1 hora, carbono orgânico total (Yeomans e Bremner, 1988), nitrogênio total pelo método Kjeldahl, de acordo com Miller e Keeney (1982), carbono solúvel em água, fracionamento da matéria orgânica (FMO) e subsequente determinação dos teores de carbono (C) dos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) (Hayes et al, 1989), matéria orgânica leve (MOL) (Sohi et al., 2001) e fracionamento da MOL em lignina, celulose e hemicelulose (Van Soest, 1963).

Após este período, centrifugou-se a 2000 g ($RCF_{média}$) por 15 minutos, fez-se uma filtragem rápida e reservou-se o sobrenadante em outro tubo de centrífuga. Esta operação foi repetida por mais duas vezes usando-se o mesmo volume da solução de NaOH. Por fim, adionou-se 10 ml de água destilada à amostra, agitando-a manualmente, e centrifugando a 2000 g ($RCF_{média}$) por 15 minutos, juntando-se o sobrenadante com as outras extrações da mesma amostra. O precipitado que ficou no fundo do tubo da centrífuga foi seco em estufa a 65° C e, em seguida, foi determinado o teor de carbono orgânico de acordo com Yeomans e Bremner (1988).

O sobrenadante reservado em tubos de centrífuga teve o seu pH ajustado para 2,0 com solução de H_2SO_4 a 20 %, seguindo-se de centrifugação a 2000 g ($RCF_{média}$) por 5 minutos. O volume do sobrenadante resultante dessa centrifugação (AF) foi ajustado com água para 50 ml (extrato 1). O precipitado no fundo do tubo de centrífuga (AH) foi redissolvido com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} , e o seu volume ajustado para 50 ml com a solução de NaOH (extrato 2).

Aliquotas de 5 ml dos extratos 1 e 2 foram recolhidas para determinação de C orgânico (Yeomans e Bremner, 1988).

2.2.3. Matéria orgânica leve

A determinação da MOL foi realizada de acordo com metodologia proposta por Sohi et al. (2001). Pesou-se amostra de 5 gramas de cada composto em tubos de centrífuga de 50 ml e adicionou-se 30 ml de solução de NaI com densidade de 1,8 g cm^{-3} . Agitou-se manualmente por 30 segundos, seguido de centrifugação a 1000 g ($RCF_{média}$) por 15 minutos. A suspensão foi vertida em cadinho de Gooch de 100 ml previamente seco em estufa e tarado, o qual foi conectado a um sistema de bombeamento a vácuo, onde este cadinho foi fixado ao recipiente Kitasato com filme de PVC de modo a evitar entrada de ar. Em seguida, a solução de NaI contida no Kitasato foi reservada e novamente o cadinho fixado ao sistema de vácuo para lavagem do material contido nos mesmos com água destilada em abundância. Este material foi seco em estufa a 80° C por 48 horas. O teor de MOL foi determinado gravimetricamente.

2.2.4. Fracionamento da matéria orgânica leve

O fracionamento da MOL (FMOL) dos compostos foi feito em amostras seca em estufa a 60° C, por 48 horas, seguindo-se a trituração. Depois disso, foi

determinada nestas amostras os teores de celulose, hemicelulose e lignina (constituintes da MOL) pelo método de Van Soest (1963).

As amostras foram submetidas a tratamento com detergente neutro, para separar a parede celular do conteúdo celular. Sabe-se que, a parede celular é constituída, basicamente, de celulose, hemicelulose e lignina, que são insolúveis em detergente neutro; tais constituintes são denominados fibra em detergente neutro (F.D.N.). Tratando-se a MOL com detergente ácido, solubiliza-se o conteúdo celular e a hemicelulose, obtendo-se um resíduo insolúvel constituído de lignina e celulose (lignocelulose) denominado fibra em detergente ácido (F.D.A.). A partir da F.D.A., solubilizou-se a lignina com permanganato de potássio, obtendo-se a celulose por diferença de pesagem. Para determinação do conteúdo de hemicelulose, subtraiu-se a F.D.N. da F.D.A.

2.2.5. Estimativa da matéria orgânica humificada

Com base nos resultados das determinações de cinzas, umidade, MOL, e Fracionamento da MOL, foi estimado por meio do balanço de massa, os teores da matéria orgânica humificada (MOH), pela fórmula:

$$\text{MOH} = 100 - (\% \text{ cinzas} - \% \text{ umidade} - (\% \text{ MOL} - \% \text{ cinzas do FMOL}))$$

em que, cinzas foram determinadas por ignição a 550° C por 1 hora; % MOL pelo método da flotação da MO em solução de NaI com densidade de 1,8 g dm⁻³; e a % cinzas do FMOL obtido pela fórmula:

$$\text{Cinzas do FMOL} = 100 - (\% \text{ lignina} + \% \text{ celulose} + \% \text{ hemicelulose}).$$

2.2.6. Índices de qualidade dos compostos orgânicos

A partir das determinações analíticas dos compostos orgânicos calcularam-se os seguintes índices, de acordo com trabalho de Drozd et al. (1997), para avaliação da maturidade dos mesmos:

$$\text{IM} = \frac{C \text{ orgânico total}}{N \text{ total}}$$

$$\text{IH} = \frac{AH}{AF}$$

$$ISC = \frac{C \text{ solúvel em água}}{C \text{ orgânico total}} * 100$$

$$IMC = \frac{\text{cinzas}}{C \text{ orgânico total}}$$

em que, IM= índice de maturidade; IH= índice húmico; ISC= índice de solubilidade de carbono; IMC= índice de mineralização do composto.

2.2.7. Perdas de carbono durante o processo de compostagem

A percentagem de perda de C durante o processo de compostagem foi calculada considerando o teor inicial e final de carbono do composto.

$$\% \text{ Perda de C} = \frac{C \text{ final} * 100}{C \text{ inicial}}$$

2.2.8. Análise química dos compostos orgânicos maduros

Foram determinados os teores de nutrientes dos compostos, após digestão nitroperclórica (Miyazawa et al., 1999), por meio de espectrometria de emissão óptica em plasma induzido (ICP-OES).

2.2.9. Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, correlação linear simples de Pearson e os efeitos dos fatores qualitativos foram desdobrados em contrastes, utilizando-se o programa SAEG (Sistema de Análise Estatísticas e Genéticas), da Universidade Federal de Viçosa (FUNARBE, 1993).

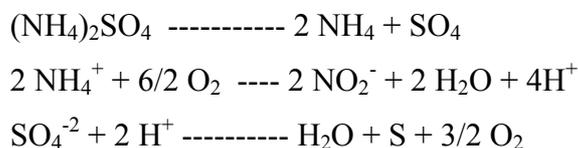
3. Resultados e Discussão

3.1. pH

O comportamento do pH ao longo do processo de compostagem definiu dois grupos de compostos distintos de acordo com sua formulação: os contendo BC + CBC + EGP e os contendo BC + TF ou FM. Os tratamentos do primeiro grupo de compostos (CS, UR, SM e FN) apresentaram tendência de elevação do pH, seguindo-se de redução até sua estabilização em torno de pH 7,0 (Figura 3), tal como observado em outros trabalhos em que se utilizaram diferentes tipos de resíduo (Georgacakis et al., 1996; Bernal et al., 1998; Villas-Boas et al., 1999 e Tejada et al., 2001). Um conjunto de fatores contribui para alterações do pH ao longo do processo de compostagem. Nesse

processo, há formação de ácidos solúveis no início da compostagem, os quais são convertidos a dióxido de carbono pela ação microbiana (Iyengar e Bhave, 2005). À medida que este processo se desenvolve o pH do composto se eleva devido a maior concentração de bases que contribui indiretamente para obtenção de um material mais alcalino (Kiehl, 2002). No caso dos tratamentos SA, M+G, M-G e TF que se mantiveram com pH ácido durante todo processo, certamente foram afetados por outros fatores como os que se seguem.

A não alteração do pH do tratamento SA mantendo-se ácido durante todo processo de compostagem pode ser atribuída à reação ácida da oxidação do sulfato de amônia, liberando H^+ para o meio (Alvarez, V. et al., 1994) conforme reação abaixo:



A elevação da acidez nos tratamentos M+G, M-G e TF ao longo do processo de compostagem pode ser consequência do processo de nitrificação (Moreira e Siqueira, 2002). Como os referidos tratamentos apresentam elevados teores de N orgânico, o mesmo é transformado inicialmente em amônia (NH_4^+) pela ação das nitrosomonas, e em seguida em NO_2^- pela ação predominante das nitrobactérias, o qual se converte rapidamente a nitrato, sendo este o produto final da degradação do N orgânico (Sanchez-Monedero et al., 2001 e Kiehl, 2002). Ocorre que, quando a amônia (NH_4^+) é oxidada a NO_3^- , verifica-se produção líquida de $2H^+$ e, conseqüentemente, há abaixamento do pH. A ausência de inoculantes como o esterco de galinha pode também contribuir para esta redução do pH, conforme observou Kiehl (2002).

Embora o tratamento UR tenha sido enriquecido com uréia - $CO(NH_2)_2$, o mesmo não foi efetivo na acidificação do meio, pois a uréia ao entrar em contato com a urease dos resíduos orgânicos sofre hidrólise formando $(NH_4)_2CO_3$ que contribui para elevação do pH ao mesmo tempo que favorece a liberação de amônia (NH_3), conforme observaram Fernandes et al. (1993) em composto à base de lodo de esgoto enriquecido com uréia.

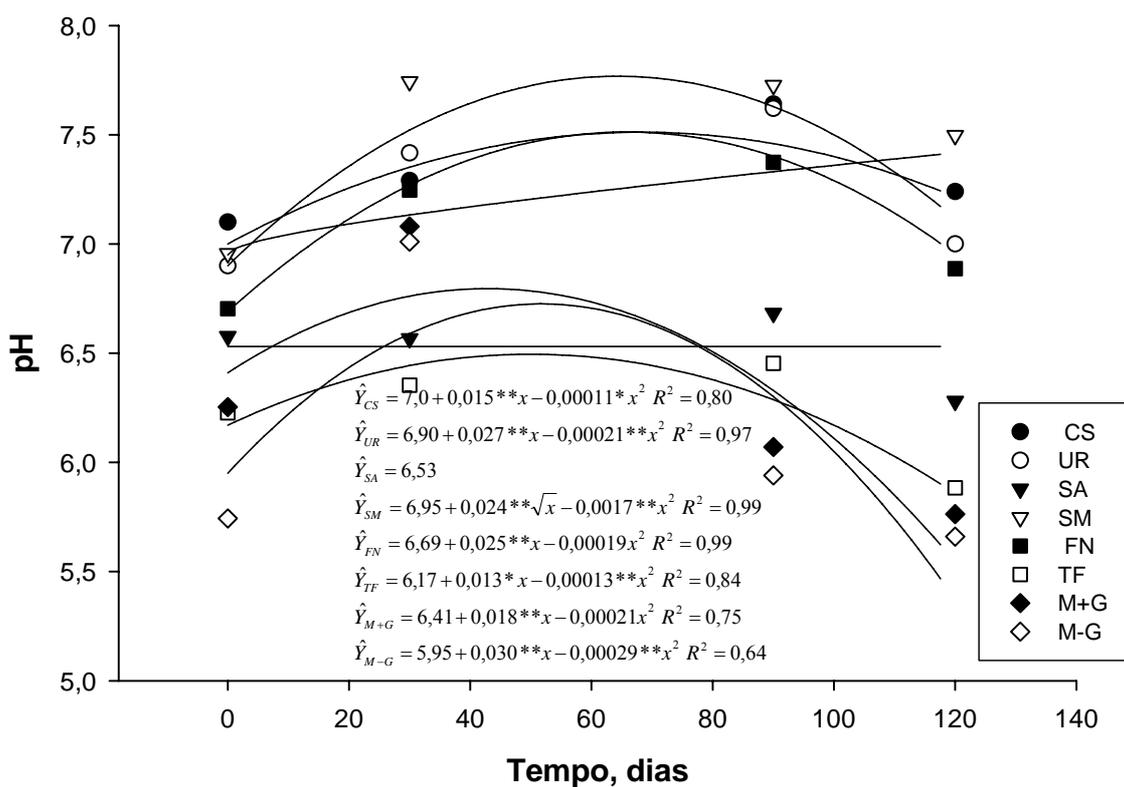
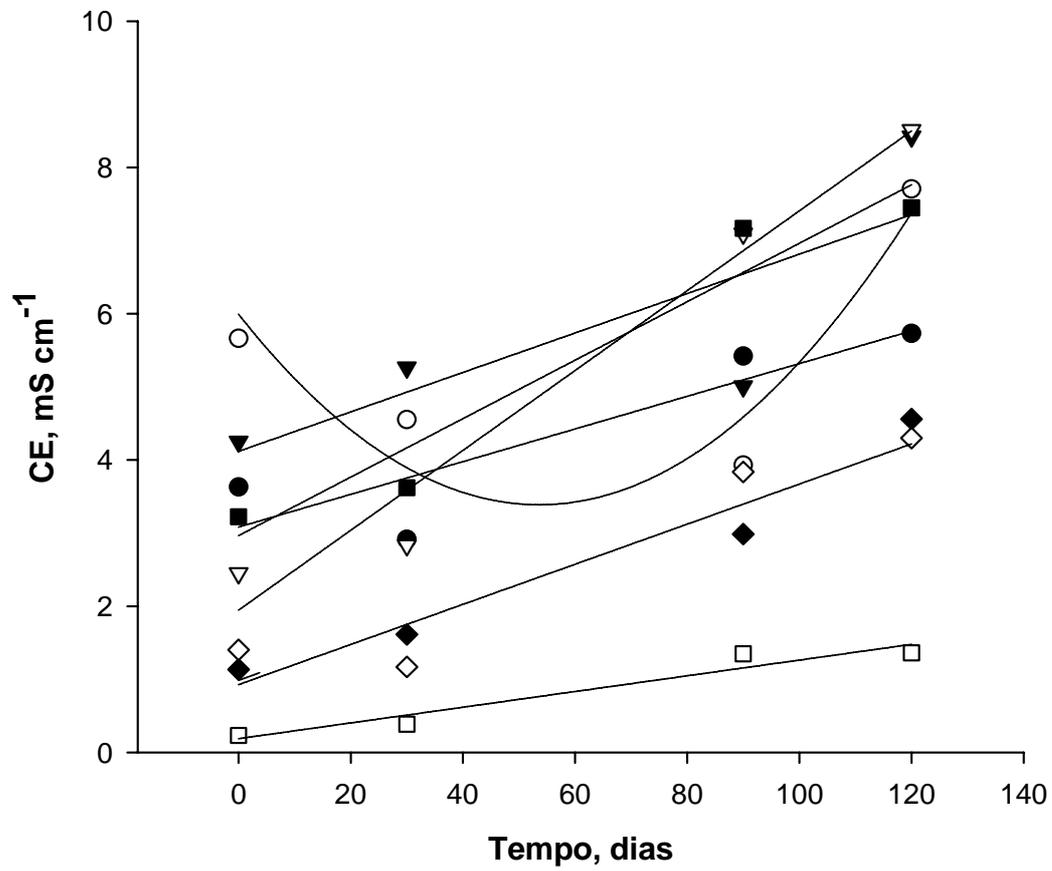


Figura 3. pH de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

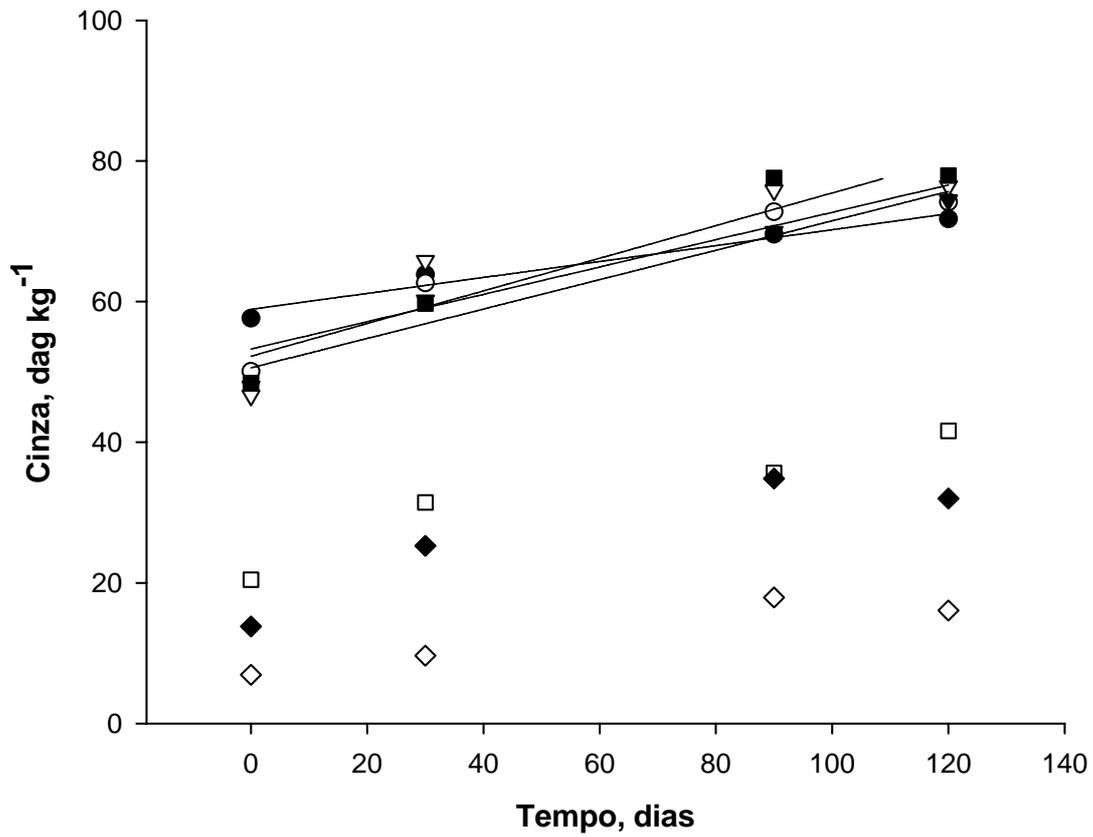
3.2. Condutividade elétrica

Em todos os tratamentos verificou-se elevação da CE durante o processo de compostagem (Figura 4). A mineralização dos compostos orgânicos acarreta aumento da concentração de sais solúveis (Campbell et al., 1997). No início da compostagem é possível que o enriquecimento mineral com fertilizantes minerais (SA e UR) tenha contribuído para maior elevação da CE em relação aos demais tratamentos. Entretanto, no decorrer do processo de compostagem, a elevação da CE pode ter sido controlada pela mineralização da MO, sobretudo pelo processo de nitrificação do N orgânico que resulta na elevação do teor de nitrato, conforme observaram Sanchez-Monedero et al. (2001) e Rekha et al. (2005). Embora apresentem elevados teores de N (Quadro 7), os tratamentos M+G e M-G e, principalmente, o TF apresentaram elevação menos pronunciada da condutividade elétrica. Isso se deve ao fato de estes compostos não apresentarem em suas respectivas formulações esterco animal, o qual contribui

significativamente com a elevação da CE devido ao alto nível de ionização dos sais presentes nestes materiais, principalmente o cloreto de sódio e o cloreto de potássio (Watson, 2006).



1999; Raupp, 2002; Raupp e Oltamanns, 2005). Já os tratamentos TF, M+G e M-G, a intensidade do aumento do teor de cinzas foi menor, se diferenciando os dois últimos pela presença do pó de gnaiss que elevou o teor de cinzas do tratamento M+G.



muito rápida nos 30 primeiros dias de compostagem e mantiveram-se praticamente estáveis no restante do processo. A MOL do M+G e M-G reduziu durante a compostagem, sendo que a presença de pó de gnaise do M+G tornou esta redução mais pronunciada. No tratamento TF houve grande redução da MOL principalmente no último estágio da compostagem, que compreende a etapa da humificação da M.O.

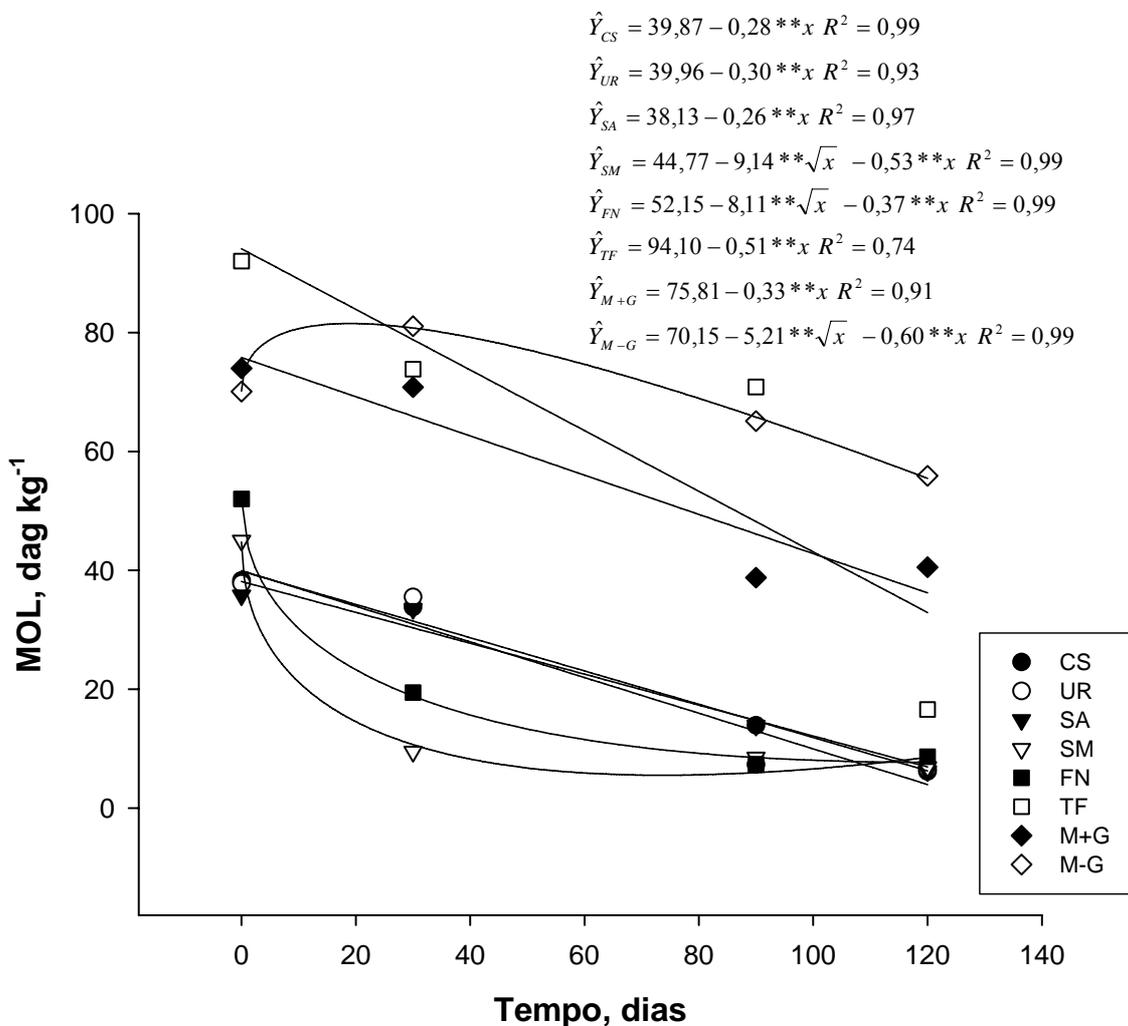


Figure 6. Matéria orgânica leve (MOL) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Para comparar o efeito dos tratamentos sobre a MOL dos compostos maduros, estabeleceu-se contrastes ortogonais entre grupos de médias dos tratamentos (Quadro 3), na última amostragem do composto. Verificou-se que os tratamentos contendo mamona (M+G e M-G) apresentaram maiores proporções da MOL no final do

processo de compostagem do que os outros tratamentos. Houve também diferenças significativas entre os tratamentos M-G e TF, denotando a influência da natureza dos materiais utilizados na formulação dos compostos sobre esse processo. O enriquecimento com pó de gnaïsse contribuiu para maior redução da MOL dos tratamentos contendo mamona (M+G), indicando que tal enriquecimento pode incrementar a decomposição da matéria orgânica do composto. Os minerais ao mesmo tempo em que protegem a MO da decomposição microbiana por meio de interações químicas diretas (Amelung et al., 2001), podem também desempenhar efeito inibitório da ação destes microrganismos decorrente da alta concentração de metais (Foy, 1992; Leita et al., 1995; Kandeler et al., 1996), bem como estimular a sua decomposição por meio do fornecimento de nutrientes aos microrganismos, como no presente caso.

Quadro 3. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio da matéria orgânica leve (MOL) no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.

Contrastes	MOL
4CS –UR – SA – SM- FN	-3,71 ^{ns}
2UR + 2SA – 2SM- 2FN	-5,60 ^{ns}
UR - SA	-0,36 ^{ns}
SM- FN	-1,74 ^{ns}
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN -5M+G -5M-G	-413,27 ^{**}
CS + UR + SA + SM + FN -5TF	-48,45 ^{**}
M+G - M-G	-15,37 ^{**}
TF - M-G	-39,32 ^{**}

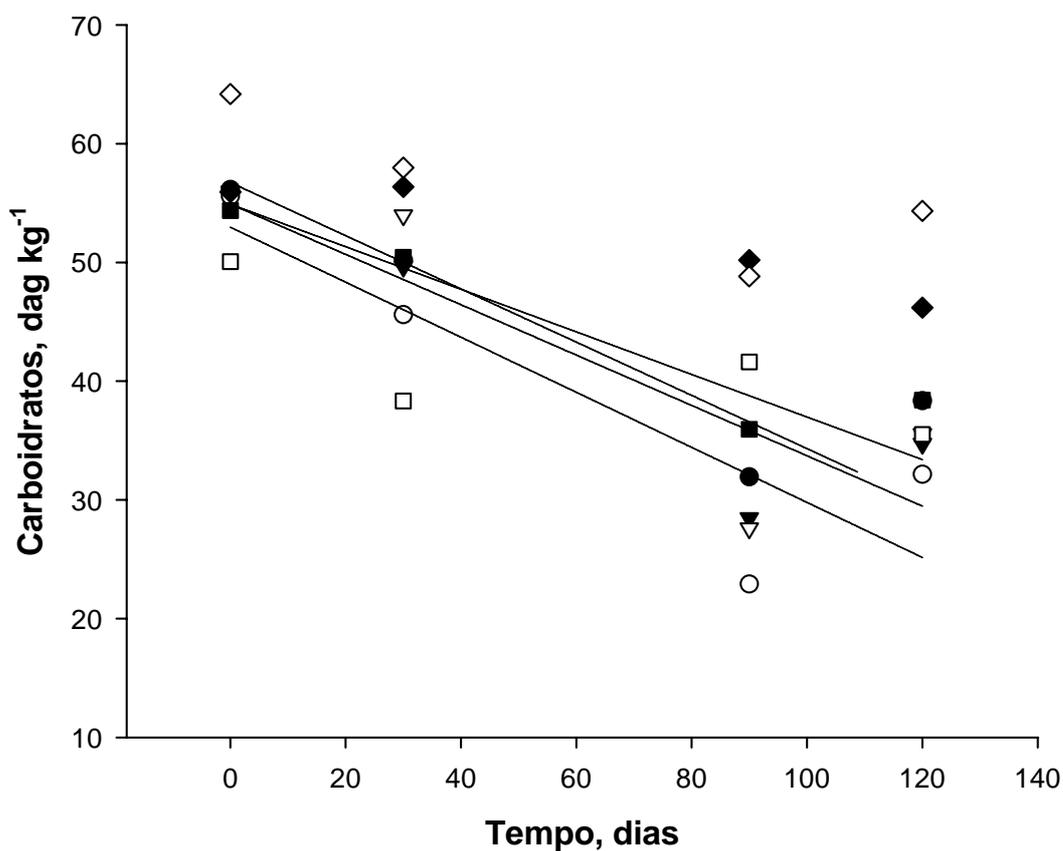
CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.5. Fracionamento da matéria orgânica leve

Observando-se os teores de celulose + hemicelulose da MOL, frações também denominadas de “carboidratos estruturais” (Lassus, 1990) (Figura 7), verificou-se, de maneira geral, redução destes carboidratos durante o processo de compostagem. Os tratamentos contendo mamona apresentaram maiores teores de carboidratos do que os demais. Dentre os tratamentos, apenas os TF e M-G apresentaram tendência inicial

de redução até os primeiros 30 dias de compostagem, seguido-se de estabilização até o final do processo.

A lignina, por sua vez, apresentou ligeira elevação nos primeiros 90 dias, seguindo-se de uma redução até o final do processo (Figura 8). Este resultado pode ser decorrente do fato de os microrganismos heterotróficos utilizarem preferencialmente os carboidratos como fonte de carbono (Santos e Grisi, 1979 e Dinel et al., 1991) devido à lenta biodegradação da lignina, que se apresenta bastante resistente ao ataque enzimático (Perez e Jefferies, 1993), reduzindo assim, o teor de celulose + hemicelulose nos primeiros 90 dias. Já na fase de maturação do composto, as substâncias húmicas são formadas mais intensamente, como consequência da polimerização de polifenóis e quinonas oriundos da degradação da lignina (Gurgemberg e Zech, 1994).



Os polímeros resultantes da degradação da lignocelulose (lignina + celulose) solúveis em água apresentam semelhanças com os ácidos húmicos naturais, conforme observaram Gugenberger e Zech (1994), ao serem caracterizados por meio de métodos degradativos e espectroscópicos. Knabner et al. (1991) afirmam que a lignina pode ser considerada como o maior precursor do carbono aromático dos compostos

na forma de CO₂ durante a compostagem e manutenção dos teores de N neste processo promovendo o seu aumento relativo. A ação dos microrganismos sobre a decomposição e humificação da matéria orgânica resulta como produto final dióxido de carbono, água, substâncias húmicas estabilizadas, sais inorgânicos, além do desprendimento de energia térmica (Biddlestone e Gray, 1985; Hao et al., 2004), concentrando assim o N no composto orgânico.

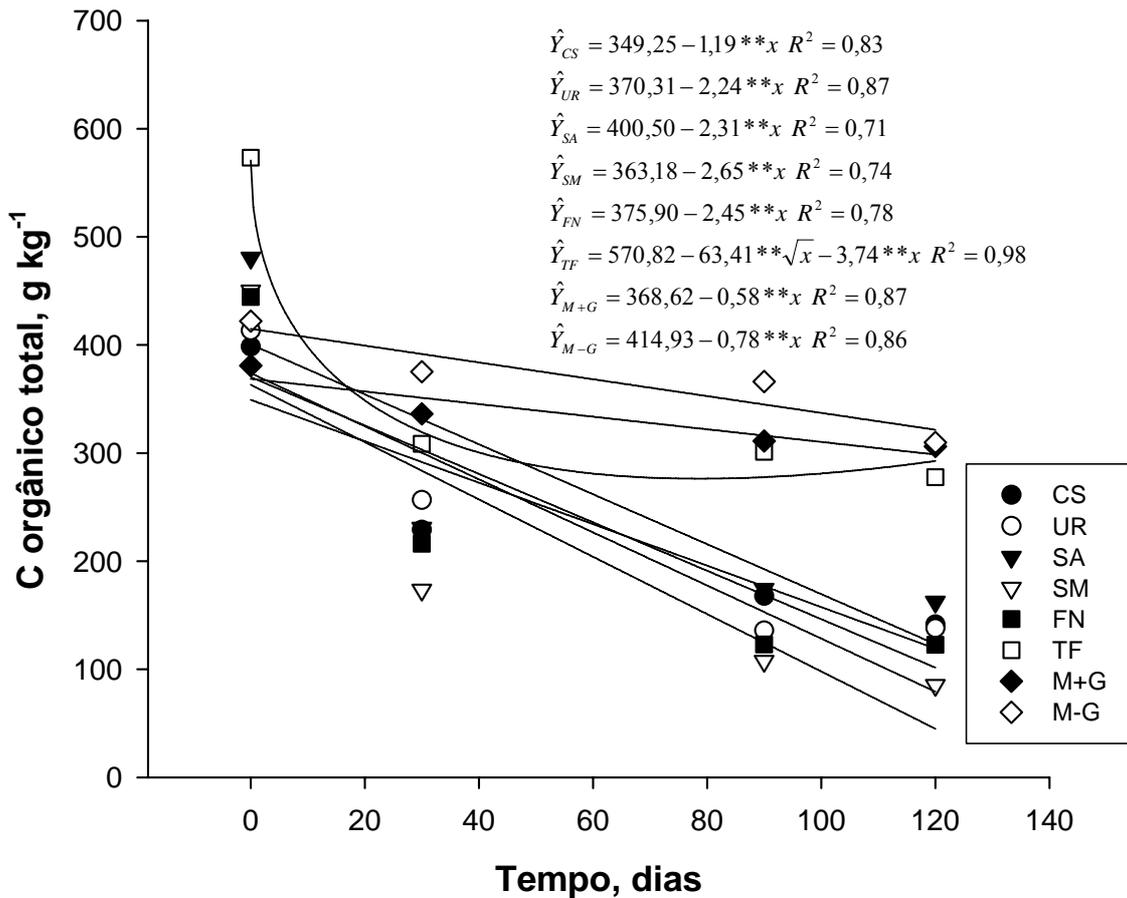
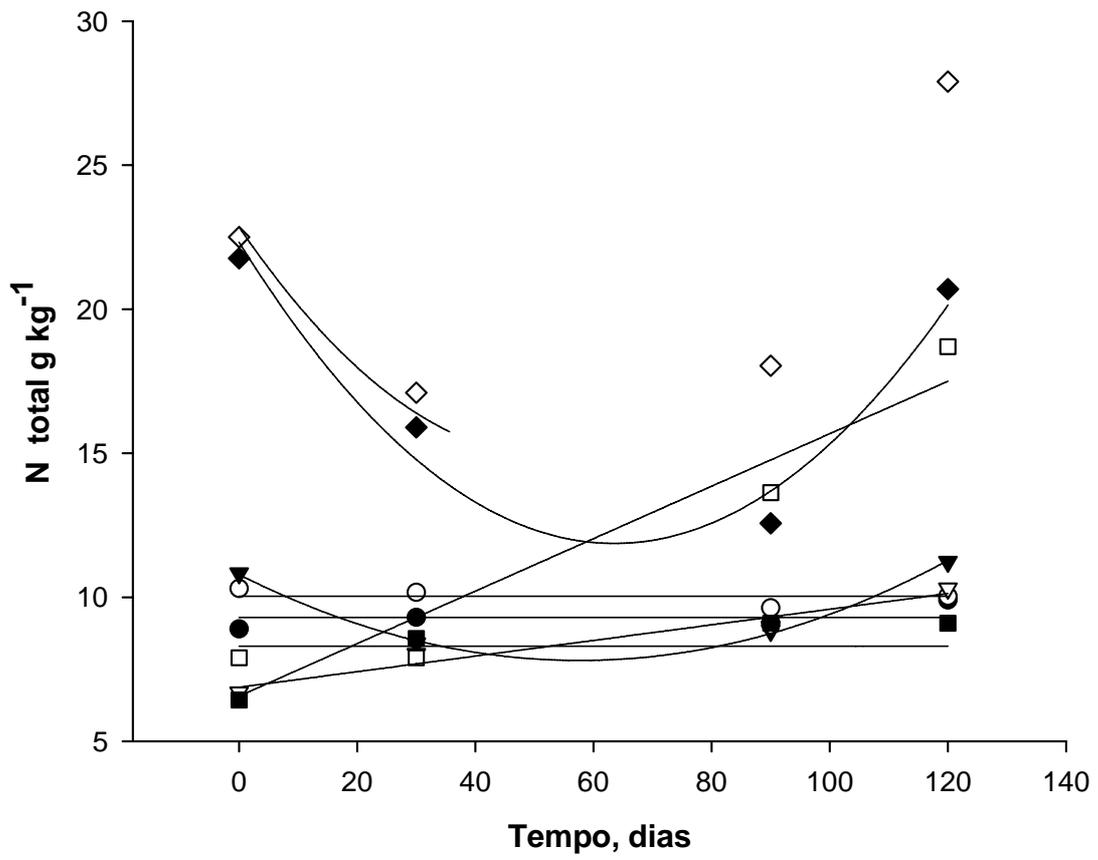


Figura 9. Teor de carbono orgânico total de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.



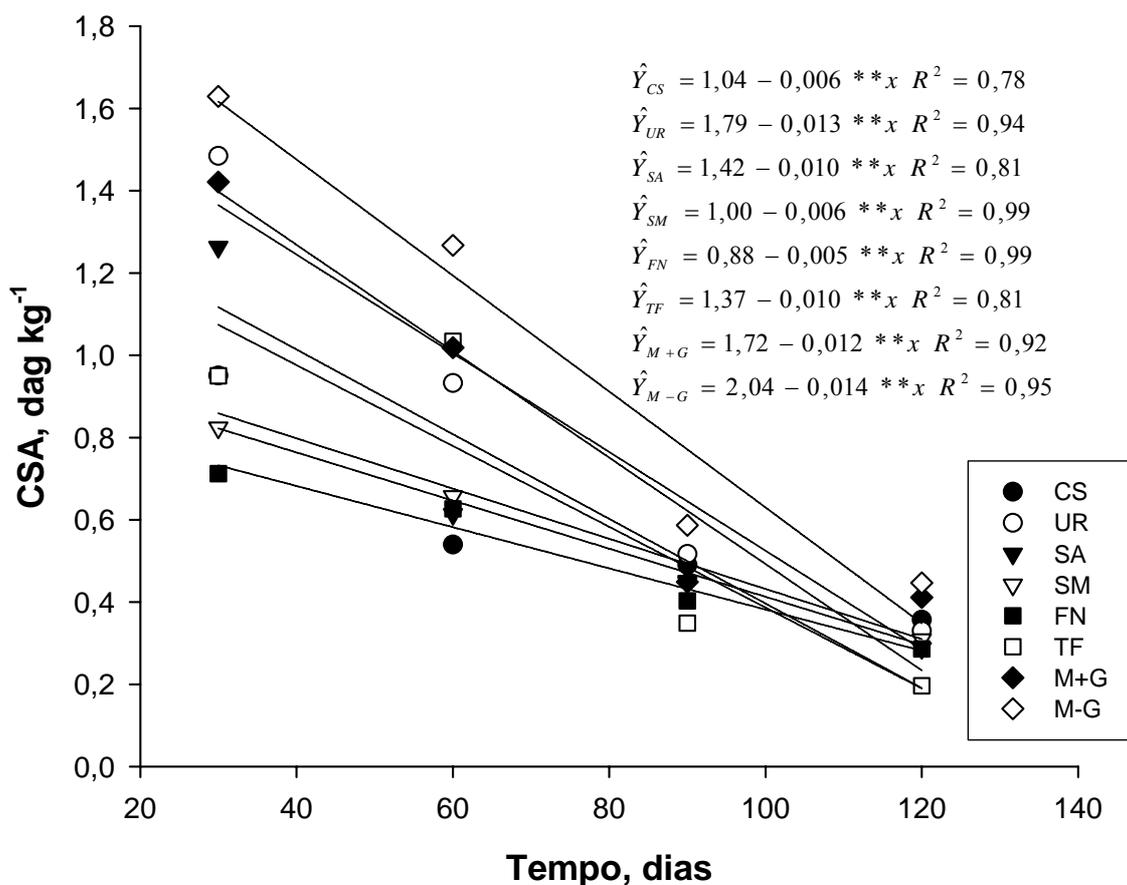


Figura 11. Carbono solúvel em água (CSA) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Outros autores encontraram valores relativamente menores no final do processo de compostagem, em torno de $0,17 \text{ dag kg}^{-1}$ (Hsu e Lo, 1999), todavia com tendência similar de redução do CSA ao longo da compostagem (Iannotti et al., 1994 e Hsu e Lo, 1999). Leita e De Nobili (1991) e Inbar et al. (1993) observam que a natureza do material e da condução da compostagem afetam fortemente a concentração de CSA durante todo processo de compostagem.

A redução do CSA vem sendo utilizada como indicador da maturidade do composto (Garcia et al., 1991, Saviozzi et al., 1992, Inbar et al., 1993). Nos compostos imaturos, o CSA é constituído por açúcares, hemicelulose, substâncias fenólicas, ácidos orgânicos, aminoácidos, peptídeos e outras substâncias facilmente biodegradáveis (Garcia et al., 1991, Chen e Inbar, 1993) e nos compostos maduros o CSA está presente como substâncias húmicas. Foram observados nos extratos para

determinação do CSA que a coloração dos mesmos apresentou-se mais clara no início da compostagem e tornaram-se mais amarelados no final, indicando presenças de SH nos referidos extratos.

3.8. Perda de carbono durante o processo de compostagem

A magnitude das perdas de C dos compostos orgânicos variou de acordo com o tratamento (Figura 12). A maior perda de C foi registrada no SM na ordem de 81,05 % e a menor, no M+G com 19,66 %, indicando que tanto a natureza dos materiais utilizados na compostagem quanto o enriquecimento mineral afetam a mineralização do carbono e sua consequente perda. É possível que a presença de inoculantes, como o esterco de galinha poedeira, contribua para elevar o pH (Golueke e Diaz, 1991), o que pode possibilitar maiores perdas de C ($r= 0,85^{**}$), como consequência da maior atividade microbiana neste ambiente (Iyengar e Bhave, 2005). Em meios mais ácidos a população de bactérias e actinomicetos se restringe consideravelmente (Carneiro, 1995), e a formação de moléculas simples como água e CO₂ resultantes da mineralização primária do composto são reduzidas, contribuindo assim para redução das perdas de C, como foi observado nos tratamentos M+G, M-G e TF.

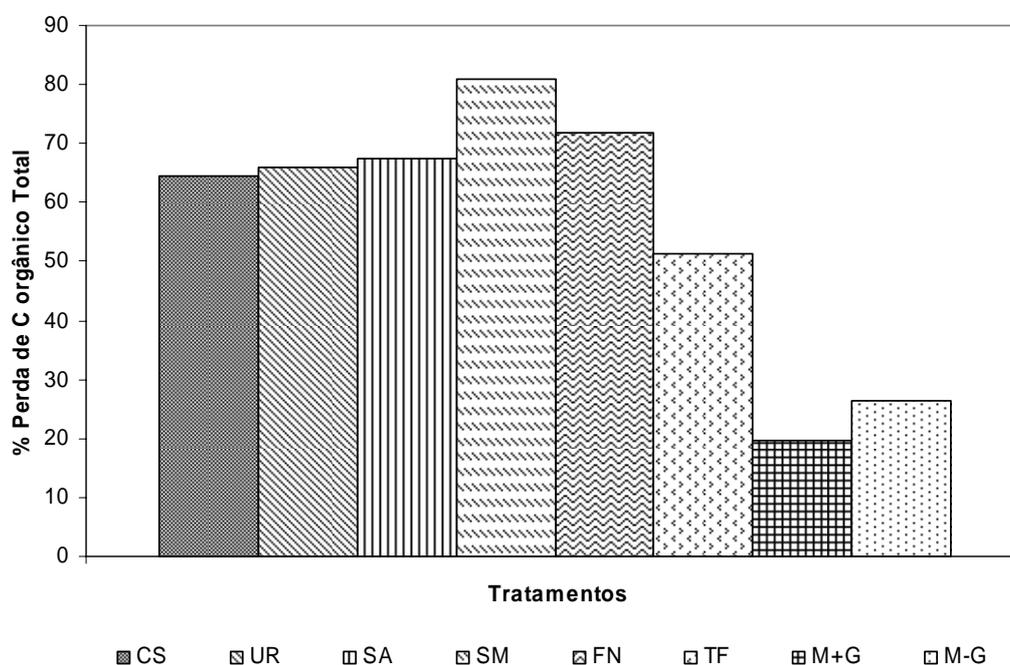


Figura 12. Perdas de carbono de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. **minerais.** CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Para comparar o efeito dos tratamentos sobre as perdas de C, estabeleceram-se contrastes ortogonais entre grupos de médias dos tratamentos (Quadro 4). Verificou-se que o enriquecimento mineral dos compostos contribuiu para aumentar tais perdas, que foram também influenciadas pelo tipo de enriquecimento. Os tratamentos SM e FN possibilitaram maiores perdas de C do que os UR e SA. Dentre estes, o SM foi o tratamento que mais contribuiu para esta perda. O enriquecimento de composto com fosfato natural contribuiu para a solubilização de P (Branco et al., 2001) e sua conseqüente disponibilidade às plantas (Biswas e Narayanasamy, 2006). Ocorre também liberação paulatina de outros nutrientes presentes neste material (Osterroht, 2003), favorecendo a atividade decompositora dos microrganismos que resulta em maiores perdas de CO₂. O mesmo ocorre com o SM enriquecido com pó de serperntinito e micaxisto, que contem diversos minerais, dentre os quais silicatos de cálcio (Pinheiro e Barreto, 1996), que podem contribuir para intensificar a atividade microbiana do composto, tornando a decomposição da MO mais rápida e favorecendo, portanto, perdas maiores de C. Além disso, o Ni, Fe e Mn presentes em elevados teores no SM (Quadro 1) podem estar atuando como catalizadores do processo de oxidação da MO do composto¹. Observou-se, também, que dentre os tratamentos que apresentaram menores perdas de C (M+G, M-G e TF) o TF se destacou pelo fato de perder mais C em relação ao M-G.

Quadro 4. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio da perda de carbono no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Contrastes	Perdas de Carbono
4CS –UR – SA – SM- FN	-28,57 ^{ns}
2UR + 2SA – 2SM- 2FN	-38,87 ^{**}
UR - SA	-1,30 ^{ns}
SM- FN	9,25 [*]
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN -5M+G -5M-G	470,98 ^{**}
CS + UR + SA + SM + FN -5TF	93,26 ^{**}
M+G - M-G	-6,91 ^{ns}
TF - M-G	24,99 ^{**}

CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serperntinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

¹ Luciano Pasqualoto Canellas, informações pessoais.

3.9. Matéria orgânica humificada

O efeito do enriquecimento mineral e da natureza do material utilizado na compostagem sobre as proporções de cinzas, MOH, MOL e umidade podem ser observados na Figura 13.

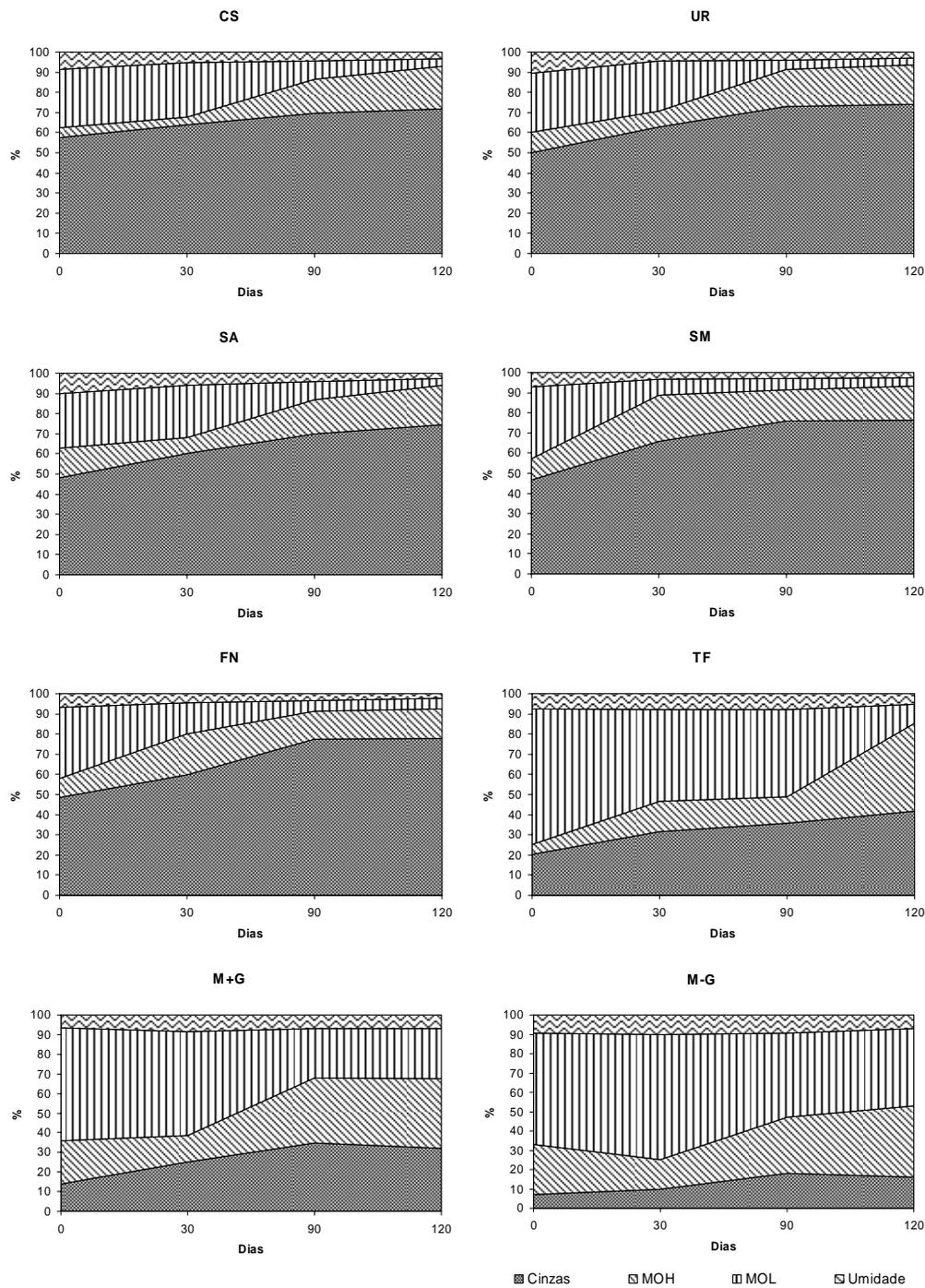


Figura 13. Proporções de cinza, matéria orgânica humificada (MOH), matéria orgânica leve (MOL) e umidade de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Verificou-se elevação das proporções de MOH indicando o incremento da humificação da matéria orgânica ao longo do processo de compostagem. Esta elevação variou de acordo com o tratamento, sendo os tratamentos M+G, M-G e TF os que apresentaram maiores teores de MOH. Nos compostos orgânicos maduros, verificou-se uma boa correlação da MOH com o somatório das frações AH + AF ($r= 0,94^{**}$). Para verificar o efeito do tratamento sobre a formação da MOH nestes compostos, estabeleceram-se contrastes ortogonais (Quadro 5).

Quadro 5. Estimativas de contrastes ortogonais comparando a proporção média da matéria orgânica humificada no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Contrastes	MOH
4CS –UR – SA – SM- FN	14,12 ^{**}
2UR + 2SA – 2SM- 2FN	15,30 ^{**}
UR - SA	0,00 ^{ns}
SM- FN	2,41 ^{ns}
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN -5M+G -5M-G	-178,92 ^{**}
CS + UR + SA + SM + FN -5TF	-128,03 ^{**}
M+G - M-G	-1,42 ^{ns}
TF - M-G	7,00 ^{**}

CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

O enriquecimento mineral dos tratamentos UR, SA, SM e FN possibilitou redução das proporções de MOH comparativamente ao tratamento CS. Dentre estes, os tratamentos UR e SA diferenciaram-se dos tratamentos SM e FN, apresentando maiores proporções de MOH, não havendo diferenças entre UR e SA e entre SM e FN. Observaram-se também diferenças significativas nas proporções de MOH entre os compostos orgânicos formulados com diferentes materiais. Contudo, quando se observa os teores de C da MOH obtidos a partir do somatório dos teores de C dos AH e dos AF em relação ao C total, verifica-se que o enriquecimento mineral do composto SM possibilitou formação de maiores teores de MOH do que os demais tratamentos, enquanto o tratamento SA possibilitou formação de menores teores de

MOH (Figura 14). Isso denota a influência destes tratamentos no processo de humificação da MO.

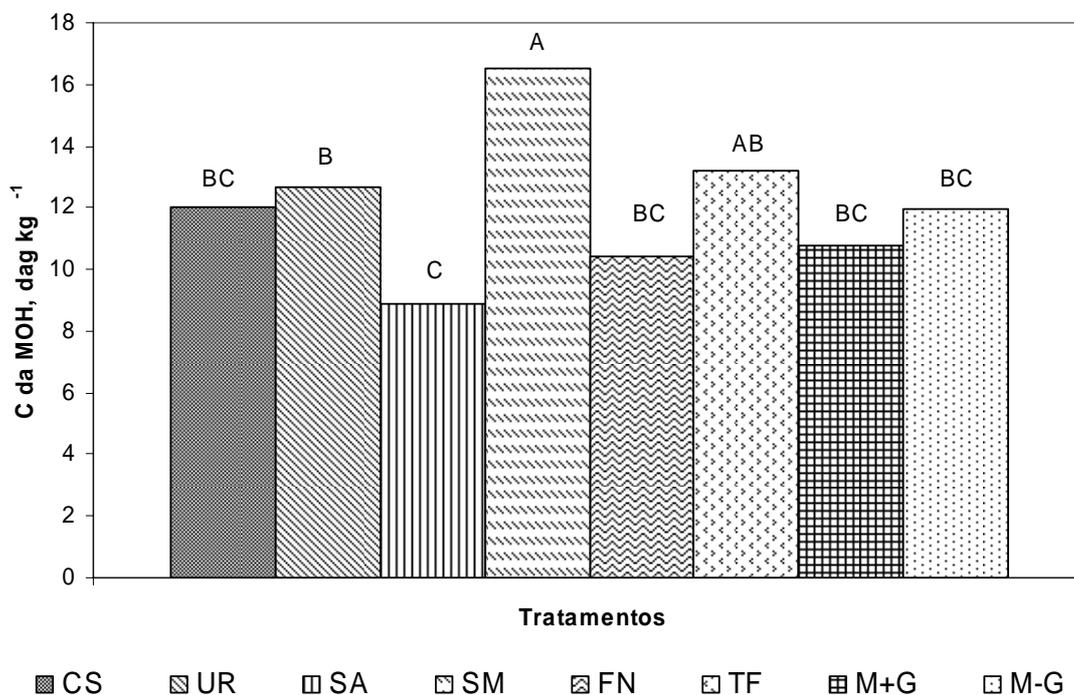


Figura 14. Teores relativos de carbono da matéria orgânica humificada (MOH) de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais em relação ao seu respectivo carbono orgânico total. Letras acima das barras referem-se à comparação de médias entre todos os tratamentos; Médias seguidas de mesma não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.10. Fracionamento da matéria orgânica

A solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ utilizada para fracionamento da matéria orgânica de compostos, possibilita a extração de AH, AF e isolamento da frações não húmicas ou material particulado (MP) (Chen e Inbar, 1993). Os diferentes teores de AF, AH e MP dos compostos orgânicos são apresentados nas Figuras 15, 16 e 17, respectivamente. Verificou-se que os teores de C dos AH foram elevando-se durante o processo de compostagem e os de AF e MP, em geral, tenderam a reduzirem-se gradualmente, exceto o C do AF do tratamento TF que se manteve constante. O tipo de material utilizado para compostagem afeta a formação de substâncias húmicas (Hsu e Lo, 1999). O aumento dos teores de AH representa o grau de humificação e maturidade do composto. Em geral, no início do processo de compostagem observam-se baixos

teores de AH e elevados de AF (Inbar et al. 1993, Ciavatta et al., 1993, Chefetz et al., 1996). Já a MP que é o produto remanescente do processo de humificação da matéria orgânica nas condições que foram obtidos os compostos, apresentaram variações de 29,55 a 51,84 % na primeira amostragem e de 8,01 a 30,04 % no final do processo de compostagem, indicando a influência dos distintos tratamentos sobre o grau de humificação dos compostos orgânicos.

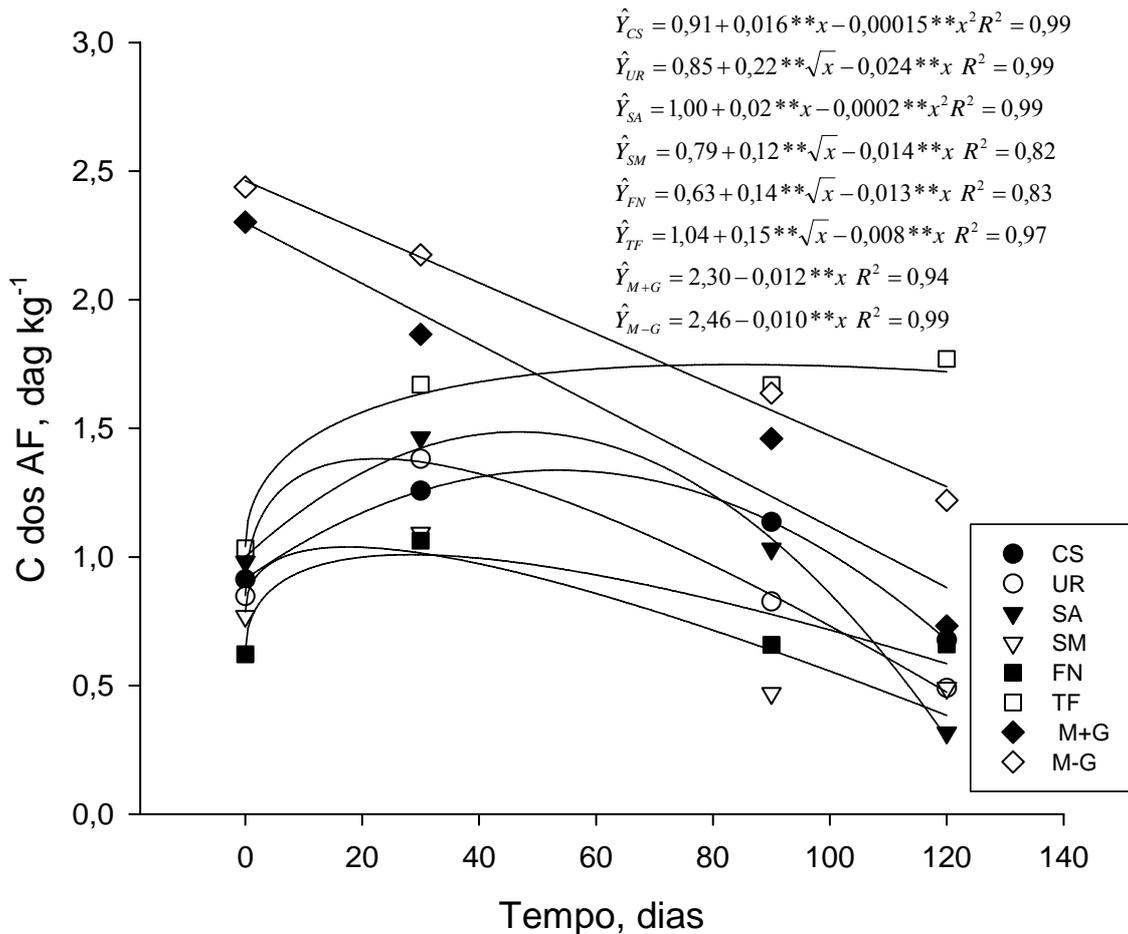


Figure 15. Teor de carbono de ácidos fúlvicos (AF) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

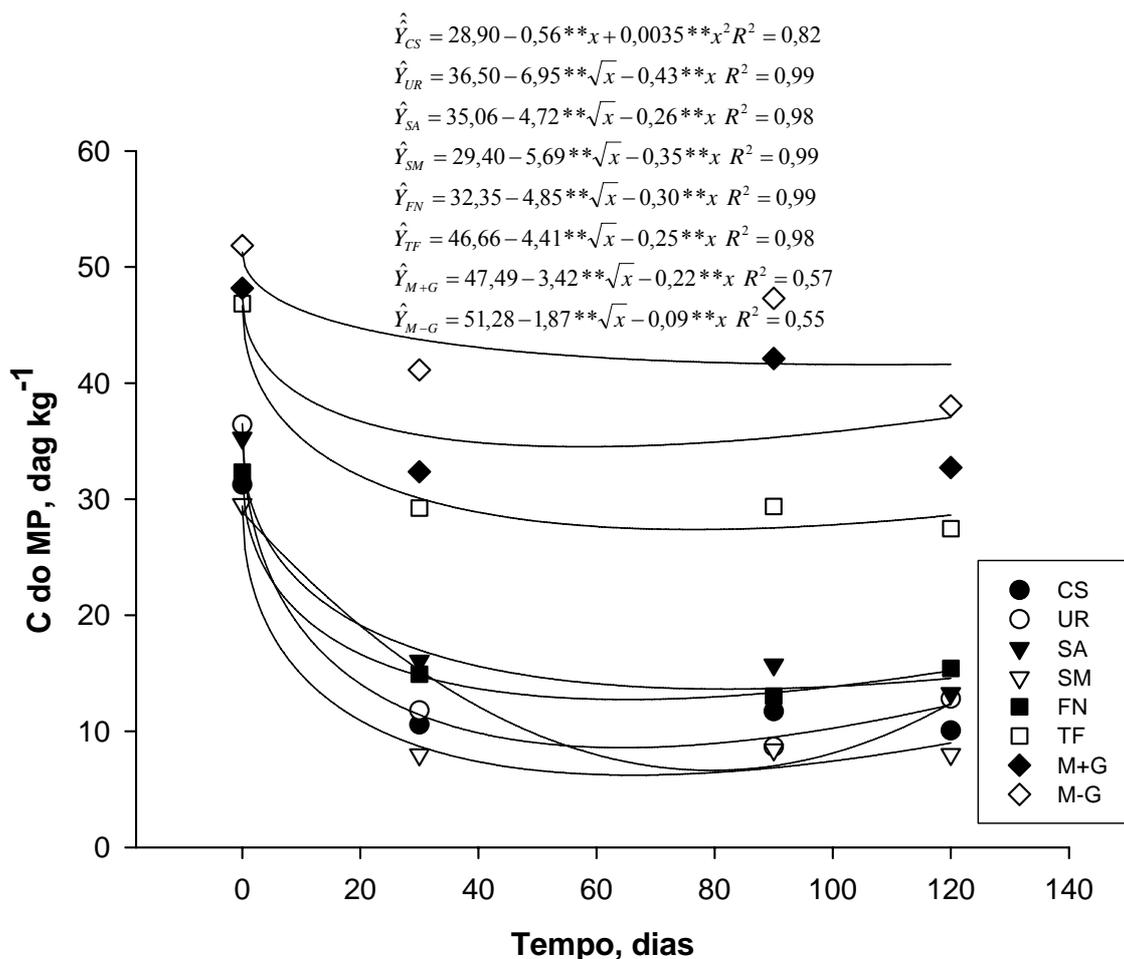


Figure 17. Teores de carbono de material particulado (MP) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Para verificar a influência do tratamento sobre os teores de AH e AF nos diferentes compostos orgânicos, foram estabelecidos contrastes ortogonais (Quadro 6). Verificou-se que o enriquecimento mineral não influenciou a formação dos AH no caso dos tratamentos UR, SA, SM e FN comparativamente ao CS. O tratamento UR apresentou maiores teores de AH do que o tratamento SA, e ambos foram superiores ao SM e FN os quais não se diferenciaram entre si. Embora se trate de duas fontes solúveis de N, a uréia do composto UR e o sulfato de amônio do composto SA, se comportaram diferentemente quanto à formação de AH nos respectivos compostos. O sulfato de amônio, por apresentar reação ácida (Alvarez, V. et al., 1994), possivelmente interferiu na seletividade dos microrganismos (Moreira e Siqueira, 2002) afetando assim o processo de humificação da matéria orgânica. O enriquecimento mineral do composto

M+G com pó de gnaiss reduziu os teores de AH comparativamente ao M-G, enquanto que o TF apresentou menores teores em relação ao M-G, indicando que o processo de humificação da M.O. é influenciado pela natureza do material utilizado e pelo enriquecimento mineral adotado (Koivula et al., 2004; Biswas e Narayanasamy, 2006). A formação de AF, por sua vez, foi mais influenciada pelos tratamentos do que a dos AH, na qual todos os contrastes se diferenciaram entre si. Os AF apresentam massas molares variando de 0,3 a 0,9 kg mol⁻¹ (Stevenson, 1994), sendo que os formados em condições de compostagem apresentam massa molecular menor do que as sintetizadas em condições edáficas, devido ao pouco tempo para gênese dessas substâncias. Assim, as SH formadas têm estrutura aromática menos policondensadas e de cadeias mais curtas (Stevenson, 1994; Gerasimowicz e Byler, 1985; Garcia, et al., 1991; Diaz-Burgos et al., 1994; Senesi et al., 1996). É possível que o tratamento tenha influenciado no tamanho destas substâncias, de modo a favorecer a decomposição microbiana das frações de AF de mais baixo peso molecular à medida que se reduziu a oferta de carboidratos ao longo do processo de compostagem (Cardoso, 1992).

Quadro 6. Estimativas de contrastes ortogonais comparando o teor médio de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) no final do processo de compostagem de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Contrastes	AH	AF
4CS –UR – SA – SM- FN	0,01 ^{ns}	0,75 ^{**}
2UR + 2SA – 2SM- 2FN	0,70 ^{**}	-0,69 ^{**}
UR - SA	0,55 ^{**}	0,17 ^{**}
SM- FN	0,06 ^{ns}	-0,17 ^{**}
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN -5M+G -5M-G	-17,42 ^{**}	-4,49 ^{**}
CS + UR + SA + SM + FN -5TF	-4,56 ^{**}	-6,22 ^{**}
M+G - M-G	-0,30 ^{**}	-0,49 ^{**}
TF - M-G	-0,98 ^{**}	0,55 ^{**}

CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.11. Índices de avaliação dos compostos orgânicos

3.11.1. Índice de maturidade

Este índice de maturidade do composto, dado pela relação C/N, ficou entre 11,10 e 14,45 no final do processo de compostagem, indicando que os compostos encontravam-se praticamente estáveis após 120 dias de compostagem (Figura 18). Segundo Hortenstine e Rothwell (1973), Kropisz e Wojciechowski (1978) e Chanyasak e Kubota (1981), a relação C/N abaixo de 15 expressa estabilidade do composto. Contudo, de acordo com Igleissias-Jimenez e Perez-Garcia (1992a e 1992b), uma relação abaixo de 12 indica alto grau de maturidade do composto. Por outro lado, Hue e Liu (1995), Harada e Inoko (1980) e Harada et al. (1981), comentam que esta relação não é uma boa indicadora de estabilidade, pois a mesma pode ser influenciada pela presença de N amoniacal proveniente de esterco de galinha ou lodo ativado, ou mesmo ser adulterada pela adição de uréia a compostos crus.

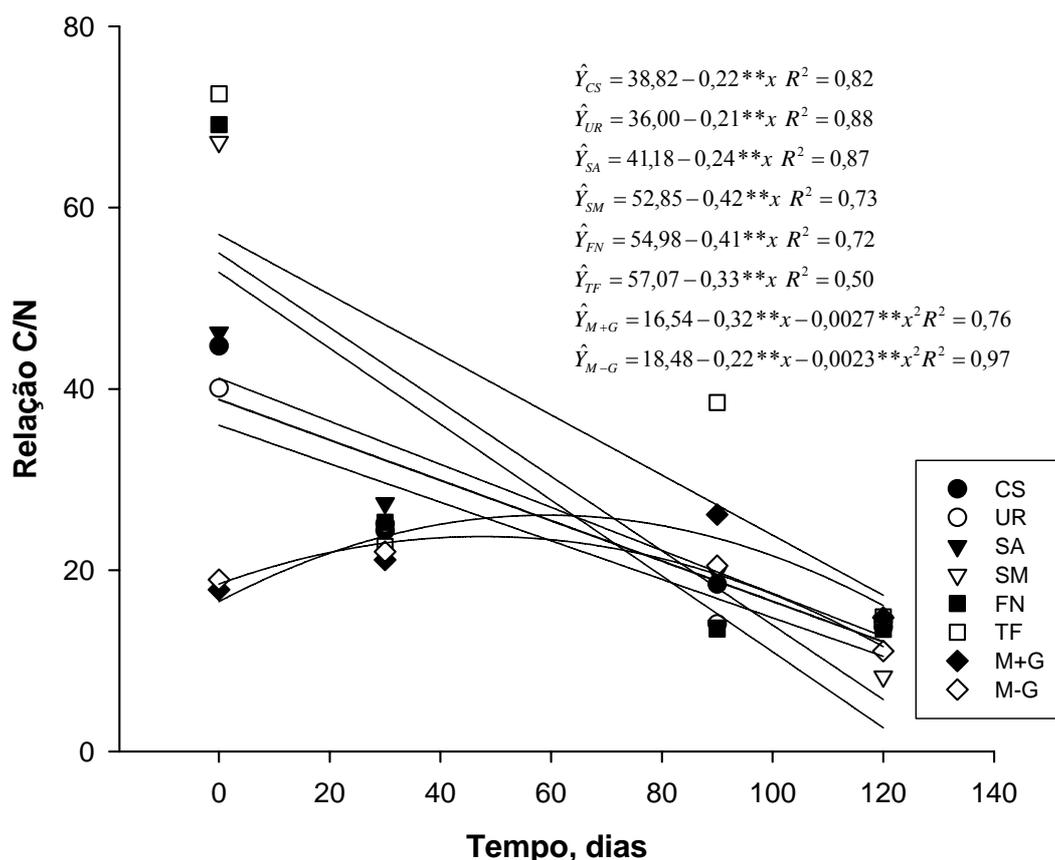


Figura 18. Relação C/N de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.11.2. Índice de humificação

A intensidade das transformações da matéria orgânica é bem refletida pelo IH, estimado pela relação AH/AF, introduzido por Iglesias-Jimenez e Perez-Garcia (1992a, b). Quando a relação AH/AF é superior a 1, significa que há predomínio de AH, e quanto mais alto este valor maior será o grau de polimerização das substâncias húmicas (INCORA, 1974). No início do processo de compostagem há um predomínio de frações AF em relação aos AH, sendo que, no final do processo, observaram-se maiores teores de AH, com exceção do tratamento TF que apresentou tendência contrária, denotando que tanto a natureza do material como do enriquecimento influenciam esse quadro (Figura 19).

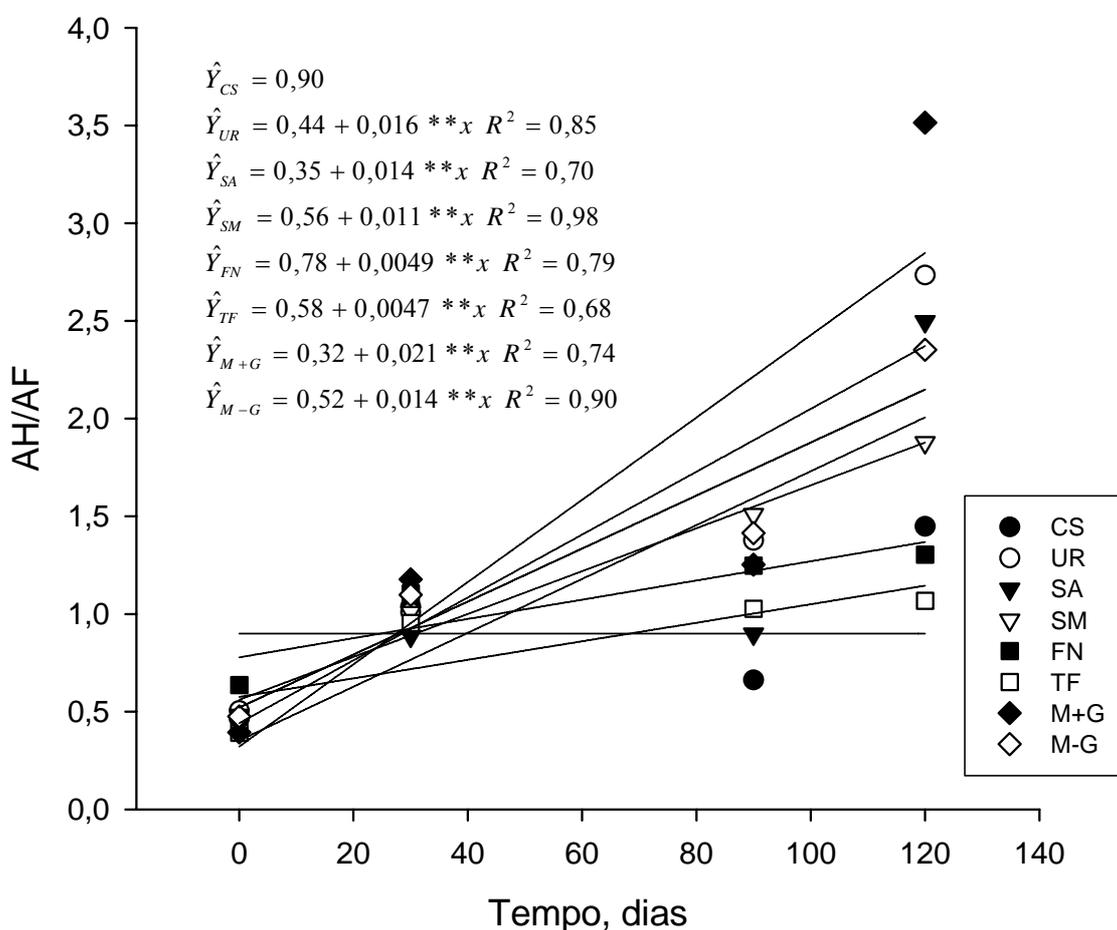
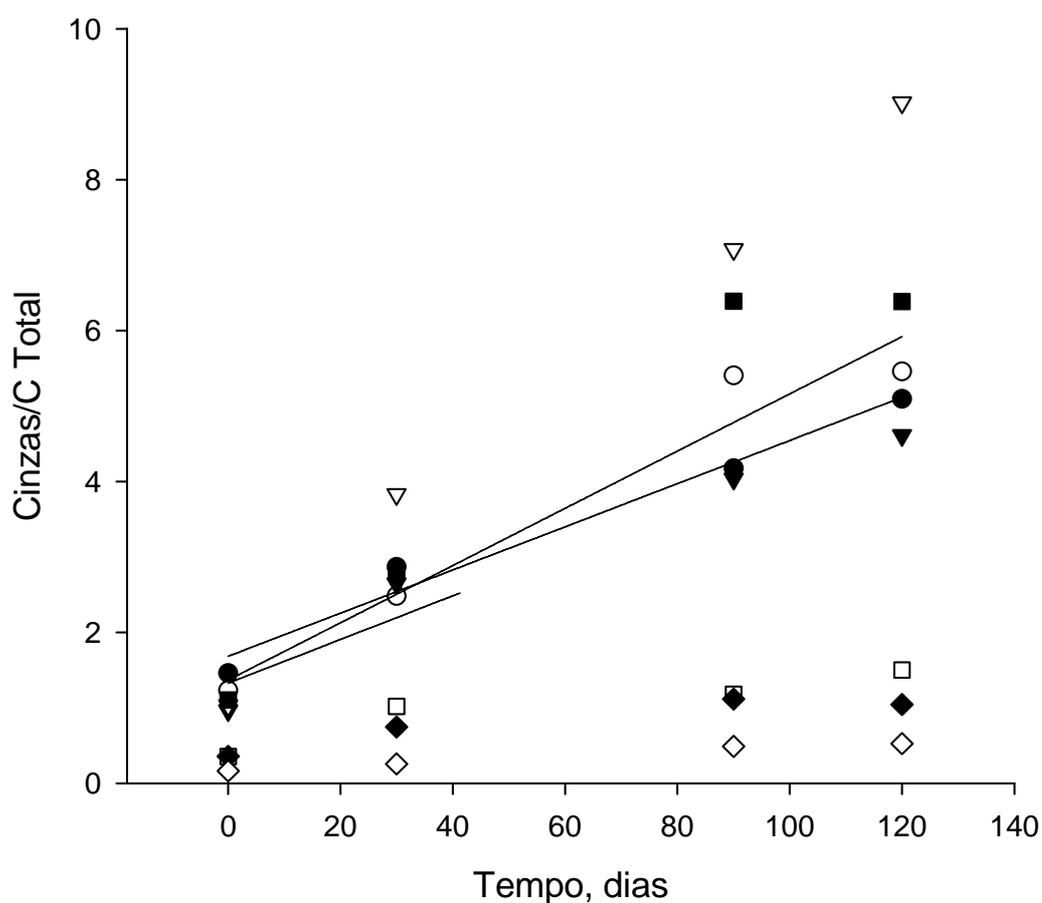


Figure 19. Relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos (AH/AF) da matéria orgânica humificada de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, durante o processo de compostagem. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaíse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.11.3. Índice de mineralização do composto

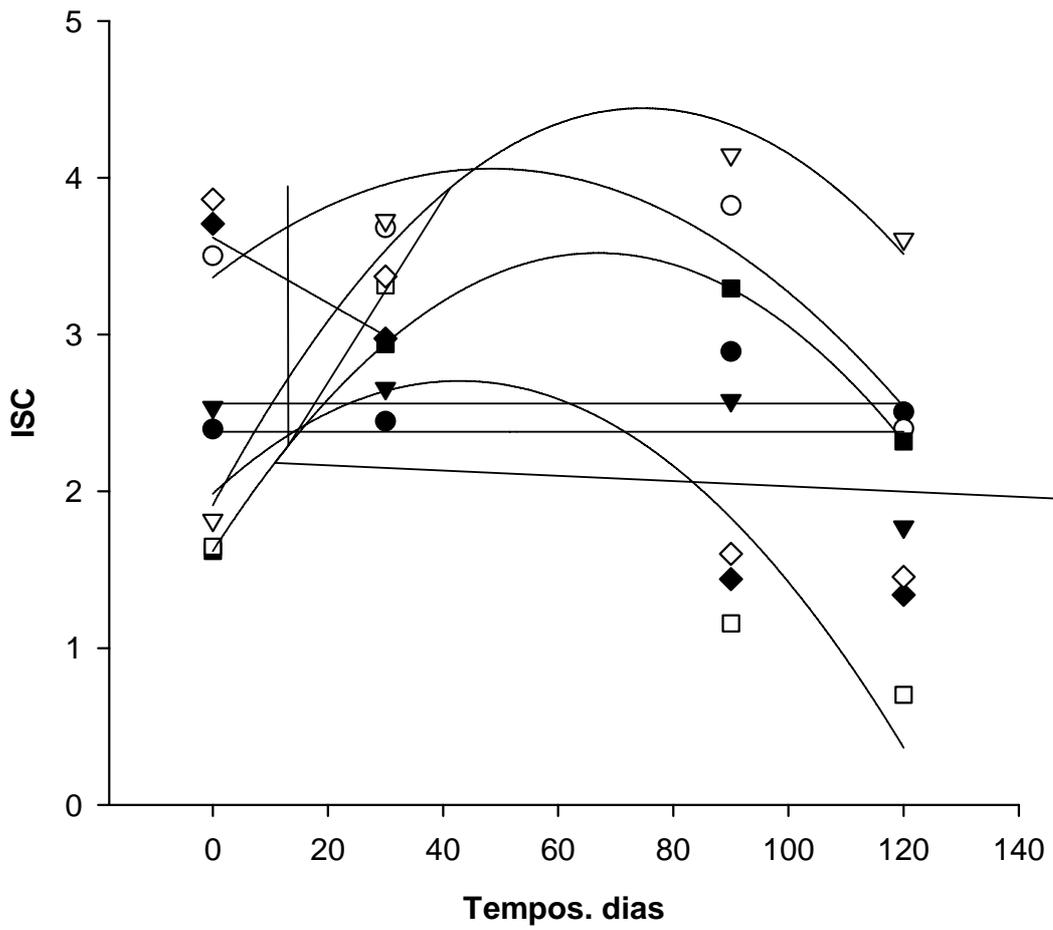
Pela relação cinza/C orgânico total, pode-se calcular o índice de mineralização do composto (IMC) que é uma determinação complementar para avaliação da maturidade do composto (Drozd et al., 1997). À medida que vai se processando a humificação do material orgânico no processo de compostagem, este índice vai se elevando. Contudo o mesmo não parece se adequar nas condições do presente estudo, visto que alguns compostos foram formulados com cinzas de bagaço de cana e pós de rochas, materiais estes que apresentam elevado conteúdo de cinzas, os quais se mantêm durante todo processo tornando este índice elevado e não possibilitando comparação com outros trabalhos. De toda maneira, foi observado elevação do IMC em todos os tratamentos sendo que, nos M+G, M-G e TF a intensidade de elevação deste índice foi menor (Figura 20).



3.11.4. Índice de solubilidade de carbono

O índice de solubilidade de carbono (ISC) também é complementar à avaliação da maturidade do composto. Foi verificada tendência de diminuição deste no decorrer do processo de compostagem, corroborando com as observações de Drozd et al. (1999) (Figura 21). Esta tendência foi mais evidente nos TF, M+G e M-G. Nos demais tratamentos a solubilidade do C foi favorecida até os 80 primeiros dias de compostagem, havendo em seguida redução da mesma até o final do processo.

Muito provavelmente, o ISC dos tratamentos CS, SM, FN e TF sejam influenciados pela solubilidade dos açúcares, hemicelulose, substâncias fenólicas, ácidos orgânicos e aminoácidos, peptídeos e outras substâncias facilmente biodegradáveis (Garcia et al., 1991; Chen e Inbar, 1993) que compõem o CSA. Nos demais tratamentos os AF contribuíram mais efetivamente com este quadro apresentando correlações positivas para o tratamento M+G ($r= 0,91^{**}$), M-G ($r= 0,96^{**}$), SA ($r= 0,91^{**}$) e UR ($r= 0,67^{**}$).



Quadro 7. Composição química de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Característica	CS	UR	SA	SM	FN	TF	M+G	M-G
pH-CaCl ₂ ^{1/}	7,24	7,00	6,28	7,50	6,89	5,88	5,66	5,76
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹) ^{2/}	71,13	74,69	69,51	70,30	111,36	22,15	80,77	13,16
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹) ^{2/}	5,59	5,62	5,13	21,24	5,48	1,94	11,07	5,81
K (g kg ⁻¹) ^{2/}	110,16	107,50	96,30	204,70	322,13	478,49	59,45	76,24
Al ³⁺ (g kg ⁻¹) ^{2/}	9,77	8,73	7,96	13,35	9,58	49,23	5,21	6,39
P (g kg ⁻¹) ^{2/}	9,93	12,21	11,50	9,05	22,84	6,54	3,58	5,96
S (g kg ⁻¹) ^{2/}	2,94	3,44	5,59	2,59	2,89	3,48	3,54	3,44
Fe (g kg ⁻¹) ^{2/}	7,20	6,70	5,82	12,67	20,21	29,69	3,77	4,41
Cu (mg kg ⁻¹) ^{2/}	50,08	63,32	57,46	58,44	56,01	48,16	24,21	36,68
Zn (mg kg ⁻¹) ^{2/}	326,29	281,90	284,64	249,66	276,17	145,52	109,16	158,95
B (mg kg ⁻¹) ^{2/}	nd	nd	nd	nd	38,60	4,21	nd	nd
Mo (mg kg ⁻¹) ^{2/}	1,38	0,13	0,25	nd	nd	nd	nd	nd
Mn (mg kg ⁻¹) ^{2/}	472,95	418,51	394,51	503,63	596,61	892,62	316,07	330,24
Cr (mg kg ⁻¹) ^{2/}	47,19	29,27	46,44	93,40	63,10	33,65	8,30	11,88
Cd (mg kg ⁻¹) ^{2/}	0,20	0,16	0,16	0,99	2,07	3,15	nd	0,01
Pb (mg kg ⁻¹) ^{2/}	1,44	1,60	0,55	0,42	6,74	4,48	0,40	1,77
Ni (mg kg ⁻¹) ^{2/}	69,30	93,65	89,93	1663,95	100,05	209,20	16,17	39,71
Si Total (mg kg ⁻¹)	25,06	48,82	36,65	40,85	16,79	12,67	5,57	5,57
C.E. (mS.cm ⁻¹) ^{3/}	5,72	7,70	8,41	8,50	7,44	1,26	4,29	4,55
CSA (dag kg ⁻¹)	0,36	0,33	0,29	0,31	0,29	0,20	0,41	0,45
C Total (g kg ⁻¹)	141,51	137,94	162,34	85,28	122,81	277,72	306,11	309,77
N Total (g kg ⁻¹)	8,9	10,0	11,2	10,3	9,1	18,7	20,7	27,9
Relação C/N	15,9	13,8	14,5	8,3	13,5	14,8	14,8	11,1
MOL (dag kg ⁻¹)	6,16	6,56	6,20	6,91	8,65	16,58	40,53	55,90
AH ^{4/} (dag kg ⁻¹)	6,93	9,71	4,87	10,79	7,00	6,81	8,40	9,27
AF ^{4/} (dag kg ⁻¹)	5,09	2,97	4,00	5,75	3,42	6,37	2,38	2,68
SH ^{4/} (dag kg ⁻¹)	12,02	12,68	8,87	16,54	10,42	13,18	10,78	11,95
CTC ^{5/}	41,66	42,77	37,78	61,82	35,77	61,39	43,12	43,66

^{1/} Relação sólido-solução 1:5; ^{2/} Digestão nitroperclórica, leitura em ICP-OES; ^{3/} Condutividade Elétrica (Simard et al., 1988) *op cite*; ^{4/} Em relação ao C total; C total (Yeomans e Bremner, 1988); MOL: Matéria Orgânica Leve (Van Soest, 1963) *op cite*; ^{4/}AH: ácido húmico e AF: ácido fúlvico relativos ao C total (Swift, 1996); SH: substâncias húmicas; ^{5/}Capacidade de Troca Catiônica (Lax et al., 1986) *op cite*; nd: não detectado; CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, cujo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, cujo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Observou-se ainda, ao se proceder ao primeiro revolvimento, aos 15 dias depois de montado o experimento, acúmulo de água na parte inferior do recipiente. Por essa razão, nos umedecimentos seguintes tomou-se o cuidado de aplicar a água em quantidade suficiente, visando evitar sua lixiviação. À medida que o material orgânico foi se humificando, a massa compostada já apresentava aspecto mais uniforme quanto a sua umidade.

Apenas o composto SA, atendeu a legislação pertinente a compostos, enquanto os TF, M+G e M-G apresentaram pH abaixo do limite e os demais apresentaram teores de N ou C abaixo do mínimo estabelecido na legislação. O elevado conteúdo de cinza destes contribuiu para redução relativa da concentração de tais elementos. A relação CTC/Ct de 30, estabelecida na legislação brasileira, apresenta-se diferente da consagrada como referência do processo de humificação de compostos que é de 1,7 (Roig et al., 1988). Os compostos orgânicos enriquecidos atenderam todas as condições legais para serem considerados fertilizantes organo-minerais, exceto a CTC que ficou abaixo de $80 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, muito embora Iglesias-Jimenez e Perez-Garcia (1992b) e Solano et al. (2001), sugeriram como indicação de maturidade de composto orgânico CTC acima de $67 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Provavelmente a adição de cinza na formulação dos mesmos também contribuiu para este quadro.

As características químicas dos compostos dependem bastante do material utilizado na compostagem e do enriquecimento mineral aplicado. Nesse particular, observaram-se grande contribuição dos pós de rochas para elevação dos teores de P, K, Ca e Mg, devido ao fato de apresentarem elevados teores destes nutrientes em sua composição (Quadro 1). Contudo, a disponibilidade destes para a planta depende, em parte, da dinâmica de decomposição dos materiais orgânicos e da própria solubilidade dos pós de rochas. Desta forma, não é possível garantir que o enriquecimento mineral dos compostos UR e SA, por exemplo, enriquecido com base na recomendação da cultura da cana-de-açúcar, irão atender a demanda de nutrientes da cultura, ou que os tratamentos SM e FN enriquecidos com pós de rocha suprirão as demandas das plantas cultivadas. Para tanto, se faz necessário avaliar agronomicamente o potencial de utilização destes compostos orgânicos enriquecidos por meio de ensaio experimental onde tais compostos sejam comparados a adubação química convencional.

4. Conclusões

- Os compostos orgânicos a base de BC + TF e BC + FM apresentaram maiores teores de AH e AF do que os a base de BC + CBC + EGP;
- As perdas de C foram mais pronunciadas nos compostos a base de BC + CBC + EGP, se destacando o composto SM;
- No processo de compostagem foram formados maiores quantitativos de AH do que de AF, sendo que estes últimos foram mais influenciados pelos tratamentos;
- A adição mineral de SM no composto orgânico possibilitou formação de maiores teores relativos de matéria orgânica humificada e a adição de SA, menores, em relação aos outros tratamentos.

5. Bibliografias

- ALVAREZ, V. V. H., MELLO, J. W. V. de, DIAS, L. E. **Curso de fertilidade e manejo de solos**. Brasília: ABEAS. 61 p. 1994. (Módulo 04: Acidez do Solo).
- AMELUNG, W., KIMBLE, J. M., SAMSON-LIEBIG, S., FOLLETT, R. F. Restoration of Microbial Residues in Soils of the Conservation Reserve Program. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p. 1704-1709, 2001.
- AZEVEDO, D. M. P. de, LIMA, E. F., BATISTA, F. A. S., BELTRÃO, N. E. de M., SOARES, J. J., VIEIRA, R. M. de, MOREIRA, J. A. M. **Recomendações técnicas para o cultivo da mamoneira *Ricinus communis* L. no nordeste do Brasil**. Campina Grande: EMBRAPA-CNPA, 1997. 39p. (EMBRAPA-CNPA. Circular Técnica, 25).
- BERNAL, M. P., PAREDES, C., SANCHEZ-MONEDERO, M. A., CEGARRA, J. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. **Bioresource Technology**, v.63, n.1, p. 91-99, 1998.
- BIDDLESTONE, A. J., GRAY, K. R. Composting. In: MOO-YOUNG, M. (Ed.). **Comprehensive Biotechnology**, v. 4. Pergamon Press, Oxford, 1985, 1059 p.
- BISWAS, D. R., NARAYANASAMY, G. Roch phosphate enriched compost: An approach to improve low-grade Indian Roch phosphate. **Bioresource Technology**, 2006. www.sciencedirect.com. Acessado em 01 de maio de 2006.
- BRANCO, S. M., MURGEL, P. H., CAVINATTO, V. M. Compostagem: solubilização biológica de rocha fosfática na produção de fertilizante organomineral. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 6, n. 3-4, p. 115-122, 2001.
- CAMPBELL, A. G., FOLK, R. L., TRIPEPI, R. Wood ash as amendment in municipal sludge and yard waste composting processes. **Compost Science & Utilization**, v. 5, n. 1, p. 62-63, 1997.

- CARDOSO, C. O. M., BENEDINI, M. S., PENNA, M. **Viabilidade técnica do uso de composto no plantio comercial de cana-de-açúcar**. Boletim Técnico Copersucar, n. 14, p. 13-17, 1988.
- CARDOSO, E. J. B. N. Degradação de resíduos orgânicos pela microbiota do solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20, 1992, Piracicaba. **Anais dos Simpósios...** Piracicaba: Fundação Cargill, p. 179-193, 1992.
- CARNEIRO, J. G. A. **Produção e controle de qualidade de mudas florestais**. Curitiba: UFPR/FUPEF; Campos: UENF, 1995. 451p.
- CHANYASAK, V., KUBOTA, H. Carbon/organic nitrogen ratio in water extracts as measure of compost degradation. **Journal of Fermentation Technology**, v. 59, n. 3, p. 215-219, 1981.
- CHEFETZ, B., HATCHER, P. G., HADAR, Y., CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, n. 7-8, p. 776-785, 1996.
- CHEN, Y., CHEFETZ, B., ADANI, F., GENEVINI, P., HADAR, Y. Organic matter transformation during composting of municipal solid waste. In: DROZD, J., GONET, S. S., WEBER, J. (Eds). **The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection**, Wroclaw, Poland: IHSS, p. 795-804, 1997.
- CHEN, Y., INBAR, Y. Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting in relation to compost maturity, p. 551-600. In: HOITINK, H. A. J., KEENER, H. M. (Eds.). **Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects**. Renaissance Publications: Worthington, OH, 1993.
- CIAVATTA, C., GOVI, M., SEQUI, P. Characterization of organic matter in compost with municipal solid wastes: an Italian approach. **Compost Science & Utilization**, v. 1, n. 1, p. 75-81, 1993.
- COLETI, T., LORENZETTI, J. M., FREITAS, P.G., CARBINI, J. L. Uso de produtos de compostagem em comparação com torta de filtro na adubação da cana planta e seus efeitos na soca, em solos de alta e baixa fertilidade natural. **STAB**, Piracicaba, v. 4, n. 3, p. 33-39, 1986.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais; 5º aproximação**. Lavras, 2002, 359 p.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA (CNE) – BRASIL. **Relatório da Assessoria Técnica: “Avaliação do Programa Nacional do Alcool”**, maio, 1987.
- COSTA, M. B. B. **Adubação orgânica: nova síntese e novo caminho para a agricultura**. São Paulo: Ícone, 1985. 100 p.
- DEMATÊ, J. L. I. Uso Agrônomo de Resíduos x Fertilizantes na Cultura da Cana-de-açúcar. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20. Piracicaba, 1992. **Anais dos Simpósios...** Piracicaba: Fundação Cargill, p. 213-252, 1992.
- DIAZ-BURGOS, M. A., POLO, A., CALCIANI, M., MASCIANDARO, G., CECCANTI B. Use of pyrolysis-gas chromatography to evaluate sludge

- humificación. In: SENESI, N., MIANO, T. M. (Eds.). **Humic Substances in the Global Environmental and Implication on Human Health**. Amsterdam, Elsevier, 1994, p. 1285-1289.
- DINEL, H., MEHUYS, G. R., LÉVESQUE, M. Influence of humic and fibric materials on the aggregation and aggregate stability of lacustrine silty clay. **Soil Science**, v. 151, n. 2, p. 146-158, 1991.
- DROZD, J., JAMROZ, E., LICZNAR, M., LICZNAR, S. E., WEBER, J. Organic matter transformation and humic indices of compost maturity satage during composting of municipal solid wastes. **Grunwaldzka**, v. 53, p. 855-861, 1997.
- FERNANDES, F., PIERRO, A. C., YAMAMOTO, R. Y. Produção de fertilizante orgânico por compostagem do lodo gerado por estações de tratamento de esgotos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 28, n. 5, p. 567-574, 1993.
- FOY, C. D. Soil chemical factors limiting plant root growth. In: STEWARD, B. A. (Ed.), **Advance Soil Science**, v. 19, Springer Verlag, New York, p. 97-149, 1992.
- FUNARBE. SAEG - **Sistema para análises estatísticas** - versão 5.0. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes. 1993. 80p.
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. Changes in carbon fraction during composting and maturation of organic waste. **Environmental Manegament**, v. 15, n. 3, p. 433-439, 1991.
- GEORGACAKIS, D., TSAVDARIS, A., BAKOULI, J., SYMEONIDIS, S. Composting solid swine manure and lignite mixtures with selected plant residues. **Bioresource Technology**, v. 56, n.1, p.195-200, 1996.
- GERASIMOWISZ, W. V., BYLER, D. M. Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids. **Soil Science**, v. 139, n. 3, p. 270-278, 1985.
- GOLUEKE, C. G., DIAZ, L. F. Starters – Inoculums and enzymes. **BioCycle**, v. 30, p. 53–57, 1989.
- GUGGENBERGER, G., ZECH, W. Dissolved organic carbon in forest floor leachates: simple degradation products or humic substances? **Science of Total Environmental**, v. 152, p. 37-47, 1994.
- HAO, X., CHANG, C., LARNEY, F. J. Carbon, nitrogen balances and greenhouse gas emission during cattle feedlot manure composting. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 1, p. 37-44, 2004.
- HARADA, Y., INOKO, A. Relationship between cation exchange capacity and degree of maturity of refuse compost. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 26, p. 353-362, 1980.
- HARADA, Y., INOKO, A., TADAKI, M., IZAWA, T. Maturity process of city refuse composting during piling. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 27, p. 357-364, 1981.
- HAYES, M. H., McCARTHY, P., MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. Structures of humic substances: the emergence of forms, p. 3-31. In: HAYES, M.H., McCARTHY, P., MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. (Eds.). **Humic Substance II: In search of structure: setting the scene**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 764 p.

- HORTENSTINE, C. C., ROTHWELL, D. F. Pelletized municipal refuse compost as a soil amendment and nutrients source for sorghum. **Journal of Environmental Quality**, v. 2, p. 343-345, 1973.
- HSU, J. H., LO, S. L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during of pig manure. **Environmental Pollution**, v. 104, n. 2, p. 189-196, 1999.
- HUE, N. V., LIU, J. Predicting compost stability. **Compost Science & Utilization**, v. 3, n. 1, p. 8-15, 1995.
- 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 of Environmental Quality**, v. 23, p. 1177-1183, 1994.
- IGLESIAS-JIMENEZ, E., PEREZ-GARCIA, V. Composting of domestic refuse and sewage sludge. II. Evolution of carbon and some "humification" index. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 6, p. 246-257, 1992a.
- IGLESIAS-JIMENEZ, E., PEREZ-GARCIA, V. Determination or maturity indices for city refuse composts. **Agriculture, Ecosystems and Environmental**, v. 38, n. 4, p. 331-343, 1992b.
- INBAR, Y., HADAR, Y., CHEN, Y. Recycling of cattle manure: the composting process and characterization of maturity. **Journal of Environmental Quality**, v. 22, p. 857-863, 1993.
- INCORA. **Mapificación, caracterización y clasificación de los suelos orgánicos del Valle Sibundoy**. Bogotá; [s.n.], 1974. 148 p.
- IYENGAR, S. R., BHAVE, P. P. In-vessel composting of household wastes. **Waste Management**, 2005 . www.sciencedirect.com (acessado em 8 de maio de 2006).
- JERZYKIEWICZ, M., DROZD, J., JEZERSKI, A. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. **Chemosphere**, v. 39, n. 2, p. 253-268, 1999.
- KANDELER, E. C., KAMPICHLER, C., HORAK, O. Influence of heavy metals on the functional diversity of soil microbial communities. **Biology and Fertility of Soils**, v. 23, n. 3, p. 299-306, 1996.
- KIEL, J. K. **Fertilizantes Orgânicos**. Piracicaba: Ceres, 1985. 492 p.
- KIEL, J. K. **Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto**. Piracicaba: 3ª Edição do Autor, 2002. 171 p.
- KNABNER, I. K., HATCHER, P. G., ZECH, W. Chemical structural studies of forest soil humic acids: aromatic carbon fraction. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, p. 241-247, 1991.
- KOIVULA, N., RÄIKKÖNEN, T., URPILAINEN, S., RANTA, J., HÄNNINEN, K. Ash in composting of source-separated catering waste. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 3, p. 291-299, 2004.
- KROPISZ, A., WOJCIECHOWSKI, J. Mutual effects of mineral fertilizers and compost made from municipal wastes on yields and chemical composition of cabbage. **Roczniki Nauk Rolniczych**, v. 103, n. 2, p. 164-180, 1978.

- LASSUS, C. de. Composição de resíduos vegetais em solo manejado com nove sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 14, n. 3, p. 375-380, 1990.
- LAX, A., ROIG, A., COSTA, F. A method for determining the cation-exchange capacity of organic materials. **Plant and Soil**, v. 94, n. 3, p. 349-355, 1986.
- LEAD, J. R., HAMILTON-TAYLOR, J., DAVISON, W., HARPER, M. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 11, p. 1661-1670, 1999.
- LEITA, L., De NOBILE, M., MUHLBACHOVA, G., MONDINI, C., MARCHIOL, L., ZERBI, G. Bioavailability and effects of heavy metals on soil microbial biomass survival during laboratory incubation. **Biology and Fertility of Soils**, v. 19, n. 2-3, p. 103-108, 1995.
- LEITA, L., De NOBILI, M. Water-soluble fractions of heavy metal during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 73-78, 1991.
- LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., ROIG, A., SÁCHEZ-MONEDERO, M. A., PERES, B. H., 2005. Effect of mineral enrichment on the humic fraction composition during the composting process. In: EUROPEAN GEOSCIENCES UNION, 2005. **Geophysical Research Abstracts...** Viena, Austria, v. 7, 2005. CD-ROM.
- MALCOLM, R. L. The uniqueness of humic substances in esch of soil, steam and marine environments. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 19-30, 1990.
- MARQUES, T. A., MARQUES, M. O. Dimensionamento de áreas de sacrifício de vinhaça. **Revista Livrocere**, v. 12, n. 22, p. 21-22, 1987;
- MILLER, R. H., KEENEY, D. R. **Methods of soil analysis**. 2. ed. Madison: Am. Soc. of Agron., 1982. (Part 2: Chemical and microbiological properties).
- MIYASAKA, S., CAMARGO, O. A., CAVALERI, P. A. **Adubação orgânica, adubação verde e rotação de culturas no Estado de São Paulo**. Campinas: Fundação Cargill, 1983. 138 p.
- MIYAZAWA, M., PAVAN, M. A., MURAOKA, T., CARMO, C. A. F. S., MELLO, W. J. Análise química de tecido vegetal. p. 171-223. In: SILVA, F. C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Brasília: EMBRAPA, 1999, 370 p.
- MOREIRA, F. M. S., SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Editora UFLA, 2002. 626 p. il.
- OSTERROHT, M. Rochagem pra quê? **Agroecologia Hoje**, ano IV, n. 20, agosto/setembro, 2003.
- PAN, Y. C., EDW, K. L., LING, S. H. The effect of bagasse furnance ash on the growth of plant cone. In: CONGRESS INTERNATIONAL SOCIETY OF SUPER TECH, 16, São Paulo, 1978. **Proceedings...** São Paulo, v. 2, p. 883-889, 1978.
- PEIXOTO, R. T.dos G. **Solubilização de fosfato natural durante a compostagem de lixo urbano e sua utilização por feijão e sorgo forrageiro**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 1984, 235 p.

- PEREZ, J., JEFFRIES, T. W. Role of organic acid chelators in manganese regulation of lignin degradation by *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 39-40, p. 227-238, 1993.
- PINHEIRO, S., BARRETO, S. B. “**MB-4**”: **Agricultura Sustentável, Trofobiose e Biofertilizantes**. Porto Alegre: Fundação Juquira Candiru, 1996, 273 p.
- PLANALSSUCAR. **1º Relatório técnico de aproveitamento dos resíduos industriais das destilarias de álcool**. Piracicaba, 1980. 267 p.
- PROCHNOW, L. I., KIEHL, J. C., PISMEL, F. S., CORRENTE, J. E. Controlling ammonia losses during manure composting with the addition of phosphogypsum and simple superphosphate. **Scientia Agricola**, v. 52, n. 2, p.346-349, 1995.
- RAUPP, J. Monitoring nutrient turnover during composting has to be based on a constant reference parameter. Is total ash content really a good choice? In: IFOAM ORGANIC WORLD CONGRESS, 14. **Proceedings...** Victoria, Canada, 66 p. 2002.
- RAUPP, J., OLTAMANN, M. Nutrient turnover and losses during composting of farmyard manure – results of outdoor experiment over 11 years. In: Conference Researching Sustainable systems. **Proceedings...** Adelaide, Alemanha: ISOFAR, p. 231-234, 2005.

- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**. John Wiley, New York, 1994. 443 p.
- TEJADA, M., DOBAO, M. M., BENITEZ, C., GONZALEZ, J. L. Study of composting of cotton residues. **Bioresource Technology**, v.79, n.1, p.199-202, 2001.
- TIBAU, A. O. **Matéria orgânica e fertilidade do solo**. 2. ed. São Paulo: Nobel, 1983. 220p.
- TOPP, G. C. Soil water content. In: CARTER, M. R. (Ed.) **Soil sampling and methods of analysis**. Canadian Society of Soil Science. Boca Raton: Lewis Publish, 1993. p. 541-557.
- UNICAMP, 2003. www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/fevereiro2003/ju203pg03a.html. Acessado em 08 de julho de 2003.
- Van SOEST, P. J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. **Journal of Association of the Official Analytical Chemists**, v. 5, n. 56, p. 825-829, 1963.
- VILLAS BÔAS, R. L., PASSOS, J. C., BÜLL, T., FERNANDES, D. M. Efeito de doses e tipos de composto orgânico na produção de alface (*Lactuca sativa* L.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27, 1999, Brasília. **Anais...** Brasília: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999. CD ROM.
- WATSON, M. E. Testing compost. Extension Tastsheet. <http://ohioline.osu.edu/anr-fact/0015.html>. Acessado em 17 de julho de 2006.
- YEOMANS, J. C., BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.

Quadro 1A. Análise de variância geral dos dados obtidos no experimento de obtenção dos “compostos orgânicos”

FV	GL	Quadrado Médio							
		pH	CE	Cinzas	MOL	C total	N total	Lignina	Carboidrat
Bloco	2	0,146	2,048	2,666	10,029	554,52	205,698	3,801	1,761
Tratamento (T)	7	3,677**	38,55**	5860,15**	5602,37**	52719,4**	28261,0**	255,744**	408,585**
Resíduo (a)	14	0,090	1,213	11,192	5,021	1484,62	171,05	1,525	1,664
Parcela (23)									
Tempo (t)	3	1,872**	59,16**	2399,86**	6622,14**	324276**	8384,12**	348,936**	2099,69**
T x t	21	0,247**	3,415**	42,208**	359,919**	8922,90**	2061,06**	46,613**	73,537**
Resíduo (b)	48	0,067	1,005	10,164	3,903	948,41	253,27	1,902	1,756
Total	95								
CV (%)		3,81	24,83	6,42	5,38	11,03	13,15	5,67	2,92

Continua...

ANEXOS

Continuação...

FV	GL	Quadrado Médio									
		AH	AF	MP	MOH	CSA	C/N	AH/AF	IMC	ISC	
Bloco	2	0,00347	0,0263	13,567	10,559	0,0337	0,5338	0,0037	1,598	1,043	
Tratamento (T)	7	3,464**	2,3097**	1672,5**	394,17**	0,3186**	433,05**	0,7353**	37,70**	3,4246**	
Resíduo (a)	14	0,00197	0,0171	4,880	8,055	0,0585	7,7909	0,0018	0,192	0,260	
Parcela	(23)	5,1463**									
Tempo (t)	3	0,1947**	2,0407**	2008,9**	921,26**	3,3600**	5163,6**	10,917**	57,58**	5,091**	
T x t	21	0,0041	0,3136**	33,803**	153,95**	0,0888**	399,65**	0,538**	4,430**	2,2017**	
Resíduo (b)	48		0,0111	4,561	17,160	0,0361	6,7429	0,0023	0,067	0,180	
Total	95										
CV (%)		5,19	9,09	8,44	23,13	27,36	9,94	4,03	9,56	16,31	

Quadro 2A. Análise de variância para estabelecimento dos contrastes ortogonais obtidos nos compostos orgânicos maduros

FV	GL	Quadrado Médio				
		MOL	Perda de C	AH	AF	MOH
Bloco	2	0,4651	66,1655	0,00046	0,00069	0,0660
Tratamento	7	1099,769**	1455,096**	2,0203**	0,6781**	365,71**
Resíduo	14	1,3104	27,2593	0,00208	0,00051	1,9699
Total	23					
CV (%)		6,21	9,33	2,98	2,84	5,41

CAPÍTULO 2

RESUMO

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2006.
Caracterização de substâncias húmicas de compostos orgânicos obtidos com resíduos da produção de biodiesel com adição mineral. Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Orientadores: Ivo Ribeiro da Silva e Luis Henrique Mendes da Silva.

A qualidade das substâncias húmicas (SH) de compostos orgânicos pode ser alterada mediante enriquecimento mineral dos mesmos, possibilitando a obtenção de SH com características específicas. A organização de suas estruturas durante a compostagem pode lhes imprimir maior grau de aromaticidade, o que as potencialmente capazes de contribuir para aumentar o tempo de residência do carbono no solo. Além disso, os grupos funcionais das SH contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, formados durante a compostagem, desem.as,

maior aromaticidade e o composto SA menor, em relação aos outros tratamentos; os tratamentos SM e TF possibilitaram formação de maiores quantitativos de grupos funcionais oxigenados.

ABSTRACT

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, August of 2006.
Characterization of humic substances of composted residues from the biodiesel production enriched with minerals. Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Advisers: Ivo Ribeiro da Silva and Luis Henrique Mendes da Silva.

The quality of humic substances (HS) of compost can be modified by mineral enrichment and there is possibility to form HS with specific characteristics. The rearrangement of their structures during the composting can confer them greater aromaticity degree, making them potentially capable of contributing to increase the time of residence of carbon in the soil. Moreover, the functional groups containing oxygen in the form of carboxyl, hydroxyls phenolic and carbonyls, obtained during the composting, play important roles in the reactivity and transport of organic and inorganic substances. To evaluate the effect of the mineral organic compost enrichment on the quality of the HS, it was prepared eight composts by mixing the following wastes: sugar cane bagasse (SCB), ashes of sugar cane bagasse (ASCB), poultry manure (PM), filter cake (FC) and castor oil plant cake (*Ricinus communis*, L.) (MR). The treatments were prepared by mixing the wastes in the following combinations: a) SC: SCB + ASCB + PM; b) UR: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: urea; c) AS: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: ammonium sulphate; d) SM: SCB + ASCB + PM + serpentinite and micaxist powdered rocks; e) PR: SCB + FC; f) FC: SCB + FC; g) M+G: SCB + MR + gneiss powdered rocks; and h) M-G: SCB + MR. At the end of the composting process, representative samples of the composts were used for extraction and purification of HA (humica acids) and FA (fulvic acids), which were then qualitatively by means of analysis of CEC, index of germination, elementary analysis, thermogravimetry (DTG, DTA), infrared, UV-visible and ¹³C-NMR spectroscopy, and molecular diffusion coefficient. The quality of the HS formed was affect by the treatments. The composts containing SM and FC showed greater CEC; the HA was more aromatic in the treatments with mineral enrichment, whereas the FA from AS compost was less aromatic; the treatments influenced the formation of oxygen containing functional groups, except for composts SM and FC.

Caracterização de Substâncias Húmicas de Compostos Orgânicos Obtidos com Resíduos da Produção de Biodiesel com Adição Mineral

1. Introdução

Os resíduos orgânicos urbanos e agroindustriais quando dispostos em locais inadequados podem causar poluição ambiental. Entretanto, quando utilizados na formulação de compostos orgânicos, dão origem a substâncias húmicas (SH) como resultado do processo de humificação desses resíduos, os quais podem contribuir para melhorias da fertilidade do solo por meio do seu condicionamento físico, químico e biológico, refletindo sobre a produção agrícola. Além do mais, as SH podem proteger o solo da degradação e contaminação por agentes poluidores (Schnitzer, 1991).

As SH presentes nos compostos orgânicos lhes conferem características particulares importantes para o manejo dos solos. O tipo de estrutura formada durante a compostagem pode lhes imprimir maior grau de aromaticidade, tornando-as potencialmente mais resistente à degradação quando adicionadas ao solo (Theng et al., 1989; Andriulo et al., 1990; Stout et al., 1985). A presença de grupos funcionais hidrofóbicos nas SH, por sua vez, pode melhorar a agregação do solo, pois além da baixa taxa de mineralização microbiológica, torna o carbono intra-agregado resistente à degradação (Piccolo et al., 1999). Além disso, elevados teores de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e grupamentos carbonílicos e cetona desempenham papel importante na reatividade e transporte de espécies orgânicas e inorgânicas (Jerzykiewicz et al., 1999; Lead et al., 1999). Somado a isso, as SH desempenham papel importante na fertilidade dos solos, podendo ser atribuído a estas até mais de 90% da CTC de solos de ecossistemas tropicais (Kiehl, 1985; Melo et al., 1997).

Aspectos quantitativos e qualitativos das SH podem ser alterados mediante enriquecimento mineral quando da formulação de compostos orgânicos (Lima et al., 2005), inclusive elevando a CTC dos compostos (Perez et al., 2005). As alterações nas estruturas moleculares das frações húmicas podem ser investigadas com o concurso de algumas técnicas espectroscópicas, tais como, ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN, ^1H RMN e PC-RAM), infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) (Schnitzer, 1991; Frund et al., 1994; Sorge et al., 1994; Preston, 1996), além de técnica termogravimétrica (Piccolo e Stevenson, 1994; Dell'Abate et al., 2002; Buurman et al., 2002; Francisco et al., 2005) e físico-químicas como o coeficiente de

difusão molecular (Lead et al., 2000). Essas técnicas, utilizadas em conjunto ou isoladamente, permitem fazer inferências sobre a gênese e as características das SH, podendo ser empregadas para estudar as transformações de sua estrutura, composição e reatividade, decorrentes do processo de compostagem.

A partir do espectro do infravermelho das SH é possível obter informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados. É possível também analisar as interações entre matéria orgânica com metais e pesticidas, além da presença de impurezas inorgânicas na forma de metais ou argilo-minerais (Senesi, 1990; Martin-Neto et al., 1994; Sposito et al., 1996). No espectro do UV-visível, vários comprimentos de ondas de absorção têm sido usados (254, 270, 280, 300, 365, 400, 436 e 465 nm), bem como a relação entre eles (Abs_{250}/Abs_{365} e Abs_{465}/Abs_{665} : $E_4:E_6$). A absorbância em 254 nm (UV_{254}) tem sido correlacionada com o teor de C orgânico total e a absorvância a 280 nm tem sido usada para representar a aromaticidade total. Lipski et al. (1999) define um quociente de cor como $Q_{270/400}$ (relação absorbância em 270 e 400 nm) para caracterizar a degradação de fenólico e, ou, quinona dos ácidos húmicos a compostos carboxílicos aromáticos mais simples.

A termogravimetria permite a determinação da resistência dessas moléculas à degradação térmica por meio de medidas de perda de massa das amostras em função da temperatura ou do tempo (Esteves e Duarte, 1999). Diferenças nas curvas de decomposição térmica das substâncias húmicas podem ser atribuídas aos seus diferentes graus de humificação (Ioselis et al., 1985) e mesmo a processos biológicos e químicos que influenciam sua estrutura.

O coeficiente de difusão molecular, por sua vez, é proporcional à capacidade de movimentação das partículas, ou seja, quanto maior o coeficiente de difusão mais rapidamente ocorre o movimento entre dois pontos. De maneira geral, moléculas diferentes sob o mesmo gradiente de concentração se movimentam mais rápidas quanto menores forem, e quanto menor for a sua afinidade com outras moléculas presentes na solução. Este coeficiente é baseado no movimento aleatório, regular e ininterrupto das moléculas em um meio líquido puro, devido à energia térmica da molécula (Loh, 1997), em condições pré-estabelecidas de pH, força iônica e concentração de SH.

A utilização da Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C em estado sólido com CP/MAS (Polarização Cruzada e Rotação no Ângulo Mágico) é uma importante ferramenta para caracterização de SH (Kögel-Knabner, 1997; Hafidi et al., 2005;

Zbytniewski e Buszewski, 2005), a qual possibilita fazer considerações qualitativas e quantitativas sobre as mesmas (Hatcher et al., 1994; Preston, 1996; Conte e Piccolo, 1997; Veeman, 1997), bem como avaliações da sua maturidade e estabilidade durante processo de compostagem de materiais orgânicos (Hafidi et al., 2005; Zbytniewski e Buszewski, 2005).

O presente estudo teve por objetivo avaliar o efeito de diferentes enriquecimentos minerais e da natureza dos materiais utilizados, sobre alterações na qualidade das substâncias húmicas de compostos orgânicos, por meio de análises químicas e técnicas espectroscópicas e termogravimétricas.

2. Material e Métodos

Foram utilizados oito compostos orgânicos obtidos a partir da mistura de diferentes materiais (Quadro 2, Capítulo 1, pág. 17), cuja composição química encontra-se no Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47. Destes compostos foram extraídos e purificados ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) conforme indicação da International Humic Substances Society (Swift, 1996).

O processo de extração e purificação dos AH e AF, bem como as determinações analíticas foram realizadas junto aos laboratórios do Centro de Edafologia y Biología Aplicada del Segura pertencente ao Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CEBAS/CSIC) e ao Servicio de Apoyo a las Ciencias Experimentales (SACE) da Universidad de Murcia, em Murcia, Espanha, no período de setembro de 2004 a setembro de 2005. A determinação do coeficiente de difusão molecular foi realizada junto ao Laboratório de Quimiometria do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

2.1. Determinações analíticas

2.1.1. Capacidade de troca catiônica

Este método consiste em determinar o complexo de troca catiônica saturando-o com solução de cloreto de bário (Lax et al., 1986). Usou-se como reagentes o sulfato de amônio 2 mol L^{-1} , ácido clorídrico (1:1), solução A e a solução B de Mehlich (Mehlich, 1984) e carvão ativado. A solução A foi preparada com a mistura de duas outras soluções, sendo a primeira preparada com 90 ml de Trietanolamina em 1 litro de água isenta de CO_2 , cujo pH foi ajustado em 8,1 com 200-300 ml de HCl (1:10),

e seu volume completado para 2 litros com a mesma água; a segunda, preparada com 100 g de BaCl₂ 2H₂O dissolvido em 2 litros de água isenta de CO₂. A solução B foi preparada com 50 g de BaCl₂ 2H₂O dissolvidos em 4 litros de água isenta de CO₂. Estas foram acondicionadas e guardadas de modo a não entrar em contato com o CO₂ atmosférico.

Em tubo de percolação contendo filtro de membrana celulósica Millipore de 0,45 µm de diâmetro de poro, misturou-se 1 grama de amostra do composto com 2 gramas de carvão ativado (Figura 22). Quando se prevê que a amostra contém sulfatos ou que o material tem elevada condutividade elétrica, adiciona-se 25 ml de água deionizada isenta de CO₂ e deixa-se a amostra em repouso por 2 horas, repetindo-se a operação com outras três porções de água, desprezando-se o filtrado. Como as amostras analisadas não continham sulfatos, exceto o composto SA, não houve necessidade dessa lavagem, apenas mantiveram-se as amostras úmidas por uma hora. Em seguida, acrescentou-se 25 ml da solução A de Mehlich, deixando-se percolar à velocidade de 10 a 12 gotas por minuto em recipiente kitasato com 5 ml da solução de HCl 1:1, para evitar a carbonatação do bário presente nos reagentes. Em continuação, acrescentou-se então 25 ml da solução B de Mehlich, procedendo-se de igual forma e recolhendo-se o precipitado no mesmo recipiente. Por último, foram realizadas duas lavagens com água, sendo a primeira com 25 ml e a segunda com 75 ml. Paralelamente, foi feita a prova em branco subtraindo-se a quantidade de Ba²⁺ absorvida pelo carvão ativado em reação à amostra.

O filtrado foi então transferido do recipiente kitasato para um erlenmeyer de 500 ml, os quais foram colocados em placa aquecedora, tendo seu conteúdo concentrado a um volume de 150 ml. Ainda morna, acrescentou-se à amostra 15 ml de (NH₄)₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, para precipitar Ba na forma de BaSO₄. Uma vez frios, os precipitados foram filtrados usando-se papel de filtro isento de cinzas, recolhendo-se o filtrado em balão volumétrico de 250 ml e lavando-se o precipitado com água acidificada com HCl (1:1). O precipitado contido no papel de filtro foi calcinado em mufla a 800 °C por 15 min. Pela diferença de pesos entre o BaSO₄ das amostras e do branco multiplicado por um fator 856,9, se calculou a CTC, mediante a expressão:

$$CTC \text{ (cmol}_c \text{ dm}^{-3}\text{)} = \frac{(\text{BaSO}_4 \text{ do branco} - \text{BaSO}_4 \text{ da amostra}) * 1000 * \frac{100}{\text{peso da amostra}}}{\text{Peq do BaSO}_4} \quad (1)$$

em que, 1000: transformação de número de equivalente em miliequivalente; 100: unidade para 100 g de amostra; Peq do BaSO₄: peso equivalente obtido pelo peso molecular (PM) do BaSO₄ dividido pelo número de valência (Peq= 116,7).



Figura 22. Disposição de tubos de percolação integrados, com sistema a vácuo, para determinação da capacidade de troca catiônica de compostos orgânicos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.

2.1.2. Teste de germinação

O teste de germinação seguiu método descrito por Zucconi et al. (1981). Para realização desta análise, preparou-se inicialmente um extrato de cada composto, pesando-se 4 g de amostra de composto orgânico, considerando sua umidade a 105° C. Foi adicionado 6 ml de água deionizada, de modo a manter a umidade da amostra em 60%. As amostras ficaram mantidas em repouso por 30 minutos em ambiente escuro. Em seguida, adicionou-se 13,5 ml de água deionizada por grama de amostra, ou seja, 54 ml. Estas foram então agitadas por 30 min e centrifugadas por 20 min a 2000 g (RCF_{média}), filtrando-as em filtro de 0,45 µm.

Este extrato foi reservado para ser imediatamente utilizado no teste de germinação. Colocaram-se 10 sementes de *Lepidium sativum* L. sobre papel de filtro absorvente acondicionado em placa de petri, os quais foram umedecidos com o extrato obtido a partir dos compostos, evitando-se encharcá-lo. Colocou-se outro papel de filtro sobre as sementes e repetiu-se a operação de umedecimento. Foram feitas 10 repetições de cada tratamento, e uma prova em branco utilizando água deionizada. As sementes foram incubadas a 28° C durante 48 horas em ambiente escuro. Transcorrido esse tempo, acrescentou-se 1 ml da solução de 50 % de etanol em água, para deter o crescimento das plantas. Foi feita a contagem do número de sementes germinadas e do comprimento das raízes por placa.

Os resultados foram expressos como índice de germinação (IG), pela fórmula:

$$\%IG = \frac{\%G * L}{100} \quad (2)$$

em que, %G: % germinação da prova em branco; e L: somatório do comprimento das radículas, em cm.

2.1.3. Análise elementar

A composição elementar dos compostos orgânicos e suas respectivas frações AH e AF foram determinadas por combustão a seco, em duplicata, usando equipamento LECO CHNS-932. Os teores de C, H e N foram corrigidos considerando a amostra seca e livre de cinzas, usando os teores de umidade e de cinzas obtidos na análise termogravimétrica. Os teores de O foram calculados pelo somatório dos teores de C, H e N subtraídos de 100. As relações atômicas H:C, C:N e O:C foram também calculadas.

O índice de oxidação dos AH e AF (ω) (Oslov, 1974) foi calculado a partir da composição elementar:

$$\omega = \frac{2Q_o - Q_h}{Q_c} \quad (3)$$

em que, Q_o , Q_h e Q_c , são as quantidades de átomos gramas dos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente.

2.1.4. Análise termogravimétrica

As curvas de termodecomposição (TG) das frações AH e AF foram obtidas em equipamento TA instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA sob ar estático. O peso inicial das amostras foi estabilizado em 30° C, seguindo-se uma programação controlada de temperatura para obtenção da curva. As leituras foram tomadas a cada 5° C min⁻¹ até atingir a temperatura de 105° C, esperando-se 10 min para seguir as medições a cada 5° C min⁻¹ até 650° C. A perda de peso até 105° C foi considerada umidade da amostra e o resíduo resultante do final da queima foi considerado como cinzas. A razão entre a perda de peso de 105 a 350° C e de 350 a 650° C foi definida como índice termogravimétrico (ITG) (Benites et al., 2005). A partir da TG foi calculada a primeira derivada obtendo-se curva termogravimétrica diferencial (DTG). Também foi obtida a curva termoanalítica diferencial (DTA), que mede diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência (Al₂O₃), enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A interpretação e cálculos dos termogramas foram feitos de acordo com Dziadowiec et al. (1994) e Gonet e Cieslewicz (1998). A partir da curva de DTA foi obtido o parâmetro Z, que reflete o grau de alifaticidade (Dziadowiec et al., 1994):

$$Z = \frac{\text{Endotérmica} + 1^{\circ} \text{ Exotérmica}}{2^{\circ} \text{ Exotérmica}} \quad (4)$$

em que, Endotérmica: perda de peso equivalente a endotérmica da curva do DTA; 1° Exotérmica: perda de peso equivalente a 1° Exotérmica da curva do DTA; 2° Exotérmica: perda de peso equivalente a 2° Exotérmica da curva do DTA.

2.1.5. Análises espectroscópicas

A medição do espectro de UV-Visível dos AH e AF purificados foi feita em concentração de 100 mg da amostra L⁻¹ de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Foram realizadas medições de absorvância nos seguintes comprimentos de onda: 665, 465, 436, 400, 365, 300, 280, 254 e 250 nm. A partir dessas, foram obtidos as seguintes relações de absorvância: E₂:E₃ (UV₂₅₄/UV₃₆₅), E₂:E₃* (UV₂₈₀/UV₃₆₅), E₂:E₄ (UV₂₅₀/Cor₄₃₆), E₂:E₄* (UV₂₈₀/Cor₄₃₆), E₄:E₆ (Cor₄₆₅/Cor₆₆₅) e Q_{270/400} (UV₂₇₀/Cor₄₀₀). Estas análises foram realizadas em equipamento ThermoSpectronic Helios α, usando células de quartzo de 1 cm.

Os espectros de absorvância no infravermelho das amostras de AH e AF foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer 16F PC FT-IR, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , as quais foram preparadas utilizando-se 2 mg da amostras + 300 mg de KBr. Essa mistura foi passada em almofariz, uniformizada e disposta em fôrma específica para receber pressão com vácuo. Depois de obtida as pastilhas, estas foram secas a 60° C em estufa por 15 min, seguindo-se leitura imediata no equipamento.

As análises de RNM do ^{13}C em estado sólido e magic angle spin (MAS) foram realizadas para AH e AF purificados, utilizando equipamento Varian 300 MHz com rotor de óxido de zircônio, operando em 75,42 MHz de frequência de C, com taxa de rotação de 4 KHz. O tempo de contato foi de 1,5 ms e tempo de aquisição de 35 ms, largura do pulso 6,7 μs , com ângulo de pulso 90°. Utilizou-se HexaMetilBenzeno como material de referência. A interpretação qualitativa e semiquantitativa do espectro de RMN foi baseada em Inbar et al. (1989), Kögel-Knabner (1997) e Ussiri e Johnson (2003). O espectro foi dividido em cinco regiões de acordo com o deslocamento químico como se segue: C alifático (0-110 ppm), grupos aromáticos (110-140 ppm), grupos fenólicos (140-160 ppm), grupo carboxílico (160-190 ppm) e C carbonílico de aldeído/cetona (190-240 ppm). Foram obtidos os índices de aromaticidade ((C aromático + C fenólico) / (C alifático + C aromático + C fenólico + C carbonílico) x 100). Foram também calculados os grupos funcionais oxigenados (GFO) com base na análise quantitativa de AH e AF de cada composto pela seguinte equação:

$$\text{GFO}_{i,j} = (\%C \text{ AH}_i * \%C \text{ fen}_{i,j} * \%C \text{ carbx}_{i,j}) + (\%C \text{ AF}_i * \%C \text{ fen}_{i,j} * \%C \text{ carbx}_{i,j} * \%C \text{ carbn}_{i,j}) \quad (5)$$

em que, i: tratamento; j: fração húmica; C fen: carbono fenólico; C carbx: carbono carboxílico; C carbn: carbono carbonílico e cetona.

2.1.6. Coeficiente de difusão molecular Taylor-Aris

A determinação do coeficiente de difusão molecular foi feito segundo a técnica Taylor-Aris (Loh, 1997). O equipamento é constituído de uma bomba peristáltica, um injetor, uma coluna de aço, um detector e um microcomputador (Figura 23). A bomba peristáltica é responsável pela manutenção do fluxo de carregador do sistema, cuja velocidade utilizada contribui para o estabelecimento das condições de fluxo laminar, necessárias à utilização da técnica (Lino, 1998).

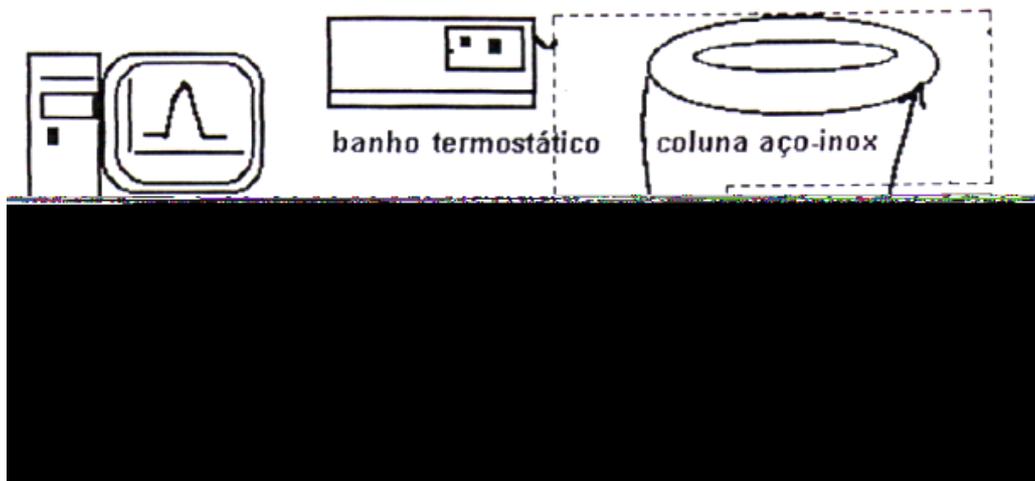


Figura 23. Esquema mostrando as partes constituintes do equipamento Taylor-Aris usado para medição do coeficiente de difusão molecular (Fonte: Lino, 1998 *op cite*).

Foram preparadas soluções contendo AH e AF dos compostos orgânicos na concentração de 200 mg L^{-1} , dissolvidas em solução de $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A partir destas, foram obtidas soluções diluídas de 50 mg L^{-1} com pH ajustado em 8,5 e força iônica de 5 mmol L^{-1} , obtida com NaCl . Volumes de $20 \text{ } \mu\text{l}$ destas amostras foram injetados no equipamento utilizando-se um injetador de HPLC Rheodyne. Após a injeção, a amostra entrou em tubo de aço inoxidável de 30 m de comprimento e $0,601 \times 10^{-3} \text{ m}$ de raio interno, onde ocorreu sua dispersão em meio semelhante ao que as amostras foram diluídas. Posteriormente, a amostra seguiu em um fluxo com velocidade de $1,10 \text{ } \mu\text{l s}^{-1}$ para ser detectada a 280 nm em espectrofotômetro UV-Visível, de marca CECIL 1000 series. Após o pulso injetado entrar na coluna de aço, ocorre os efeitos de dispersão e difusão molecular, os quais fazem com que o pulso se alargue vagarosamente até que um perfil de concentração seja formado e detectado como absorbância ao longo do tempo. A partir dessas informações se obteve o coeficiente de difusão molecular pela equação do tipo quase-gaussiana (Lino, 1998 e Loh, 1997):

$$D = \frac{0,23r^2t_R}{(W_{1/2})^2} \quad (6)$$

em que, r é o raio interno do tubo onde ocorre a dispersão, t_R é o tempo de retenção do soluto, decorrido entre a injeção e o máximo na curva de dispersão e, $W_{1/2}$, a largura da curva de dispersão determinada à meia-altura, expressa em segundos.

Em todas as etapas, o sistema permaneceu com temperatura de 25° C, controlada por um sistema paralelo comandado por um banho termostático com especificações de $\pm 0,01^\circ$ C, (MQBTC 99-20, Microquímica Ind. & Com. Ltda). O gradiente de temperatura da coluna de aço-inox e da cela de fluxo localizada dentro do espectrofotômetro, não excedeu 0,3° C.

Os dados foram coletados em absorbância em função do tempo e transmitidos a um computador conectado ao espectrofotômetro. Este interfaceamento foi moderado por um programa em linguagem Basic especialmente desenvolvido para esta determinação no Programa Visual Basic 3.0 da Microsoft, cuja comunicação foi feita via saída serial RS232. A coleta dos dados ao longo do tempo foi feita pelo relógio interno do computador. O intervalo de aquisição de cada curva foi de 3000 s, sendo os gráficos obtidos por meio do programa Microcal Origin 3.5 (1994).

2.2. Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, correlação linear simples (Correlação de Pearson) e realizado teste de médias para alguns parâmetros, utilizando-se o programa SAEG (Sistema de Análise Estatísticas e Genéticas) (FUNARBE, 1993).

3. Resultados e Discussão

3.1. Capacidade de troca catiônica

A CTC dos compostos apresentou valores distintos (Figura 24). Os tratamentos SM e TF foram os que apresentaram maiores valores, enquanto os demais não diferiram entre si. Os maiores teores de C da MOH relativa ao C total dos compostos (Figura 14, Capítulo 1, pág. 57), provavelmente contribuíram para este quadro, observando-se correlação positiva entre ambos ($p= 0,87^{**}$). Além disso, aspectos qualitativos dos compostos orgânicos, tais como densidade de cargas negativas nas SH, são responsáveis pelo incremento da CTC. Tais cargas são provenientes dos grupos funcionais carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH), álcoois (-OH) e metoxílicos (-OCH₃) que se encontram na periferia dos ácidos orgânicos presentes no húmus (Fassbender, 1975) e dependem do pH do meio (Benites e Mendonça, 1988; Oliveira, 2000).

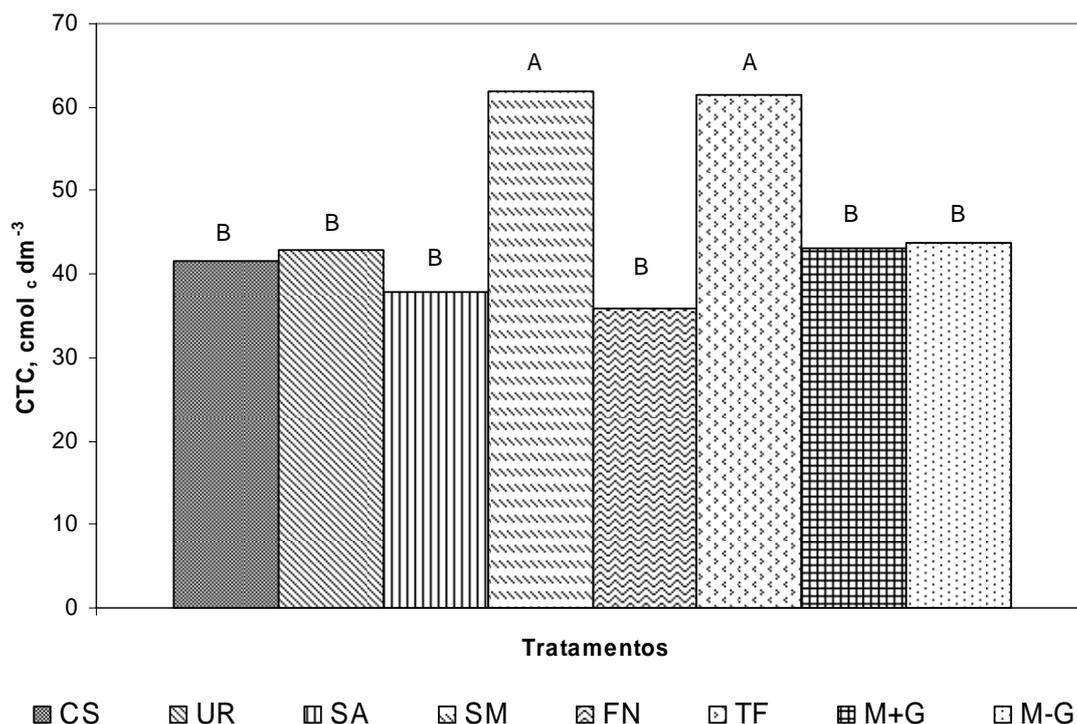


Figura 24. Capacidade de troca catiônica (CTC) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. Letras acima das barras referem-se à comparação de médias entre os tratamentos; Médias seguidas de mesma não diferem significativamente em nível de 5% de probabilidade pelo teste Tukey; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

A qualidade de um composto pode ser avaliada por meio de sua estabilidade e maturidade. A estabilidade se refere ao nível de atividade biológica do composto, sendo dependente do grau de degradação obtido durante o processo de compostagem. A maturidade pode ser indicada pelo grau de fitotoxicidade promovida pelos ácidos orgânicos liberados dos compostos orgânicos pelo metabolismo dos microrganismos (Garcia, 1990) quando estes são aplicados ao solo, podendo ser inferida com base em testes de germinação de sementes, como o índice de germinação - IG (Zucconi et al., 1981). A relação CTC/Ct, também permite inferir o grau de maturação dos compostos, uma vez que o aumento da CTC está relacionado com os grupos funcionais das SH (Roig et al., 1988) produzidos durante o processo de humificação da MO, sendo, portanto relacionada com o grau de humificação da M.O. (Harada e Inoko, 1980; Cegarra et al., 1983). De acordo com estes autores, os compostos orgânicos estão maduros quando essa relação apresenta-se superior a 1,7. Deste modo, verifica-se que todos os compostos orgânicos atingiram a maturidade (Quadro 8), exceto os contendo

mamona (M+G e M-G), cujo processo de humificação não se completou ao final de 120 dias de compostagem, embora um IG acima de 50 % indique que tais compostos encontram-se maduros (Zurconi et al., 1981; Iglesias-Jiménez e Pérez-Garcia, 1992).

Quadro 8. Relação capacidade de troca catiônica e carbono orgânico total (CTC/Ct) e índice de germinação de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.

Tratamento	CTC/Ct	IG (%)
CS	2,94	66,93
UR	3,10	58,40
SA	2,33	66,87
SM	7,25	52,72
FN	2,91	51,60
TF	2,21	63,03
M+G	1,41	54,11
M-G	1,41	55,28

CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.2. Composição elementar

A análise elementar dos AH dos compostos com enriquecimento mineral indicou haver pouca variação entre os tratamentos (Quadro 9). Apenas os tratamentos M+G e o M-G apresentaram 28 e 29 % a mais de N do que a média de todos os tratamentos, respectivamente. A composição elementar dos AF, por sua vez, foi mais influenciada pelos tratamentos. Os teores de C destes variaram de 23,69 a 32,29 dag kg⁻¹, e o de N e H, de 1,69 a 2,67 dag kg⁻¹ e de 4,55 a 4,86 dag kg⁻¹, respectivamente. Já os teores de C dos AH variaram de 50,85 a 52,01 dag kg⁻¹ e os de N e H, de 3,71 a 5,70 dag kg⁻¹ e de 5,30 a 5,51 dag kg⁻¹, respectivamente. Os AH presentes nos compostos apresentam teores médios de C com valores próximos ao limite inferior (53,8 – 58,7 dag kg⁻¹) e de O acima do limite superior (32,8 – 38,3 dag kg⁻¹) da faixa desses elementos em AH de origem edáfica. O teor médio de N dos compostos foi 84 % maior do que a média dos teores de AH do solo (2,55 dag kg⁻¹) (Stevenson, 1994). Já os teores médios de C dos AF dos compostos foram 49 % menores e os de O, 43 % maiores do que seus respectivos teores médios dos AF de solo (45,65 e 44,75 dag kg⁻¹, respectivamente),

enquanto que os teores médios de N foram 21 % superiores a média dos de origem edáfica ($2,1 \text{ dag kg}^{-1}$) (Stevenson, 1994).

Os teores de cinzas dos AH variaram de 0,20 a $2,00 \text{ dag kg}^{-1}$, enquanto que os dos AF variaram de 11,63 a $20,50 \text{ dag kg}^{-1}$. A maioria dos trabalhos eu apresentam composição elementar dos AH e AF não apresentam os teores de cinzas (Amir et al., 2005; Huang et al., 2006; Khodja et al., 2006). Contudo, Baddi et al. (2004) caracterizando os AF dializados de compostos orgânicos, obtiveram teores de cinzas de AF na faixa de 14 a 23 dag kg^{-1} . Para averiguação da composição das cinzas de AF obtidas neste trabalho foi realizada análise adicional dos teores de Ca, Mg, P, K, S, Fe, Al, Mn, Mo, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb e Si. Verificou-se que estas são compostas basicamente por Al, S e Si, cujos teores variaram de 7,21 a 4,64, 2,63 a 0,78 e 11,26 a $2,26 \text{ dag kg}^{-1}$, respectivamente, explicando até 95% das cinzas dos AF. A presença do Si também foi observada nos espectros de infravermelho (Figura 31), cuja banda de absorção em 830 cm^{-1} sugere presença de contaminantes silicatados na amostra. Esses teores de cinzas indicam que o processo de purificação dos AF não foi eficiente na remoção dos elementos ligados aos AF ou extraídos pelo NaOH.

Quadro 9. Composição elementar, relação atômica e índice de oxidação de ácidos húmicos e fúlvicos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Composto	C N H O Cinzas					Relação Atômica			Índice de Oxidação (ω)
	dag kg ⁻¹					C:N	H:C	O:C	
Ácidos Húmicos									
CS	51,28	3,71	5,30	39,25	2,00	16,14	1,23	0,57	-0,08
UR	51,16	4,18	5,51	38,74	1,06	14,29	1,28	0,57	-0,15
SA	52,01	4,03	5,46	38,06	1,41	15,04	1,25	0,55	-0,15
SM	50,85	4,06	5,32	39,33	1,90	14,62	1,25	0,58	-0,09
FN	51,97	4,02	5,37	38,64	1,16	15,08	1,23	0,56	-0,12
TF	50,98	3,80	5,52	39,34	0,20	15,65	1,29	0,58	-0,13
M+G	50,64	5,70	5,38	37,89	0,46	10,36	1,27	0,56	-0,14
M-G	51,32	5,67	5,37	37,64	0,28	10,55	1,25	0,55	-0,15
Média	51,28	4,40	5,40	38,61	1,06	13,97	1,26	0,56	-0,13
Erro	±0,125	±0,196	±0,024	±0,183	-	±0,542	±0,006	±0,003	±0,011
Ácidos Fúlvicos									
CS	23,69	1,69	4,73	68,96	20,50	16,36	2,38	2,19	1,99
UR	32,29	2,67	4,86	59,58	13,67	14,13	1,79	1,39	0,98
SA	30,04	2,31	4,91	62,17	16,31	15,18	1,95	1,55	1,16
SM	31,92	2,43	4,55	59,90	13,76	15,32	1,70	1,41	1,12
FN	28,50	2,12	4,77	64,07	11,63	15,70	2,00	1,69	1,38
TF	26,91	1,93	5,76	64,42	11,99	16,30	2,55	1,80	1,04
M+G	24,96	2,49	4,83	67,72	19,14	11,71	2,31	2,04	1,77
M-G	23,75	2,37	4,64	69,00	13,53	11,68	2,33	2,18	2,04
Média	27,76	2,25	4,88	64,48	15,07	14,55	2,12	1,78	1,43
Erro	±0,841	±0,077	±0,093	±0,925	-	±0,459	±0,020	±0,014	±0,209

CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

A relação C:N dos AH e AF variaram de 10,36 a 16,14 e de 11,68 a 16,36, respectivamente. Os tratamentos M+G e M-G apresentaram menor relação C:N, indicando que houve maior incorporação de N nestas frações húmicas durante o processo de compostagem dado o grande conteúdo deste elemento no farelo da mamona

que compôs a formulação dos referidos compostos ($46,2 \text{ g kg}^{-1}$). A baixa relação H:C sugere maior aromaticidade e, ou, condensação nos AH em relação aos AF. Em geral, as substâncias húmicas produzidas durante o processo de compostagem têm um conteúdo menor de compostos aromáticos do que as formadas em condições edáficas devido ao pouco tempo para sua formação, associada ao manejo do controle de umidade, aeração e temperatura, que contribuem para formação de SH com estrutura aromática menos policondensadas e de cadeias mais curtas (Stevenson, 1994; Gerasimowicz e Byler, 1985; Garcia, et al., 1991; Diaz-Burgos et al., 1994; Senesi et al., 1996). Os AH, em geral, sofreram pouca influência do enriquecimento mineral sobre sua relação H:C, variando de 1,23 a 1,29, enquanto que os AF foram mais influenciados, com variação de 1,70 a 2,55, destacando-se o tratamento SM com relação H:C 20 % menor do que a média dos tratamentos. A relação atômica O:C dos AF também foi mais influenciada pelos tratamentos do que a dos AH, destacando-se os tratamentos CS, M+G e M-G, com mais grupos funcionais oxigenados e, conseqüentemente, maior índice de oxidação (Quadro 9). Por se tratar de um processo estritamente aeróbico de estabilização da MO, a compostagem possibilita a formação de SH com grupos funcionais mais oxigenados do que as SH sintetizadas em condições de solo (Dziadowiec et al., 1994; Gonet e Cieslewicz, 1998; Benites et al., 2004), sendo essas mais reativas e menos aromáticas. Contudo, a obtenção de compostos orgânicos que contenham SH com baixa relação atômica H:C, indicadora de maior aromaticidade, e maior relação O:C, pode favorecer o manejo de adubação orgânica que vise o aumento da CTC dos solos. Neste particular, se destacou o tratamento SM por apresentar AF mais aromático e AH mais oxigenado (Figura 25).

Os teores de N presentes nos AH e AF foram inversamente proporcionais à aromaticidade, inferida pela relação atômica H:C ($r = -0,84^{**}$), indicando que a maior parte do N está presente em cadeias alifáticas das substâncias húmicas.

O índice de oxidação (ω , Eq. 3) dos AH e AF podem apresentar valores negativos ou positivos. O ω dos AH assume valores negativos, em geral, quando os AH provêm de fontes não pedogênicas (Ruiz, 1996). No presente estudo, verificou-se que todos os valores do ω dos AH foram negativos, sendo estes influenciados pelas condições de aerobiose do meio durante o processo de compostagem. Os valores baixos, em uma escala positiva, indicam que as substâncias são mais degradadas quimicamente e, portanto, mais evoluídas (Ruiz, 1996). Neste caso, o enriquecimento mineral influenciou positivamente na qualidade dos AF, uma vez que estes apresentaram valores mais

baixos de ω nos tratamentos UR, SA, SM e FN comparativamente àquele do tratamento CS. O AF do tratamento M+G também apresentou ω inferior ao do tratamento M-G.

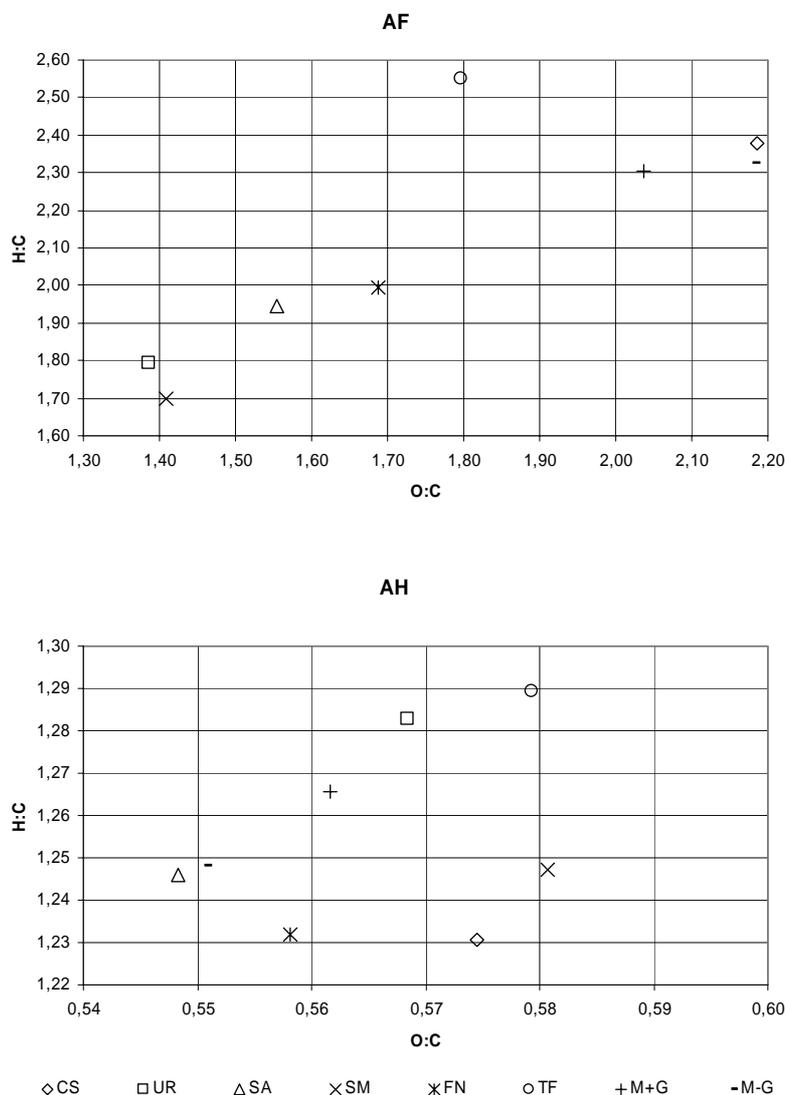


Figura 25. Relação entre H:C/O:C de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.3. Termogravimetria

As curvas da DTG dos AH e AF apresentaram dois eventos de queima bem definidos (Figuras 26 e 27). O primeiro pico de perda por ignição ocorre entre as temperaturas 105 e 350° C, e é causado pela combustão das estruturas alifáticas, grupos funcionais oxigenados e peptídeos; o segundo pico, que ocorre entre as temperaturas de 350 e 650° C, registra a quebra dos núcleos aromáticos (Shurygina et al., 1971). Ficou

bem caracterizada nestas curvas de DTG, a perda de água dos AH e AF em torno de 105° C.

Os índices termogravimétricos (ITG) dos AH apresentaram pequena variação entre os tratamentos, entretanto foram superiores àqueles dos AF (Quadro 10), devido ao fato dos AH serem mais aromáticos. Os AF foram mais influenciados pelos tratamentos, dentre os quais o SM apresentou ITG 37 % superior ao tratamento CS e o M-G, 5 % menor do que este.

Quadro 10. Parâmetros da decomposição térmica de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Tratamento	Máximo de Temperatura da Curva de DTA (° C)			Perda de Peso correspondente à curva da DTA (%)			Z (a+b)/c	ITG
	Endo	Exo1	Exo2	Endo (a)	Exo1 (b)	Exo2 (c)		
Ácidos Húmicos								
CS	57	326	479	2,32	29,92	67,76	0,48	1,85
UR	65	323	482	1,22	28,65	70,12	0,43	1,92
SA	57	326	478	2,13	29,35	68,51	0,46	1,86
SM	57	323	471	1,35	27,63	71,02	0,41	1,84
FN	57	323	478	2,11	28,43	69,46	0,44	1,79
TF	56	319	459	2,17	30,36	67,47	0,48	1,78
M+G	61	322	482	1,80	28,58	69,62	0,44	1,98
M-G	61	320	483	2,57	29,00	68,43	0,46	2,06
Ácidos Fúlvicos								
CS	70	336	469	5,68	47,22	47,10	1,12	0,87
UR	64	332	474	4,42	42,93	52,55	0,90	1,09
SA	61	336	482	5,17	42,76	52,07	0,92	1,07
SM	57	352	472	5,22	46,21	48,57	1,06	1,21
FN	67	339	493	3,50	42,68	53,82	0,86	1,05
TF	58	338	487	7,58	42,16	50,26	0,99	1,11
M+G	54	347	483	6,53	46,32	47,15	1,12	1,14
M-G	67	345	476	9,15	47,46	43,39	1,30	0,83

* ITG, Z – ver no texto; Endo: endotérmica; Exo 1: exotérmica de 1º ordem; Exo 2: exotérmica de 2º ordem; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

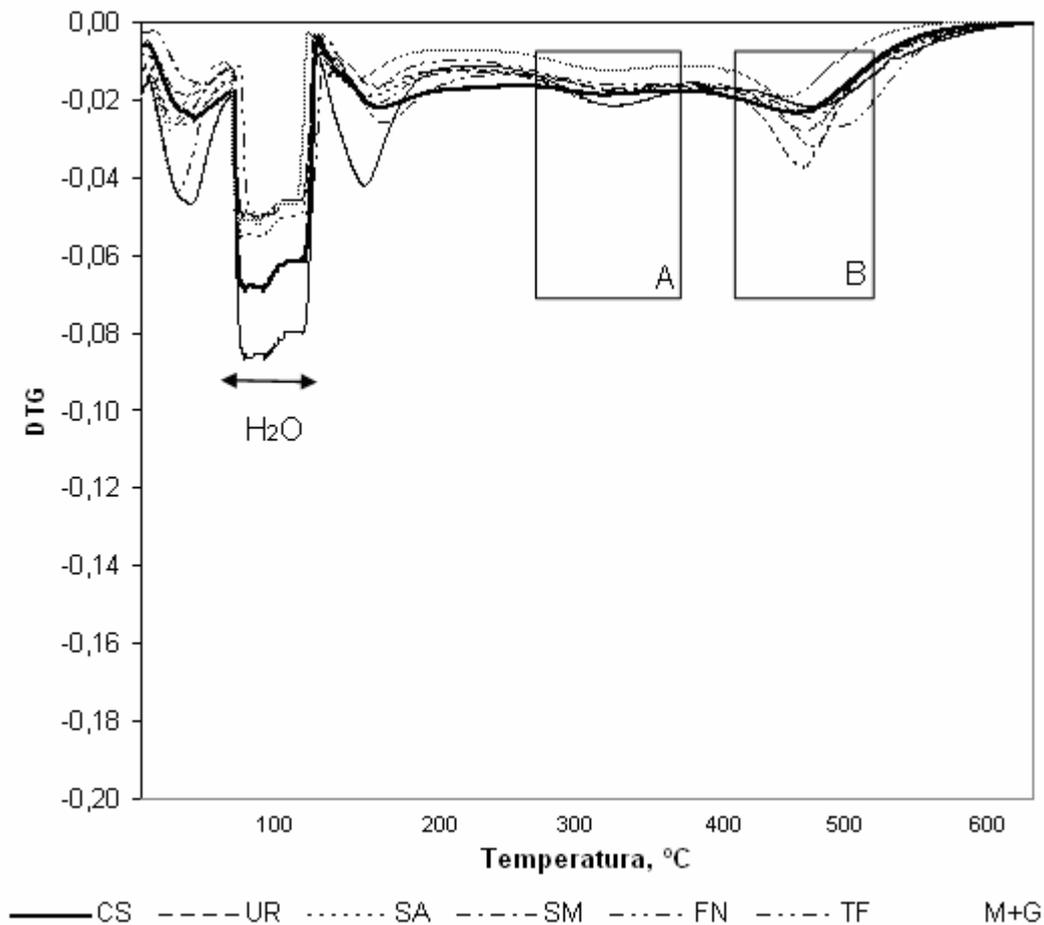


Figura 26. Primeira derivada da análise termogravimétrica (DTG) de ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. A: área do pico de termodegradação de cadeias laterais; B: área do pico de termodegradação do núcleo aromático; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

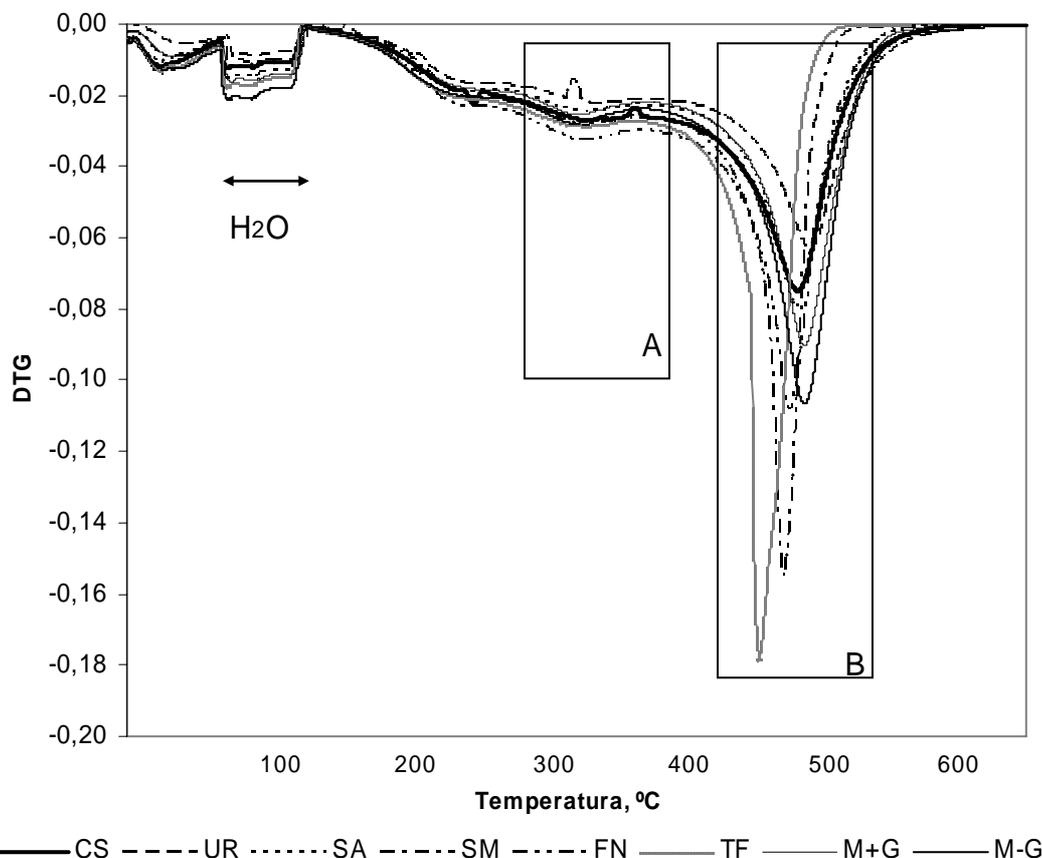


Figura 27. Primeira derivada da análise termogravimétrica (DTG) de ácidos húmicos (AH) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. A: área do pico de termodegradação de cadeias laterais; B: área do pico de termodegradação do núcleo aromático; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaíse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

A decomposição térmica dos AH e AF apresentou uma reação endotérmica e duas reações exotérmicas (Figuras 28 e 29 e Quadro 10). A reação endotérmica se situou entre 56 e 61° C para os AH e entre 54 e 70° C para os AF, estando associada à perda de peso que variou de 1,22 a 2,57 % para os AH do UR e M-G e de 3,50 a 9,15 % para os AF do FN e M-G, respectivamente, o que corresponde à desidratação da amostra. O máximo da primeira reação exotérmica foi observado entre as temperaturas de 319 a 326° C para os AH e entre 332 a 352° C para os AF. Como resultado dessas reações, 30,36 a 29,92 % dos AH dos tratamentos TF e CS, bem como 42,93 a 46,21 % dos AF dos tratamentos UR e SM, respectivamente, foram oxidados. Os picos da primeira exotérmica são resultados da combustão térmica de

polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e de cadeias alifáticas laterais (Flaig et al., 1975; Sheppard e Forgeron, 1987; Dell'Abate et al., 2002).

A segunda reação exotérmica ocorreu entre as temperaturas de 471 a 483° C para os AH e entre 469 a 493° C para os AF, respectivamente. As perdas de peso associadas a estas temperaturas foram da ordem de 71,02 a 68,43 % para os AH do SM e M-G e de 47,10 a 53,82 % para os AF de CS e FN, respectivamente. Os picos da segunda exotérmica provêm da combustão de estruturas aromáticas e da ruptura das ligações C-C (Peuravuori et al., 1999). Verificou-se que as perdas de massa das amostras de AH foram menores do que as de AF quando da primeira reação exotérmica e maiores que esta quando da segunda reação exotérmica (Quadro 10).

A relação de perda de massa entre as baixas e altas temperaturas possibilita inferências sobre o grau de alifaticidade das SH, por meio do parâmetro Z (Quadro 10). Quanto mais elevado o parâmetro Z maior será a proporção de estrutura alifática das SH e vice-versa (Dziadowiec et al., 1994). De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que há predominância de estruturas alifáticas nas moléculas de AF nos tratamentos CS, SM, M+G e M-G, denotando que a natureza do material e qualidade do enriquecimento mineral altera a estrutura destes.

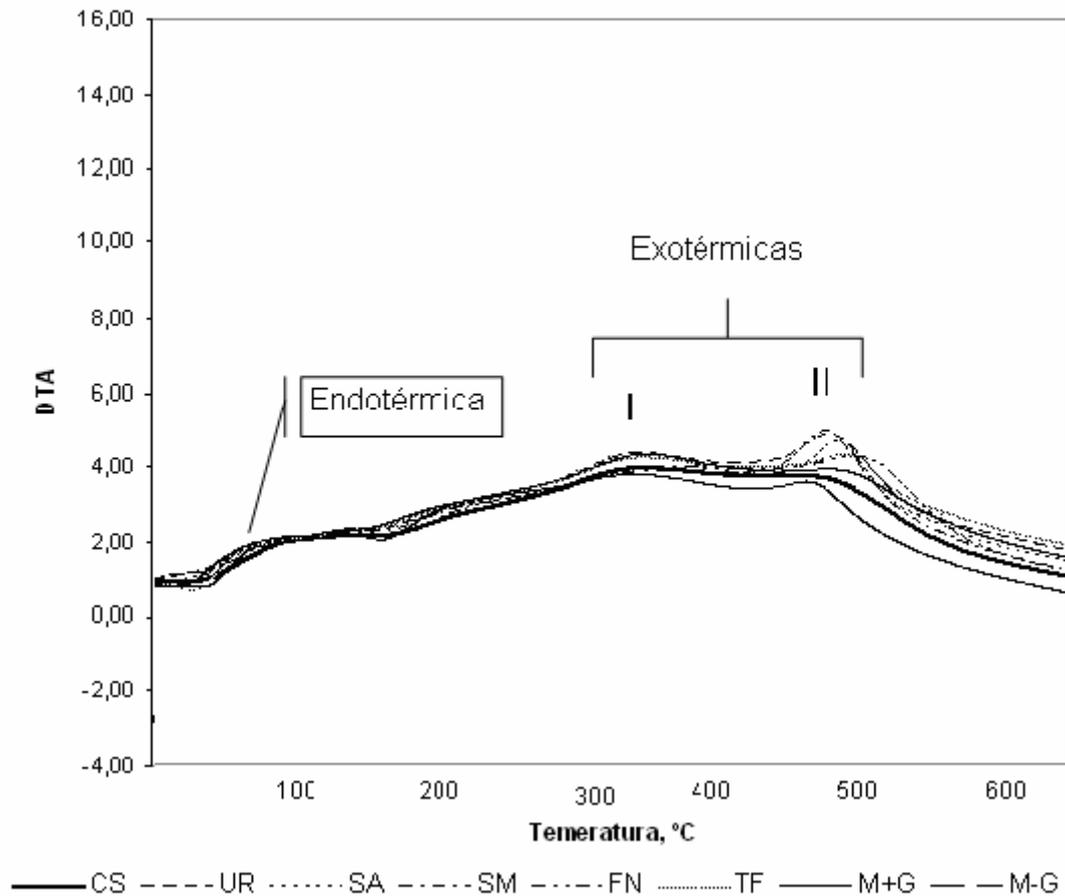


Figura 28. Análise térmica diferencial (DTA) de ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

o ITG tampouco com a relação atômica H:C, contrariamente ao observado por Kononova (1966), que a relaciona à condensação de anéis aromáticos de cadeias de C, onde a alta relação E₄:E₆ indica baixo grau de condensação aromática das substâncias húmicas. Esta relação, de acordo Chen, et al. (1977), não está relacionada diretamente com a concentração de anéis aromáticos condensados de AH e AF, sendo governada, primariamente, pelo tamanho e peso molecular das SH. Considerando essa possibilidade, verifica-se que o enriquecimento mineral dos compostos orgânicos e a natureza do material utilizado na sua formulação podem afetar as substâncias húmicas quanto ao seu tamanho e massa molecular.

Quadro 11. Relação entre a absorvidade a 465 nm e 665 nm de ácidos húmicos e fúlvicos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Compostos	Ácidos Húmicos		Ácidos Fúlvicos	
	E ₄ :E ₆	E ₄₆₅ ^{AHx} (L g ⁻¹ cm ⁻¹)	E ₄ :E ₆	E ₄₆₅ ^{AFx} (L.g ⁻¹ .cm ⁻¹)
CS	6,68	1,27	10,75	0,43
UR	7,73	0,85	6,63	0,53
SA	6,89	1,35	6,50	0,52
SM	8,75	1,05	9,86	0,69
FN	7,71	1,08	7,00	0,56
TF	6,20	1,55	8,13	0,65
M+G	6,89	1,93	7,83	0,47
M-G	6,03	1,93	7,83	0,47

^x Absorvidade a 465 nm de solução de substâncias húmicas; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

O estabelecimento de indicadores a partir do espectro do UV-visível como às relações E₂:E₃ (UV₂₅₄/UV₃₆₅), E₂:E₃* (UV₂₈₀/UV₃₆₅), E₂:E₄ (UV₂₅₀/Cor₄₃₆), E₂:E₄* (UV₂₈₀/Cor₄₃₆) (Uyguner e Bekbolet, 2005), tem apresentado boas correlações com a aromaticidade e a relação Q_{270/400} (UV₂₇₀/Cor₄₀₀) que tem sido utilizada para caracterizar a degradação de fenólicos/quinonas dos AH para formar compostos carboxílicos aromáticos simples (Lipski et al, 1999), uma vez que o ombro de absorção em 270 nm foi atribuído por Ghosh e Schnitzer (1979) a estruturas do tipo quinonas. Todos os indicadores apresentados no Quadro 12 correlacionaram-se com a

aromaticidade obtida pelo ITG. Dentre estes, a relação $E_2:E_3$ foi a que apresentou melhor correlação ($r = -0,97^{**}$). A relação $Q_{270/400}$ também foi correlacionada com o ITG ($r = -0,94$) e com o ω ($r = -0,93$) indicando que o processo de oxidação da estrutura das SH resultou na formação de substâncias mais aromáticas.

Quadro 12. Relação entre absorvidades de ácidos húmicos e fúlvicos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Compostos	$E_2:E_3$	$E_2:E_3^*$	$E_2:E_4$	$E_2:E_4^*$	$Q_{270/400}$
Ácidos Húmicos					
CS	3,06	2,98	9,86	8,94	5,11
UR	3,04	3,04	10,74	9,92	5,29
SA	2,97	2,98	9,80	9,11	5,05
SM	3,24	3,19	11,01	10,04	5,57
FN	3,16	3,13	10,53	9,66	5,38
TF	2,98	2,98	9,02	8,43	4,98
M+G	2,77	2,69	7,48	6,82	4,24
M-G	2,72	2,64	7,32	6,67	4,16
Ácidos Fúlvicos					
CS	3,86	3,49	14,66	12,81	7,06
UR	3,83	3,85	15,45	15,17	8,05
SA	3,69	3,34	14,83	12,98	6,96
SM	3,71	3,42	14,31	12,77	6,99
FN	3,77	3,52	15,50	14,06	7,37
TF	3,65	3,17	13,76	11,47	6,38
M+G	3,80	3,42	16,15	14,04	7,46
M-G	3,99	3,65	16,12	14,23	7,62

^a $E_2:E_3$ (UV_{254}/UV_{365}); $E_2:E_3^*$ (UV_{280}/UV_{365}); $E_2:E_4$ (UV_{250}/Cor_{436}); $E_2:E_4^*$ (UV_{280}/Cor_{436}); e $Q_{270/400}$ (UV_{270}/UV_{400}); CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.5. Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de IV-TF dos AH (Figura 30A) não apresentaram diferenças marcantes entre os tratamentos. Foi verificada uma banda de absorção intensa em 3700 até 3300 cm^{-1} que pode ser atribuída primariamente aos grupamentos

OH e, secundariamente, aos NH, estando estes associados a vários grupos funcionais. A banda de absorção de 3100 cm^{-1} é atribuída ao C-H presente nos anéis aromáticos, que foi obscurecida por sobreposições, não estando evidenciada nos espectros (Colthup et al., 1964).

Os IV-TF dos AH estão mais detalhados na região entre 1800 e 900 cm^{-1} (Figura 30B). As bandas de absorção em 1718 podem ser atribuídas aos grupos cetona (Niemayer et al., 1992), as quais foram mais evidentes nos tratamentos à base de BC, CBC e EGP (CS, UR, SA, SM e FN), denotando a influência da natureza dos materiais sobre os grupos funcionais das SH. Bandas de absorção de amidas (amidas I), quinonas e cetonas podem apresentar banda de absorção em 1654 cm^{-1} , e o grupo NH_2 pode ser absorvido em 1603 cm^{-1} . As bandas de absorção em 1508 cm^{-1} são características de anéis aromáticos. A absorção dos grupos carboxílicos ionizados ocorreu em 1637 a 1329 cm^{-1} . A absorção em 1420 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação de C-H alifático, e a região entre 1620 e 1600 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações C=C aromático, as ligações de H, ao C=O de cetonas conjugadas, e à deformação de moléculas de água (Benites et al., 2005). As bandas de absorção em 1329 , 1225 e 1167 cm^{-1} são atribuídas aos polissacarídeos. A região de absorção em 1125 cm^{-1} compreende ésteres saturados, e a absorção em 1034 cm^{-1} , a alta polimerização de estruturas alifáticas como os polissacarídeos. Entretanto, as cinzas presentes nas amostras podem exibir bandas de absorção em 1100 a 950 cm^{-1} que pode ser atribuído ao Si-O (Kodama, 1985). As diferenças entre tratamentos não foram muito evidentes nos AH, apenas o tratamento SM apresentou espectro distinto dos demais (Figura 30B). As regiões em 1458 , 1420 e 1225 cm^{-1} foram mais intensas neste tratamento, enquanto que as regiões de 1508 , 1329 e 1125 cm^{-1} foram menos intensas em relação àquelas dos AH dos demais tratamentos.

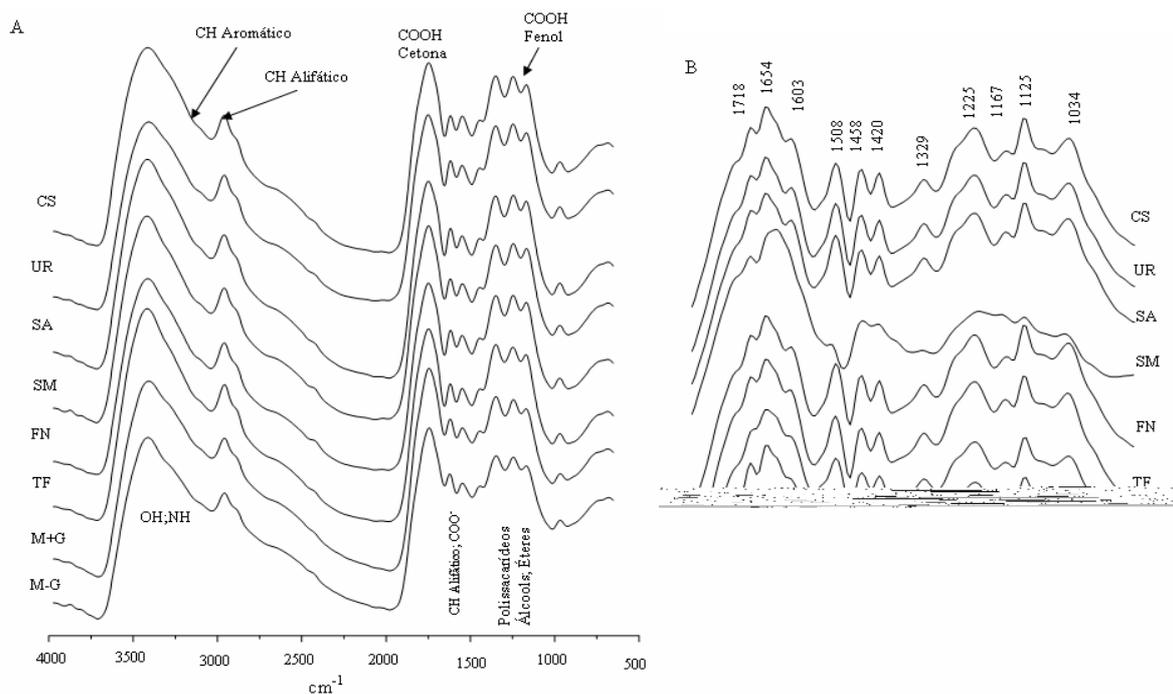


Figura 30. Espectro de IV-TF de ácidos húmicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. A: região de 400 a 4000 cm^{-1} ; e B: região de 900 a 1800 cm^{-1} ; CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaíse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Os espectros de IV-TF dos AF (Figura 31A) indicaram algumas diferenças nos arranjos estruturais dos grupos funcionais decorrentes dos tratamentos. A região de absorção de maior intensidade foi em 3250 cm^{-1} , que pode ser atribuída primariamente ao O-H e secundariamente ao NH_2 associado em amidas, sendo que nos tratamentos M+G e M-G a banda de absorção em 2973 cm^{-1} foi a mais intensa, podendo-se atribuir ao C-H alifático. No tratamento TF, ambas as bandas apresentaram a mesma intensidade de absorção.

A banda de absorção em torno de 2500 cm^{-1} ($2 \times 1224 \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuída aos grupos carboxílicos (Benites et al., 2005). Nesta banda, os tratamentos M+G e M-G foram os que apresentaram maior intensidade de absorção, enquanto que a banda de absorção em 2000 cm^{-1} ($2 \times 1038 \text{ cm}^{-1}$), atribuída ao C-O de polissacarídeos, estão presentes nos AF de todos os tratamentos, exceto naqueles dos M+G e M-G (Figura 31B). A banda de absorção em 1038 cm^{-1} também pode ser atribuída ao material mineral presente nas amostras.

A banda de absorção em torno de 1628 cm^{-1} foi evidenciada em todos os tratamentos, a qual é característica de anéis aromáticos que apresentam C-O de amidas substituídas na primeira banda e C=C na segunda.

Foram observadas bandas de absorção entre 1218 e 1038 cm^{-1} , características de polissacarídeos, cuja intensidade variou entre os tratamentos. Os AH do tratamento UR apresentaram região mais pronunciada em 1171 cm^{-1} , sendo atribuída ao C-N de alifáticos. Já os AH do tratamento SM, assim como os do FN e o do TF, apresentaram bandas de absorção em 1214 cm^{-1} que se sobressaiu em relação às demais devido, provavelmente, à presença de grupos fenólicos. Nos tratamentos M+G e M-G, as regiões de absorção em torno de 1124 , 1170 e 1218 cm^{-1} apresentaram praticamente as mesmas intensidades, as quais podem ser atribuídas ao C-O de álcoois e ao C-N de alifáticos.

A região de 900 a 700 cm^{-1} está relacionada à deformação no plano e fora do plano de CH de grupos aromáticos, sendo a absorção em 836 cm^{-1} atribuída a anel aromático com 2 H adjacentes (Canellas e Rumjanek, 2005). Nessa região, foi observada absorção mais intensa nos AF do que nos AH devido, provavelmente, a presença de impurezas inorgânicas (Ceretta et al., 1999), uma vez que o teor de cinzas nas amostras de AF foi maior do que nas amostras de AH (Quadro9).

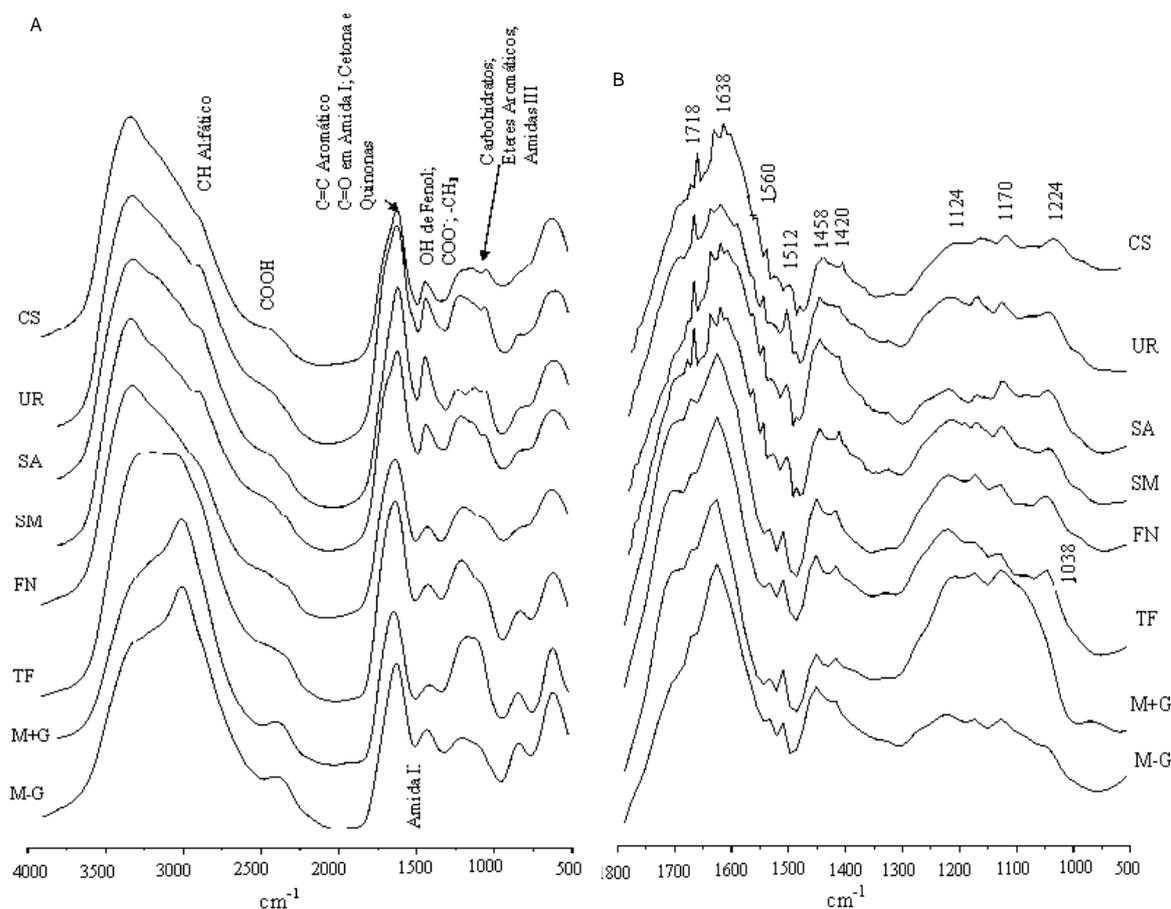


Figura 31. Espectro de IV-TF de ácidos fúlvicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. A: região de 400 a 4000 cm^{-1} ; e B: região de 900 a 1800 cm^{-1} . CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.6. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C

Os espectros obtidos por CP/MAS ^{13}C -NMR em estado sólido dos AH e AF mostraram que, em geral, todos os espectros tiveram deslocamento químico (δ) nas áreas de ressonância do C-alquílico (0-45 ppm), N alquílico (45-65 ppm), C-O alifático (65-95 ppm), grupos aromáticos (95-146 ppm), grupos fenólicos (145-160 ppm), C carboxílicos (160-190 ppm) e C carbonílico de aldeído/cetona (190-240 ppm). Os δ mais proeminentes tanto dos AH como dos AF foram os da região alifática (Figuras 32 e 33).

Os AH apresentaram maiores proporções de N-alquílico, grupamentos aromáticos e fenólicos, e menores de C-alquílico, C-carbonila de aldeído/cetona. Nestes espectros, verificou-se semelhança na estrutura molecular em relação ao δ dos AH entre

alguns tratamentos, mas estes apresentaram intensidades distintas. Dentre os δ obtidos na região de cadeia de estrutura alifática (0-106 ppm), os mais intensos foram: no tratamento CS: 20, 26, 53, 71, 89 e 102 ppm, no UR: 24, 30, 40, 56, 74 e 105 ppm, no SA: 23, 30, 56, 73 e 104 ppm, no SM: 21, 27, 53, 71 e 102 ppm, no FN: 21, 27, 53, 72 e 103 ppm, no TF: 23, 30, 56, 73 e 106 ppm, no M+G: 24, 30, 56, 73 e 105 ppm e no M-G: 23, 30, 56, 73, 105 ppm. Os δ observados entre 20 e 50 ppm ocorrem, provavelmente, devido à presença do carbono alifático do metileno na cadeia alquil e de proteínas (Schnitzer e Preston, 1983; Malcolm, 1989), enquanto o δ em 55 ppm está relacionado a C de metoxila (Hatcher, 1987), normalmente associado à lignina, sendo altamente resistente à degradação microbiana, comparativamente a outros grupos alquílicos (Amir et al., 2004). O δ em torno de 72 ppm é formado por carboidratos ou álcoois alifáticos (Chefetz et al., 1998) e os δ em 103, 105 e 106 ppm são atribuídos ao C (anomérico) ligado a duas moléculas de oxigênio de polissacarídeos (Ussir and Johnson, 2003; Roscoe et al., 2004). Já na região dos compostos aromáticos (106-165 ppm) observam-se δ mais intensos em CS: 114, 130 e 151 ppm, UR: 117, 134 e 154 ppm, SA: 116, 133 e 153 ppm, SM: 113, 130 e 150 ppm, FN: 114, 132 e 152 ppm, TF: 116, 133 e 153 ppm, M+G: 117, 133 e 153 ppm e M-G: 117, 133 e 153 ppm. Os δ de 113 a 117 ppm estão relacionados com a protonação do C aromático e ao H aril, e o δ em 130 ppm ao C aromático sem substituir ou substituindo o C-alkil (Malcolm, 1989), podendo ser também atribuído a unidades aromáticas presentes na lignina (Hatcher, 1987; Baldock e Preston, 1995). O δ em torno de 152 ppm pode ser devido ao carbono aromático substituído por oxigênio e nitrogênio e também a éter, fenol e aminas aromáticas (Malcolm, 1989). O δ em torno de 172 ppm observados em todos os tratamentos se deve a presença de carbono carboxílico na estrutura dos AH (Malcolm 1989). Além destes, verifica-se também, na região da carbonila (C-aldeído + C-cetona), δ em CS: 205, 225 ppm, UR e SA: 207, 227 ppm, SM: 203, 224 ppm, FN: 205, 227 ppm, TF, M+G e M-G: 207, 228 ppm.

Nos espectro dos AF os sinais na região dos grupos carboxílicos (156-186 ppm) sobressaíram-se, indicando elevado grau de oxidação das amostras. Dentre os δ obtidos na região de cadeia de estrutura alifática (0-106 ppm), os mais intensos foram: no tratamento CS: 23, 56 e 72 ppm, no UR: 19, 56 e 72 ppm, no SA: 22, 55 e 72 ppm, no SM: 18, 54 e 70 ppm, no FN: 23, 55 e 73 ppm, no TF: 22, 55 e 71 ppm, M+G: 19, 54 e 71 ppm e M-G: 24, 55 e 73 ppm. Os δ de 0 a 50 ppm representam o C alifático

saturado sem substituição, cujos δ em 18 a 23 ppm ocorrem, provavelmente, devido à presença do carbono alifático do metileno na cadeia alquílica (Schnitzer e Preston, 1983; Malcolm, 1989), enquanto o δ em torno de 55 ppm está relacionado com ésteres alifáticos, grupos metoxila e etoxila (Malcolm 1989), normalmente associado à lignina (Hatcher, 1987). O δ em torno de 72 ppm é atribuído ao C em CH(OH) e anel de polissacarídeos, além de éter ligado a C alifático (Malcolm, 1989). Na região do C aromáticos (106-165 ppm) observam-se δ mais intensos em CS: 126, 147 e 152 ppm, UR: 117, 127 e 148 ppm, SA: 115, 127 e 146 ppm, SM: 114, 126, e 146 ppm, FN: 114, 129, 147 ppm, TF: 116, 126, 146 e 151 ppm, M+G: 115, 126 e 146 ppm e M-G: 116, 128 e 147 ppm. Os δ de 113 a 117 ppm estão relacionados com a protonação do carbono aromático e ao H aril e o δ em torno de 126 ppm ao C aromático sem substituir e substituindo o alquil (Malcolm, 1989), podendo ser também atribuído a unidades aromáticas presentes na lignina (Hatcher, 1987; Baldock e Preston, 1995). O δ em torno de 147 ppm pode ser atribuído ao C aromático substituído por O e N, como também a éter, fenol e aminas aromáticas (Malcolm, 1989). O δ em torno de 174 ppm, observados em todos os tratamentos, se deve a presença de carbono carboxílico na estrutura dos AF (Malcolm 1989). Além destes, verifica-se também δ na região da C carbonila (aldeído + cetona) em CS: 227 ppm, UR: 202 e 228 ppm, SA: 221 e 235 ppm, SM: 200 e 227 ppm, FN: 228 ppm, TF: 227 ppm, M+G: 226 ppm e M-G: 228 ppm. Os principais δ apresentados nos espectros de AH e AF (Figuras 32 e 33) foram também observados em SH de compostos orgânicos analisados por Wershaw et al. (1996), Amir et al. (2004) e Zbytniewski e Buszewski (2005).



Figura 32. Ressonância magnética nuclear do ^{13}C em amostras sólidas de ácidos húmicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

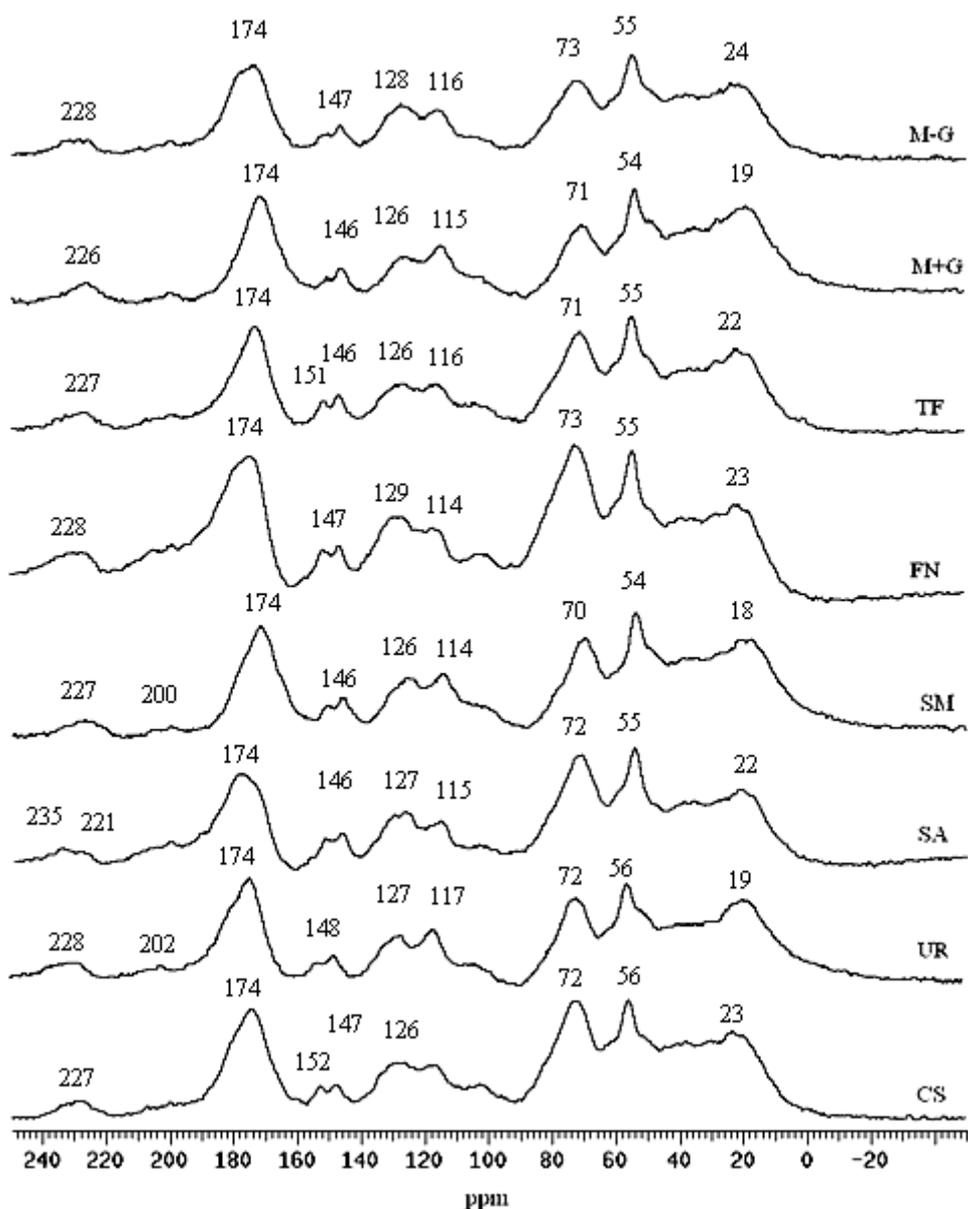


Figura 33. Ressonância magnética nuclear do ¹³C em amostras sólidas de ácidos fúlvicos extraídos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

A análise semi-quantitativa permite expressar melhor o efeito dos tratamentos sobre as alterações na qualidade das SH. Comparando-se as integrais das áreas relativas ao C alifático (0-110 ppm), C aromático (110-140 ppm), C fenólico (140-160 ppm), C carboxílico (160-190 ppm) e C carbonílico de aldeído/cetona (190-240), notou-se maior proporção de C alifático em relação aos demais grupos carbonatados

(Figura 34). Também se verificou que os grupamentos aromáticos e fenólicos foram mais abundantes, enquanto que os grupamentos carboxílicos apresentaram-se menores proporções nos AH comparativamente aos AF. O caráter alifático das SH é remanescente do processo de compostagem devido, principalmente, a importante contribuição do grupo metoxil, com ressonância em 55 ppm, provenientes da lignina (Amir et al., 2004) que é característico de AH jovens (Raminni et al., 1994; Zbytniewski e Buszewski, 2005) e também ao grupo metileno, com ressonância em 30 ppm, que está associado à cutina, suberina e ácidos graxos, e representam a porção mais recalcitrante do C-alquil (Hatcher et al., 1983). Nos AH, o enriquecimento mineral favoreceu a mineralização do C alquílico, denotado pela redução da sua abundância relativa nos tratamentos UR, SA, SM e FN em relação ao CS, havendo decomposição preferencial de outras frações (Baldock e Preston, 1995; Gressel et al., 1996; Dai et al., 2001) como os carboidratos, e preservação seletiva do C alquil; os AH do tratamento M-G se destacaram em relação àqueles do M+G, apresentado 33 % a mais de C-alquil, reforçando assim a hipótese de que o enriquecimento mineral pode promover modificações na lignina que resultam na formação de estruturas aromáticas nos AH e AF (Canellas et al., 2002), sendo constatada correlação negativa entre o carbono aromático e o C alquil ($r = -0,91^{**}$) destas frações. Diferentemente dos outros tratamentos, a aromaticidade do AH do tratamento FN foi similar àquela do CS (Figura 34A). Isto indica que a natureza do mineral a ser utilizado no enriquecimento dos compostos tem implicações sobre a formação de estruturas aromáticas nos AH. Entretanto, Hafidi et al. (2005) observaram elevação da aromaticidade de resíduos de oliva com pH neutralizado com fosfato natural.

Os AF, por sua vez, apresentaram grande variação na qualidade dos compostos carbonados (Figura 34B). O tratamento FN, em alguns aspectos, se sobressaiu em relação aos demais, apresentando 8 % a menos de C alquílico e 24 e 7 % a mais de C carboxílico e C aromático, respectivamente, em relação ao tratamento CS; os grupamentos C carbonílico de aldeído/cetona do tratamento FN também apresentaram-se mais elevados. O grau de aromaticidade dos AF dos tratamentos enriquecidos com pós de rochas, o SM e o FN, foram os que apresentaram maior aromaticidade, sendo em média 7,5 % superiores, comparativamente ao CS e em 54 % em relação ao SA, que apresentou a menor aromaticidade.

Considerando-se os grupos funcionais fenólicos e carboxílicos dos AH, principais grupos oxigenados, e os grupos fenólicos, carboxílicos e carbonílicos dos AF (Figura 35), obteve-se, com base na análise quantitativa de C dos AH e AF de cada composto, uma estimativa da participação relativa de grupos funcionais oxigenados (equação 6). Estes grupos funcionais desempenham papel importante na reatividade das SH (Jerzykiewicz et al., 1999; Lead et al., 1999). O enriquecimento mineral possibilitou formação de maiores proporções de grupos funcionais oxigenados nos compostos SM e TF que apresentaram 44 e 28 % a mais de grupos oxigenados do que o tratamento CS, respectivamente. No caso do enriquecimento mineral com pó de gnaiss (M+G) ocorreu também elevação de 9,15 % dos grupamentos oxigenados em relação àqueles do tratamento M-G. Isso sugere que a natureza do material utilizado na formulação do composto, o enriquecimento mineral adotado e a combinação entre ambos afetam a formação de grupos funcionais oxigenados. Esta determinação apresentou-se altamente correlacionada com a CTC dos compostos ($r= 0,91^{**}$). Os grupos funcionais oxigenados dos AH e AF dos compostos apresentaram também correlação com a relação atômica O:C ($r= 0,92^{**}$).

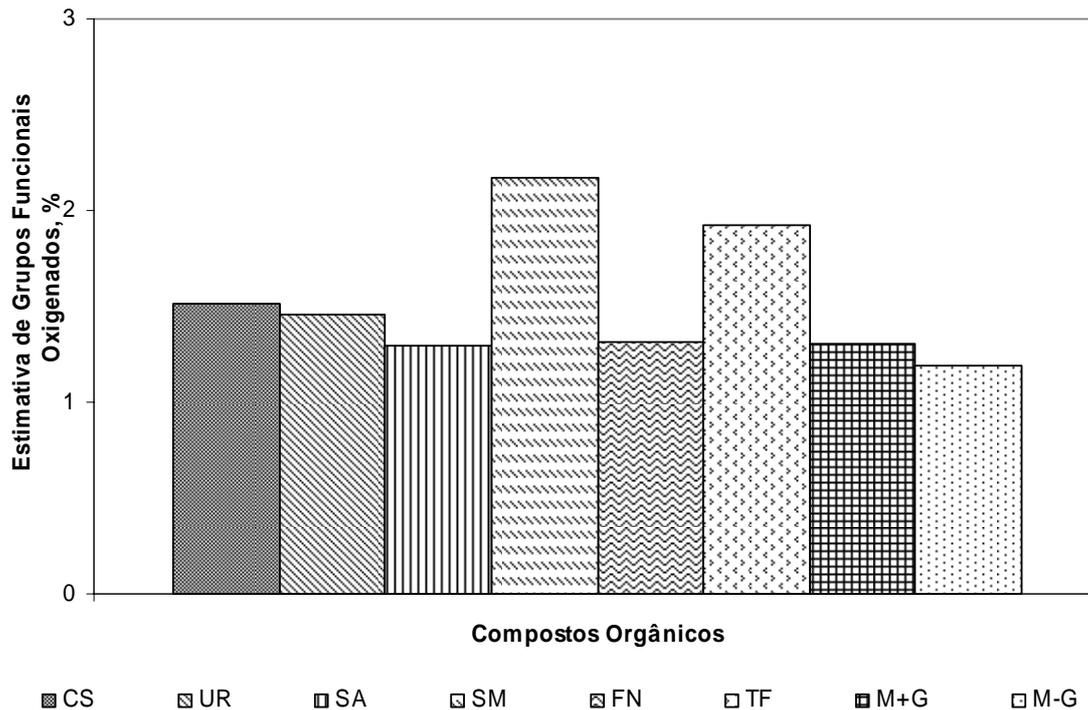


Figura 35. Estimativa de grupos funcionais oxigenados calculados com base nos dados obtidos por meio da RMN do ^{13}C e da análise quantitativa dos AH e AF de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.7. Coeficiente de difusão molecular

O coeficiente de difusão molecular (CDM) refletiu a influência do enriquecimento mineral sobre a estrutura dos AH e AF (Figura 36). Em geral, os AF apresentaram maior CDM do que os AH, corroborando com os resultados de Moris et al. (1999) e Lead et al. (2000), pelo fato de esse coeficiente ser tanto maior quanto menor as partículas húmicas (Politzer et al., 1996), demonstrando que os AF são de menor tamanho. Apenas o tratamento CS apresentou comportamento contrário.

Os tratamentos M+G e M-G apresentaram AF com maior CDM, enquanto os enriquecidos com pós de rocha (SM e FN) foram os que apresentaram AH com maior CDM. Já os AH dos tratamentos CS, UR e SA apresentaram menores valores de CDM. O enriquecimento mineral de compostos orgânicos possibilitou formação de AF de menor tamanho molecular nos tratamentos UR, SA, SM, FN comparativamente ao tratamento CS. Verificou-se ainda que as diferenças entre os CDM dos AH e AF variaram conforme o tratamento, sendo os tratamentos M+G > M-G

> SA > UR > TF > SM > FN. Os dois últimos tratamentos apresentaram pequenas diferenças entre os AH e AF, quanto ao seu CDM.

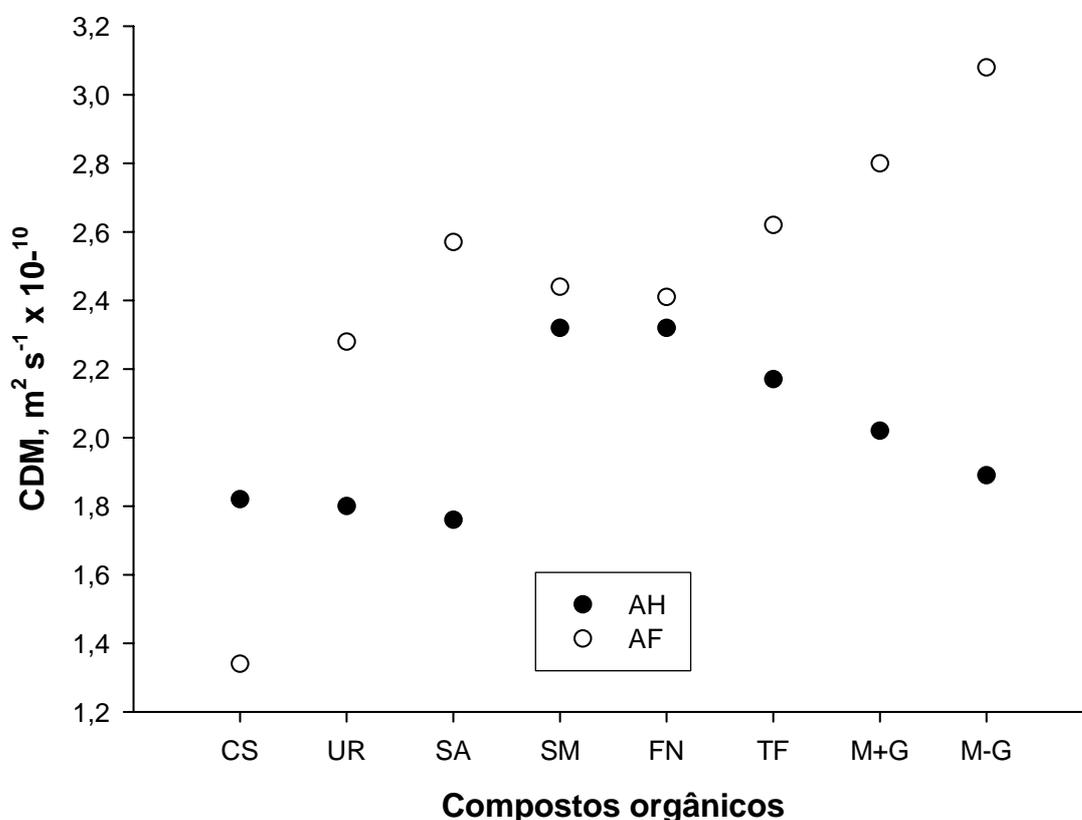


Figura 36. Coeficiente de difusão molecular (CDM) de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. CS: composto simples; UR: CS + NPK, sendo N: uréia; SA: CS + NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS + pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS + fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

3.8. Correlação entre as características das substâncias húmicas

A matriz de correlação entre os valores calculados a partir da composição elementar das substâncias húmicas, análise térmica e índices obtidos a partir do espectro do UV-visível e RMN do ^{13}C são apresentados no Quadro 13. A correlação negativa entre o ITG e a relação atômica H:C indica que quanto mais aromática a substância húmica maior será sua resistência à decomposição térmica, sendo que ambos os índices permitem inferir sobre a aromaticidade das SH. Verificou-se também, correlação entre a aromaticidade calculada pela RMN do ^{13}C e o ITG, corroborando com observações de Novotny et al. (2004), além de correlações com H:C e $E_2:E_4$. Vale ressaltar que a aromaticidade calculada pelo RMN é uma medida direta e

quantitativa do conteúdo dessas estruturas, enquanto que as demais técnicas apresentam apenas uma proporcionalidade. Observou-se ainda correlação positiva entre o índice de oxidação (ω) e o ITG e correlação negativa entre estes e as relações atômicas H:C e O:C, denotando que, em geral, o aumento do grau de oxidação das SH contribui para a estabilidade das mesmas. O parâmetro Z apresentou correlação negativa com o ITG e ω , confirmando que as cadeias alifáticas são mais oxidadas e decompostas a baixa temperatura do que as aromáticas. Houve também correlação positiva do parâmetro Z com o O:C e H:C, indicando que as cadeias alifáticas apresentam maiores quantitativos de O e H que os núcleos aromáticos.

Quadro 13. Matriz de correlação entre propriedades dos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

	Arom.	ITG	C:N	H:C	O:C	ω	Z	E ₂ :E ₃	E ₄ :E ₆
Arom.	1,00								
ITG	0,77**	1,00							
C:N	-0,07 ^{ns}	-0,22 ^{ns}	1,00						
H:C	-0,73**	-0,92**	0,11 ^{ns}	1,00					
O:C	-0,75**	-0,96**	0,07 ^{ns}	0,97**	1,00				
ω	0,62**	0,94**	-0,26 ^{ns}	-0,85**	-0,88**	1,00			
Z	-0,77**	-0,95**	0,03 ^{ns}	0,92**	0,97**	-0,88**	1,00		
E ₂ :E ₃	-0,73**	-0,97**	0,24 ^{ns}	0,87**	0,93**	-0,94**	0,92**	1,00	
E ₄ :E ₆	-0,14 ^{ns}	-0,42*	0,30 ^{ns}	0,42*	0,46*	-0,42*	0,46*	0,47*	1,00

** p < 0,05; * p < 0,10; ns: não significativo; Arom: aromaticidade obtida em RMN do ¹³C; relações atômicas C:N, H:C e O:C; ω : índice de oxidação; Z: índice de alifa

- Os AF dos compostos com pós de rochas de SM e FN apresentaram maior aromaticidade e o composto SA menor, em relação aos outros tratamentos, enquanto que o pó de gnaise do composto M+G possibilitou redução da aromaticidade dos AF comparativamente ao M-G;
- Os tratamentos SM e TF possibilitaram formação de maiores quantitativos de grupos funcionais oxigenados;
- O composto SM apresenta características importantes que o tornam potencialmente capaz de contribuir efetivamente para melhoria da fertilidade de solos mais intemperizados pelo fato de apresentarem substância húmicas mais recalcitrantes e mais reativas.

5. Bibliografias

- AMIR, S., HAFIDI, M., MERLINA, G., HAMDI, H., REVEL, J. C. Elementar analysis, FTIR and ^{13}C -NMR of humic acids from sewage sludge composting. **Agronomie**, v. 24, p. 13-18, 2004.
- AMIR, S., HAFIDI, M., MERLINA, G., REVEL, J. C. Structural characterization of fulvic acids during composting of sewage sludge. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 5, p. 1693-1700, 2005.
- ANDRIULO, A. E., GALANTINI, J. A., PECORATI, C., TORIONI, E., *Matéria orgánica del suelo en la región pampeana. I. Un método de fraccionamiento por tamizado.* **Agrochimica**, v. 34, n. 5-6, 475-489, 1990.
- BADDI, G. A., HAFIDI, M., CEGARRA, J., ALBUQUERQUE, J. A., GONZÁLVIZ, J., GILARD, V., REVEL, J. C. Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FITIR and ^{13}C -NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 3, p. 285-290, 2004.
- BALDOCK, J. A., PRESTON, C. M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. In: MCFEE, W. W., KELLY, J. M. (Eds.), **Carbon Forms and Functions in Forest Soils**. SSSA, Madison, WI, pp. 89-117, 1995.
- BENITES, V. M., MENDONÇA, E. S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 2, p. 215-221, 1988.
- 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**, v. 127, n. 1-2, p. 104-113, 2005.
- BUURMAN, P., VAN LAGEN, B., PICCOLO, A. Increase in stability against thermal oxidation of soil humic substances as a result of self association. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 3, p. 367-381, 2002.
- CANELLAS, L. P., RUMJANEK, V. M. Espectroscopia na região do infravermelho, p. 143159. In: CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre química das substâncias húmicas**, 2005, 309 p.

- CANELLAS, L. P., VELLOSO, A. C. X., RUMJANEK, V. M., GURIDI, F., OLIVARES, F. L., SANTOS, G. de A., BRAZ-FILHO, R. Distribution of the humified fractions and characteristics of the humic acids of an ultisol under cultivation of eucalyptus and sugar cane. **Terra**, v. 20, n. 4, p. 371-381, 2002.
- CEGARA, J. L., HERNANDEZ, M. T., LAX, A., COSTA, F. Adición de residuos vegetales a suelos calizos: 2. Influencia sobre la capacidad de cambio cationico. **Anales de Edafología y Agrobiología**, v. 42, n. 3-4, p. 235-244, 1983.
- CERETTA, C. A., BAYER, C., DICK, D. P., MARTIN-NETO, L., COLNAGO, L. A. Métodos espectroscópicos, p. 293-336. In: SANTOS, G. A., CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo**, 491 p., 1999.
- CHEFETZ, B., ADANI, F., GENEVINI, P., TAMBONE, F., HADAR, Y., CHEN, Y. Humic-acids transformation during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, n. 4, p. 794-800, 1998.
- CHEN, Y., SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, 352-358, 1977.
- COLTHUP, N. B., DALY, L. H., WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. New York, Academic, 1964. 511 p.
- CONTE, P., PICCOLO, A., VAN LAGEN, B., BUURMAN, P., JAGER, P. A. Qualitative aspects of solid-state ¹³C-NMR spectra of humic substances from soils of volcanic systems. **Geoderma**, v. 80, n. 3-4, p. 327-338, 1997.
- DAI, K. H., JONSON, C. E., DRISCOLL, C. T. Organic matter chemistry in clear-cut and unmanaged hardwood forest ecosystems. **Biogeochemistry**, v. 54, n. 1, p. 51-83, 2001.
- DELL'ABATE, M. T., BENEDETTI, A., TRINCHERA, A., DAZZI, C. Humic substances along the profile of two typic haploxerert. **Geoderma**, v. 107, n. 3-4, p. 281-296, 2002.
- DIAZ-BURGOS, M. A., POLO, A., CALCIANI, M., MASCIANDARO, G., CECCANTI B. Use of pyrolysis-gas chromatography to evaluate sludge humification. In: SENESI, N., MIANO, T. M. (Eds.). **Humic Substances in the Global Environmental and Implication on Human Health**. Amsterdam, Elsevier, 1994, p. 1285-1289.
- DZIADOWIEC, H., GONET, S., PLICHTA, W. Properties of humic acids of Arctic tundra soil in Spitsbergen. **Polich Polar Research**, v. 15, n. 1-2, p. 71-78, 1994.
- ESTEVEZ, V. I., DUARTE, A. C. Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. **Marine Chemistry**, v. 63, n. 3-4, p. 225-233, 1999.
- FASSSBENDER, H. W. **Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina**. Turrialba: Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, 1975. 398 p.
- FLAIG, W., BEUTELSPACHER, H., RIETZ, E. Chemical composition and physical properties of humic substances. In: GIESEKING, J. E. (Ed.), **Soil Components**, v. 1. Springer-Verlag, Berlin, p.119-126, 1975.
- FRANCISCO, O., MONTECCHIO, D., GIOACCHINI, P., CIAVATTA, C. Thermal analysis (TG-DTA) and isotopic characterization (¹³C – ¹⁵N) of humic acids from different origins. **Applied Geochemistry**, v. 20, n. 3, p. 537-544, 2005.

- FRUND, R.; GUGGENBERGER, G.; HAIDER, K., KNICKER, H., KOGL-KNABNER, I., LUDEMANN, H. D., LUSTER, J., ZECH, W., SPITELLER, M. Recent advances in the spectroscopic characterization of soil humic substance and their ecological relevance. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v.157, p. 175-186, 1994.
- FUNARBE. SAEG - **Sistema para análises estatísticas** - versão 5.0. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes. 1993. 80p.
- GARCIA, C. Phytotoxicity suppression in urban organic wastes. **Biocycle**, v. 31, n. 6, p. 62-63, 1990.
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. Changes in carbon fractions during composting and maturation of organic wastes. **Environmental Managements**, v. 15, n. 3, p. 433-439, 1991.
- GERASIMOWISZ, W. V., BYLER, D. M. Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids. **Soil Science**. v. 139, n. 3, p. 270-278, 1985.
- GHOSH, K., SCHNIZER, M. UV and visible absorption spectroscopic investigation in relation to macromolecular characteristic of humic substances, **European Journal of Soil Science**, v. 30, n. 4, p. 735-745, 1979.
- GONET, S.S., CIESLEWICZ, J. Differential thermal analysis of sedimentary humic acids in the light of their origin. **Environmental International**, v. 24, n. 5-6, p. 629-636, 1998.
- GRESSEL, N., McGRATH, A. E., McCOLL, J. G, POWERS, R. F. Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter. I: Suitability of methods. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, p. 1715-1723, 1996.
- HAFIDI, M., AMIR, S., REVEL, J. C. Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2615-2622, 2005.
- HARADA, Y., INOKO, A. Relationship between cation-exchange capacity and degree of maturity of city refuse composts. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 26, p. 353-362, 1980.
- HATCHER, P. G. Chemical structural studies of natural lignin by bipolar dephasing solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance. **Organic Geochemistry**, v. 11, n. 1, p. 33-39, 1987.
- HATCHER, P. G., BORTIATYNSKI, J. M., KNICKER, H. NMR techniques (C, H and N) in soil chemistry. Trans. In: WORLD CONFERENCE OF SOIL SCIENCE, 15. Acapulco, Mexico, 1994. **Proceedings...Acapulco**, v. 3, p. 85-94, 1994.
- HATCHER, P. G., SPIKER, E. C., SZEVERENYI, N. M., MACIEL, G. E. Selective preservation of petroleum-forming aquatic kerogen. **Nature**, v. 305, n. 5934, p. 498-501, 1983.
- 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**, v. 97, n. 15, p. 1834-1842, 2006.
- IGLESIAS-JIMENEZ, E., PÉREZ-GARCÍA, V. Determination of maturity indices for city refuse composts. **Agriculture, Ecosystems and Environmental**, v. 38, n. 4, p. 331-343, 1992.

- INBAR., Y, CHEN, Y., HADAR, Y. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v. 53, p. 1695-1701, 1989.
- IOSELIS, P., RUBINSZTAIN, Y., IKAN, R., AIZENSHTAI, Z., FRENKEL, M. Thermal characterization of natural and synthetic humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 8, n. 1, p. 95-101, 1985.
- JERZYKIEWICZ, M., DROZD, J., JEZIERSKI, A. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. **Chemosphere**, v. 39, n. 2, p. 253-268, 1999.
- KHODJA, A. A., TRUBETSKAYA, O., TRUBETSKOJ, O., CAVANI, L., CIAVATTA, C., GUYOT, G., RICHARD, C. Humic-like substances extracted from composts can promote the photodegradation of Irgarol 1051 in solar light. **Chemosphere**, v. 62, n. 6, p. 1021-1027, 2006.
- KIEL, J. K. **Fertilizantes Orgânicos**. Piracicaba: Ceres, 1985. 492 p.
- KODAMA, H. **Infrared spectra of minerals, reference; guide to identification and characterization of minerals for the study of soils**. Ministry of Supply and Services Canada, Ottawa, Canada, 1985.
- KÖGEL-KNABNER, I. ¹³C e

- LOH, W. A técnica de dispersão de Taylor para estudos de difusão em líquidos e suas aplicações. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 541-545, 1997.
- MALCOLM, R. L. Application of solid-state ¹³C NMR spectroscopy to geochemical studies of humic substances. In: HAYER, M. H. B., McCARTHY, P., MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. **Humic Substances II: In search of structure**. John Wiley & Sons, New York, p. 339-372, 1989.
- MARTIN-NETO, L., ANDRIULO, A. E., TRAGHETTA, D. G. Effects of cultivation on ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol. **Soil Science**, v. 157, n. 6, p. 365-372, 1994.
- MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Melich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409-1416, 1984.
- MELO, W. J., MARQUES, MO. O., SILVA, F. C., BOARETO, A. E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais (CD). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26, Rio de Janeiro, 1997. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa, SBCS, 1997. CD ROM.
- MICROCAL ORIGIN, **Scientific and technical graphics for windows**. Version 3.5, Northampton: Microcal Software, 1994.
- MORRIS, K. F., CUTAK, B. J., DIXON, A. M., LARIVE, C. K. Analysis of diffusion coefficient distributions in humic and fulvic acids by means of diffusion ordered NMR spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 71, n. 23, p. 5315-5321, 1999.
- NOVOTNY, E. H., MANTOVANI, E. C., BONAGAMBA, T. J., AZEVEDO, E. R., CRUZ, J. C., BENITES, V. M. **Aplicação de novas técnicas de ressonância magnética nuclear no estado sólido com metodologia para o estudo da matéria orgânica ambiental, quantificação de estruturas aromáticas condensadas**. Embrapa: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2004, 22 p.
- OLIVEIRA, F. C. **Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. 2000. 247 p. (Tese de Doutorado).
- OSLOV, R. **Ácidos húmicos de solos** (em Russo). Moscow: Mir, 1974, p. 47-57.
- PEREZ, B. H., LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., SILVA, I. R., ROIG, A., SANTOS, E. R. D. Influência da natureza dos materiais utilizados e do enriquecimento mineral sobre a CTC de compostos orgânicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30. Recife, 2005: **Resumo ...** Recife: SBCS, UFRPE, 2005, CD ROM.
- PEURAVUORI, J., PAASO, N., PIHLAJA, K., Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 325, n. 2, p. 181-193, 1999.
- PICCOLO, A., SPACCINI, R., HABERHAUER, G., GERZABEK, M. H., Increased sequestration of organic carbon by hydrophobic protection. **Naturwissenschaften**, v. 86, n. 10, p. 496-499, 1999.
- PICCOLO, A., STEVENSON, F. J. Infrared evidence of thermal decarboxylation in potassium salts of humic substances. In: Senesi, N., Miano, T. M. (Eds.), **Humic**

- Substances in the Global Environmental and Implications on Human Health.**
Elsevier, Amsterdam, p. 329-334, 1994.
- POLITZER, P., MURRAY, J. S., FLODMARK, P. Relationship between measured diffusion coefficients and calculated molecular surface properties. **Journal Physical Chemistry**, v. 100, n. 13, p. 5538-5540, 1996.
- PRESTON, C. M. Application of NMR to soil organic matter analysis: history and prospect. **Soil Science**, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.
- RAMINNI, A., AMALFITANO, C., PIGNALOSE, V. Lignin contents in relation to humification of farmyard manure, wheat straw and green horse bean. In: **Humic Substances in the Global Environmental and Implications on Human Health.** Elsevier, Amsterdam, 1994. p. 493-509.
- ROIG, A., LAX, A., CEGARRA,

- on a Spodosol by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Science**, v. 158, n.3, p. 189-203, 1994.
- SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soil amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, p. 260-264, 1982.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions**. John Wiley, New York. 443 p., 1994.
- STOUT, J. D.; GOH, K. M.; RAFTER, T. A. Chemistry and turnover of naturally occurring resistant organic compounds in soil. In: **Soil Biochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1985.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L. (Ed.). **Methods of Soil Analysis**, v. 164. SSSA, Madison, 790 p., 1996.
- THENG, B. K. G., TATE, K. R., SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii, Cap.1, 5-32, 1989.
- USSIRI, D. A. N., JOHNSON, C. E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods. **Geoderma**, v. 111, n. 1-2, p. 123-149, 2003.
- UYGUNER, C. S., BEKBOLET, M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3-4, p. 267-274, 2005
- VEEMAN, W. S. Nuclear magnetic resonance, a simple introduction to the principles and applications. **Geoderma**, v. 80, n. 3-4, p. 225-242, 1997.
- WERSHAW, R. L., LEENHEER, J. A., KENNEDY, K. R., NOYES, T. I. Use of ¹³C NMR and FTIR for elucidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting I. Early stage leaf degradation. **Soil Science**, v. 161, n. 10, p. 667-679, 1996.
- YEOMANS, J. C., BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.
- ZBYTNIIEWSKI, R., BUSZEWSKI, B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage compost. Part. 1: chemical and spectroscopic properties. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 4, p. 471-478, 2005.
- ZUCCONI, F., FORTE, M., MONACO, A., De BERTOLDI, M. Biological evaluation of compost maturity. **BioCycle**, v. 22, p. 27-29, 1981.

CAPÍTULO 3

RESUMO

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2006.
Lixiviação de carbono, nitrato e fósforo em solo submetido à aplicação de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais. Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Orientadores: Ivo Ribeiro da Silva e Luis Henrique Mendes da Silva.

O uso agrícola de composto orgânico com enriquecimento mineral pode intensificar a perda de nutrientes via lixiviação, causando contaminação de aquíferos. É importante conhecer o potencial de perda de nutrientes para assim poder manejar a adubação orgânica de modo a evitar impactos ambientais indesejáveis. Para analisar o potencial de lixiviação de carbono orgânico dissolvido, nitrato e fósforo em solo submetido à aplicação de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais foram obtidos 8 compostos orgânicos a partir da mistura dos seguintes materiais: bagaço de cana-de-açúcar (BC), cinzas de bagaço de cana (CBC), esterco de galinha poedeira (EGP), torta de filtro (TF) e farelo de mamona (FM), obtendo-se: a) BC + CBC + EGP (CS); b) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: uréia (UR); c) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: sulfato de amônio (SA); d) BC + CBC + EGP + pó de rocha de serpentinito e micaxisto (SM); e) BC + CBC + EGP + pó de fosfato natural (FN); f) BC + TF (TF); g) BC + FM + pó de rocha gnáissica (M+G); e h) BC + FM (M-G). Estes compostos foram aplicados em solo Calcissol Pétrico, acondicionados em colunas de lixiviação e incubados por 7 dias, seguindo-se da aplicação semanal de 5 lâminas de água aos 0, 7, 14, 21 e 28 dias. O material lixiviado foi recolhido e reservado para análises de C, NO_3^- e P total, P orgânico e P mineral. As perdas de C e NO_3^- por lixiviação foram mais intensas após a aplicação da primeira lâmina de água; os compostos M+G e M-G apresentaram maiores perdas acumuladas de C e NO_3^- e menores de P; o P orgânico foi à forma preferencialmente lixiviada de P; o enriquecimento mineral dos tratamentos a base de BC + CBC + EGP, possibilitou menores perdas de C e aumento das perdas de NO_3^- ; e os enriquecimentos com pós de rocha dos tratamentos SM, FN e M+G contribuíram para redução das perdas de P por lixiviação.

ABSTRACT

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, August of 2006.
Leaching of carbon, nitrate and phosphorus in soil submitted to application of composts obtained with different materials and mineral enrichments. Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Advisers: Ivo Ribeiro da Silva and Luis Henrique Mendes da Silva.

The agricultural use of composts with mineral enrichment can intensify the loss of nutrient through leaching, causing contamination of water-bodies. It is important to know the potential for loss of nutrients in order thus to be able to properly manage the organic fertilization to prevent undesirable environmental impacts. To analyze the dissolved organic carbon, nitrate and phosphorus leaching potential, a soil was submitted to application of composts formulated with different materials and mineral enrichments. The eight composts were obtained by the mixture of following wastes: sugar cane bagasse (SCB), ashes of sugar cane bagasse (ASCB), poultry manure (PM), filter cake (FC) and castor oil plant cake (*Ricinus communis*, L.) (MR). The treatments were prepared by mixing the wastes in the following combinations: a) SC: SCB + ASCB + PM; b) UR: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: urea; c) AS: SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: ammonium sulphate; d) SM: SCB + ASCB + PM + serpentinite and micaxist powdered rocks; e) PR: SCB + FC; f) FC: SCB + FC; g) M+G: SCB + MR + gneiss powdered rocks; and h) M-G: SCB + MR. These composts were applied in a Petric Calcissol, which was the aconditioned in leaching columns. After which was incubating for 7 days, five water applications simulating rain were performed at days 0, 7, 14, 21 and 28. The leached material was collected and reserved for analyses of C, NO_3^- and total P, inorganic and organic P. The losses of C and NO_3^- through leaching were more intense after the first application of the water; the composts M+G and M-G presented greater accumulated losses of C and NO_3^- and smaller of P; the organic P was the preferential form leached; the mineral enrichment of the composts with SCB + ASCB + PM contributed to lower losses of C and P, and greater losses of NO_3^- ; the compost enrichment SM, PR and M+G contribute to reduction of the losses of P through leaching.

Lixiviação de Carbono, Nitrato e Fósforo em Solo Submetido à Aplicação de Compostos Orgânicos Obtidos com Diferentes Materiais e Enriquecimentos Minerais.

1. Introdução

Os compostos orgânicos têm sido usados na agricultura como forma de aproveitamento racional dos resíduos provenientes da agricultura, pecuária ou agroindústrias, devido ao fato destes materiais possibilitarem melhorias nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, com reflexo sobre a produtividade das culturas (Borken et al., 2002; Garcia-Gil et al., 2000; Giusquiani et al., 1995; Guerreiro et al., 2000; Harrison et al., 1994). Além das atividades agrícolas, estes compostos vêm sendo utilizados inclusive na recuperação de áreas degradadas (Bulmer, 2000; Vangronsveld et al., 1996). Contudo, o manejo incorreto da adubação orgânica pode resultar em perdas importantes de N, P e C dentre outros elementos, aumentando a concentração destes em cursos de água (Borken et al., 2004). Isto pode decorrer tanto devido à dose quanto à natureza do adubo orgânico aplicado ao solo, influenciando na intensidade de solubilização desses elementos, os quais podem ser lixiviados contaminando aquíferos (Bugbee e Elliott, 1999).

A utilização de composto orgânico na agricultura tem sido uma forma eficiente de manutenção das reservas de frações orgânicas e inorgânicas de N (Sharma et al., 1992), muito embora o seu uso intensivo possa contribuir para o aumento no nível de NO_3^- nos mananciais por meio do processo de lixiviação. Em decorrência disso, as reservas de água podem tornar-se eutrofizadas, pondo em risco a saúde humana e de animais domésticos (McCarty e Bremner, 1992; Heatwaite et al., 1993). A adição de matéria orgânica ao solo é também uma forma de aumentar a disponibilidade de P às plantas (Andrade, 2000). O P, por ser um elemento de baixa mobilidade no solo, geralmente é levado aos cursos de água via escoamento superficial (Elliot et al, 2005). Contudo, as formas orgânicas e minerais deste elemento podem atingir o lençol freático via lixiviação (Bugbee e Elliott, 1998; Bugbee e Elliott, 1999; Djodjic et al., 2004), causando eutrofização de cursos d'água devido as perdas excessivas deste elemento (Novais e Smyth, 1999; Mc Dowel e Sharpley, 2001).

O C orgânico dissolvido (COD) é um constituinte comum do solo e da água superficial oriundo da própria decomposição da MO, sendo constituído principalmente por ácidos fúlvicos além de mono e polissacarídeos, polifenóis e

substâncias alifáticas de baixa massa molecular (Kuiters e Denneman, 1987; Vance e David, 1991). Este carbono está presente na água contida nos poros do solo, podendo exercer substancial influência sobre os processos iônicos, ciclo de nutrientes, dinâmica da comunidade microbiana e intemperismo mineral dos solos (Evans Jr. et al., 1988). Devido a sua influência na solubilidade de íons metálicos e mobilidade de cátions, apresenta efeito sobre a absorção e toxicidade de metais pelas plantas (Brummer et al., 1986; Denemann et al., 1991). Além disso, o C dissolvido na água de drenagem agrícola pode ser levado para os mananciais, podendo ocasionar formação dos trihalometanos (THM), substância carcinogênica que são formados a partir de reações químicas com elementos presentes nos produtos usados na cloração da água (Marawski e Kalenezuk, 2000).

Para se proceder a adubação orgânica de modo a contribuir com o aumento da produtividade das culturas e ao mesmo tempo evitar os riscos de poluição do solo e dos recursos hídricos, se faz necessário conhecer as características do solo e a composição do adubo orgânico a ser aplicado. Essas medidas favorecem a aplicação de doses compatíveis com a necessidade da planta e com a capacidade de o solo reter o referido material, evitando perdas e contaminação do ambiente.

O objetivo do presente trabalho foi verificar o efeito da aplicação de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais sobre a lixiviação de C, N e P, inferindo deste modo o potencial poluidor destes fertilizantes orgânicos.

2. Material e Métodos

Para avaliar o potencial poluidor dos compostos orgânicos, amostras de solo Calcisol Pétrico (FAO-WRB, 1998), do município de Jumilla, Província de Murcia, Espanha, foram coletadas à profundidade de 0 a 20 cm do solo, passadas em peneira de 2,0 mm (Quadro 14), para em seguida serem acondicionadas em tubos de PVC com diâmetro de 5 cm (Figura 37). Neste solo foi aplicada a dose de 26 Mg ha⁻¹ de oito compostos orgânicos distintos, cuja formulação e composição química destes compostos, encontram-se no Quadro 2 do Capítulo 1, pág. 17 e Quadro 7 do Capítulo 1, pág. 47, respectivamente. A caracterização química do solo após aplicação dos tratamentos encontra-se no Quadro 15.

Estes materiais ficaram incubados por um período de 7 dias, com umidade a 70 % da capacidade de campo. Após esse período, foram aplicadas cinco

lâminas de água aos 0, 7, 14, 21 e 28 dias correspondente a uma vez o volume de poros. O lixiviado foi recolhido e reservado para análises posteriores. O ensaio foi disposto em parcelas subdivididas no tempo sendo a parcela constituída dos 9 tratamentos (8 compostos + testemunha) e a sub-parcela dos 5 períodos de aplicação das lâminas de água. Os tratamentos foram distribuídos em delineamento experimental em blocos casualizado, com três repetições. O volume de poro (VP) foi calculado pela fórmula:

$$VP = \pi * r^2 * h * \left(1 - \frac{D_s}{D_p}\right)$$

em que, r é o raio do tubo de PVC; h é o comprimento do referido tubo; D_s é a densidade do solo; e D_p é a densidade das partículas.

Amostras de solo foram também recolhidas para análise de fertilidade de acordo com EMBRAPA (1979), no início e no final do ensaio.

As amostras do lixiviado foram recolhidas e submetidas à análise de pH e CE (Simard et al., 1988), e determinação dos teores de nitrato (Yang, et al., 1998). O teor de C foi determinado usando o equipamento Total Organic Carbon Analyzer – TOC-5050A. Foi também determinado o P total por colorimetria, após digestão nitroperclórica, e o P-reativo em amostras não digeridas, de acordo com Defelipo e Ribeiro (1981), obtendo-se o P-não reativo pela diferença entre ambas as determinações.

Quadro 14. Caracterização química e física de um solo Calcisol Pétrico, coletado a profundidade de 0 a 20 cm

Características	Valores
pH em água ^{1/}	8,12
P ^{2/} (mg dm ⁻³)	19,3
K ^{2/} (mg dm ⁻³)	142
Ca ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	5,44
Mg ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	0,83
Al ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	0,00
H + Al ^{4/} (cmol _c dm ⁻³)	0,0
SB ^{5/} (cmol _c dm ⁻³)	6,63
t ^{6/} (cmol _c dm ⁻³)	6,63
T ^{7/} (cmol _c dm ⁻³)	6,63
V ^{8/} %	100
m ^{9/} %	0,0
MO ^{10/} (g kg ⁻¹)	0,99
P-rem ^{11/} (mg L ⁻¹)	36,6
Classe Textural	Franco-Arenosa
Teor de Argila (dag kg ⁻¹)	13
Densidade do Solo (g cm ⁻³)	1,50
Densidade das Partículas (g cm ⁻³)	2,90

^{1/}Relação solo água 1:2,5; ^{2/}Extrator Mehlich 1; ^{3/}Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ^{4/}Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L⁻¹; ^{5/}Soma de bases; ^{6/}CTC efetiva; ^{7/}CTC a pH 7,0; ^{8/}Índice de saturação por bases; ^{9/}Índice de saturação por alumínio; ^{10/}Materia orgânica; ^{11/}Fósforo remanescente; AG: areia grossa; AF: areia fina.



Figura 37. Colunas de lixiviação para avaliação das perdas por lixiviação de carbono, nitrato e fósforo de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais.

Quadro 15. Análise química de solo após aplicação da dose equivalente a 26 Mg ha⁻¹ de diferentes compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Característica	CS	UR	SA	SM	FN	TF	M+G	M-G	Test
pH em água ^{1/}	8,30	8,41	8,15	8,16	8,49	8,50	8,18	8,26	8,12
P ^{2/} (mg dm ⁻³)	49,8	52,6	53,4	55,4	54,1	38,8	40,6	51,6	19,3
K ^{2/} (mg dm ⁻³)	218	220	191	200	181	133	177	200	142
Ca ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	6,31	5,65	6,99	5,92	5,85	7,10	6,04	7,26	5,44
Mg ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	1,06	1,11	1,08	1,07	1,00	0,96	1,11	1,11	0,83
Al ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H + Al ^{4/} (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SB ^{5/} (cmol _c dm ⁻³)	7,73	7,32	8,56	7,50	7,31	8,40	7,60	8,88	6,63
t ^{6/} (cmol _c dm ⁻³)	7,73	7,32	8,56	7,50	7,31	8,40	7,60	8,88	6,63
T ^{7/} (cmol _c dm ⁻³)	7,73	7,32	8,56	7,50	7,31	8,40	7,60	8,88	6,63
V ^{8/} %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
m ^{9/} %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MO ^{10/} (g kg ⁻¹)	13,6	12,3	13,6	12,3	13,6	16,0	16,0	16,0	9,9
P-rem ^{11/} (mg L ⁻¹)	38,2	38,0	39,1	39,3	40,0	38,5	39,7	40,3	36,6

^{1/}Relação solo água 1:2,5; ^{2/}Extrator Mehlich 1; ^{3/}Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ^{4/}Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L⁻¹; ^{5/}Soma de bases; ^{6/}CTC efetiva; ^{7/}CTC a pH 7,0; ^{8/}Índice de saturação por bases; ^{9/}Índice de saturação por alumínio; ^{10/}Materia orgânica; ^{11/}Fósforo remanescente. CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaise; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; test: testemunha.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, correlação linear simples (Correlação de Pearson) e contrastes ortogonais, utilizando-se o programa SAEG (Sistema de Análise Estatísticas e Genéticas), da Universidade Federal de Viçosa (FUNARBE, 1993).

3. Resultados e Discussão

3.1. pH

A aplicação semanal das lâminas de água resultou na obtenção de lixiviado com pH ligeiramente mais elevado nos tratamentos que receberam compostos orgânicos em relação à testemunha, que manteve pH 7,77 (Figura 38). Dentre os tratamentos, destacou-se o UR que apresentou tendência de maior intensidade de elevação do pH no lixiviado resultante da aplicação da última lâmina de água, sobressaindo-se dos demais tratamentos. Acredita-se que a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), presente neste composto, em condições de pH de solo básico, esteja mais susceptível à volatilização de N amoniacal (N-NH_3) do que o tratamento contendo sulfato de amônio, por exemplo. Segundo Costa (2001), ao entrar em contato com a urease presente no solo e nos resíduos vegetais, a uréia sofre hidrólise, produzindo carbonato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$, o qual causará a elevação do pH ocasionando também a emissão de gás de amônia (NH_3) para a atmosfera.

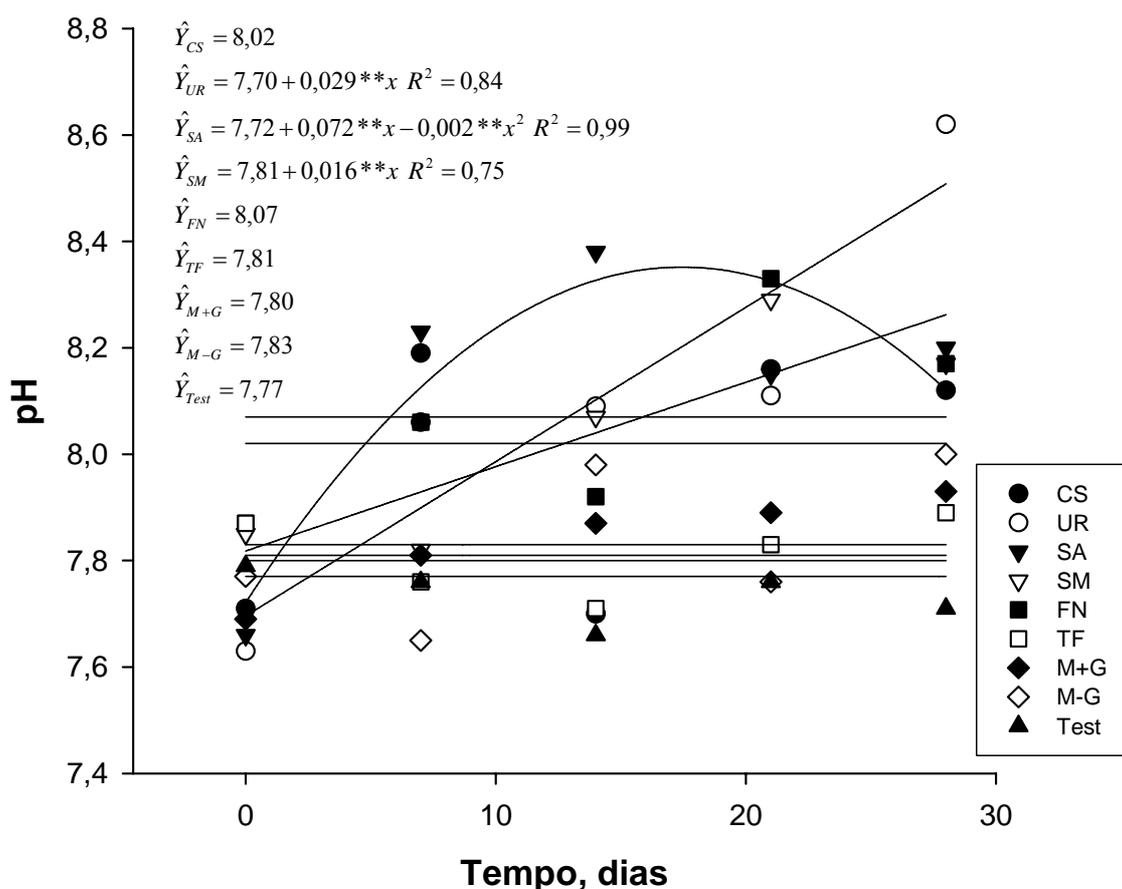
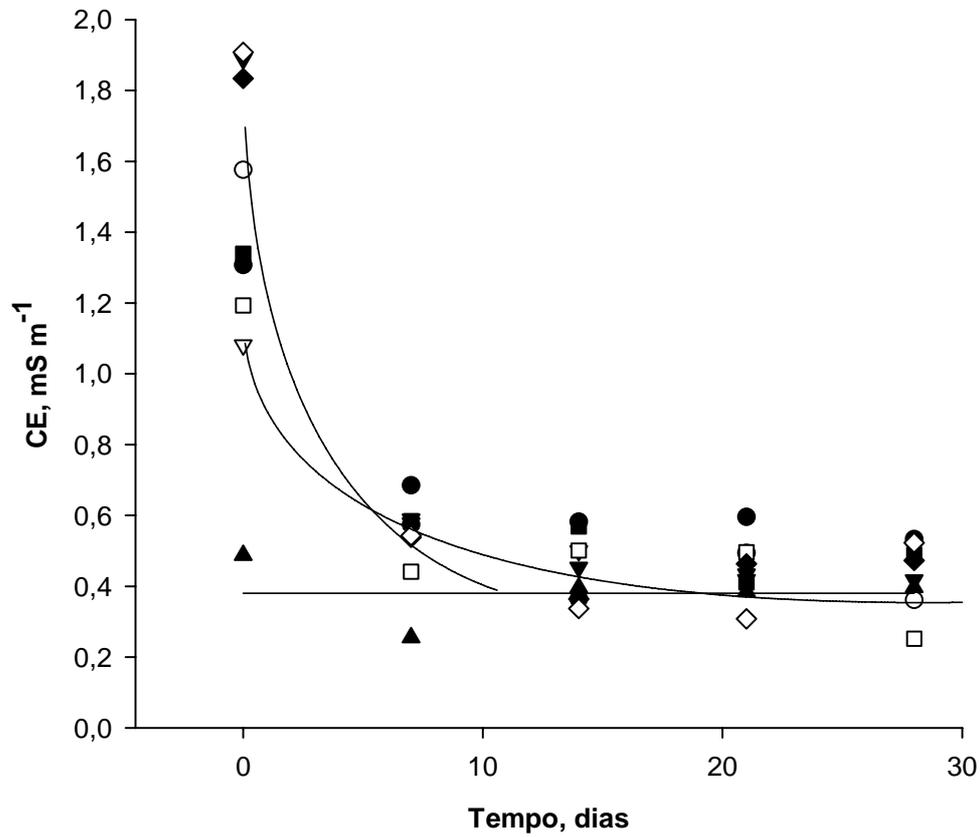


Figura 38. pH do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo. CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaiss; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; Test: testemunha.

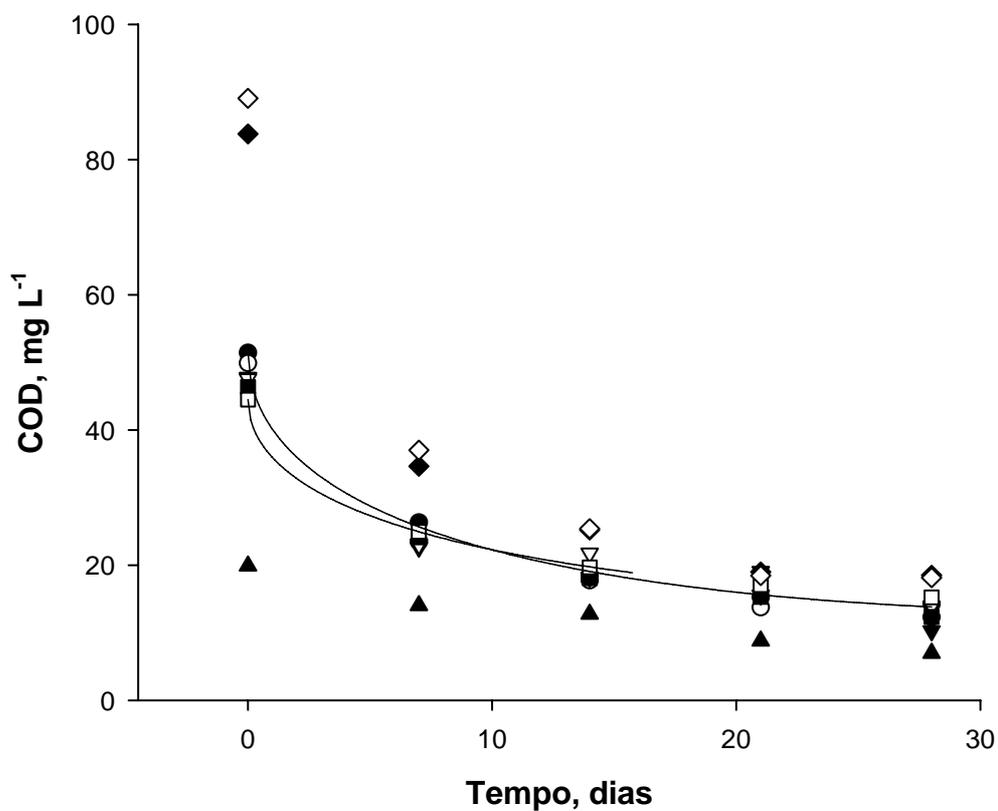
3.2. Condutividade elétrica

O lixiviado resultante da aplicação da primeira lâmina de água dos tratamentos contendo compostos orgânicos apresentou valores de CE mais elevados que os das lâminas seguintes (Figura 39). Muito provavelmente, íons solúveis presentes nos compostos orgânicos foram intensamente removidos nesta ocasião. Nas lâminas de água seguintes, a CE foi diminuindo assemelhando-se ao valor da testemunha, indicando que a remoção de íons presentes nos compostos orgânicos foi intensa no primeiro momento, reduzindo-se gradualmente com a mineralização dos compostos. Os tratamentos SM, FN e TF foram os que apresentaram menor CE no lixiviado resultante da aplicação da primeira lâmina. Os dois primeiros compostos foram enriquecidos com pós de rochas que apresentam baixa solubilidade e o último foi formulado com materiais de maior

pobreza química (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47). O aumento da CE está relacionado diretamente com a elevação das concentrações de nutrientes, tais como o nitrato (Recha et al., 2005; Sánchez-Monedero et al., 2001), sendo observada correlação positiva entre estes dois parâmetros ($r= 0,75^{**}$).



testemunha. Nos tratamentos M-G e M+G, as perdas foram maiores do que a dos tratamentos à base de BC + CBC + EGP. Como o COD é constituído por diversas frações orgânicas como AF, polissacarídeos, polifenóis e outras substâncias alifáticas de baixo peso molecular facilmente degradável (Kuiters e Denneman, 1987; Vance e David, 1991; Garcia et al., 1991), este parâmetro foi melhor correlacionado com o carbono orgânico total dos compostos ($r= 0,72^{**}$), do que com os AF ($r= 0,32^{ns}$). Embora, em compostos maduros, o COD presente esteja na forma de substâncias húmicas (Hsu e Lo, 1999).



com pó de gnaïsse do tratamento M+G que apresentou menor perda de carbono do que o tratamento M-G.

Quadro 16. Estimativas de contrastes ortogonais comparando teores de carbono orgânico dissolvido (COD) acumulados, provenientes da aplicação de 5 lâminas de água equivalente a uma vez o volume de poro, em solo fertilizado com 26 Mg ha⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Contrastes	COD
5Test - CS - UR - SA - SM- FN	-53,84**
3Test - TF - M+G - M-G	-57,59**
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN -5M+G -5M-G	-124,29**
CS + UR + SA + SM + FN -5TF	-2,12**
4CS - UR - SA - SM - FN	6,86**
UR - SA	1,98**
SM- FN	1,72*
M+G - M-G	-1,32**
TF - M-G	-12,67**

CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; Test: testemunha.

3.4. Nitrato

As perdas de nitrato por lixiviação foram mais intensas quando da aplicação da primeira lâmina de água para todos os tratamentos (Figura 41), corroborando com os resultados de Li et al. (1997). As maiores perdas acumuladas ao longo da aplicação das 5 lâminas de água foram as dos tratamentos M-G e M+G e as menores a dos tratamentos à base de BC + CBC + EGP. Os compostos orgânicos com maiores teores de N total apresentaram maiores perdas de nitrato, no primeiro momento, como foi o caso do M+G e M-G. O teor de nitrato a partir da aplicação da segunda lâmina de água foi se mantendo abaixo dos níveis da testemunha em todos os tratamentos. No entanto, as perdas de nitrato resultante da aplicação da última lâmina de água apresentaram correlação negativa com os teores de N total dos compostos ($r = -0,74^{**}$). É possível que no decorrer da mineralização dos compostos orgânicos no solo, tenha ocorrido nitrificação parcial. Solos com pH elevado e CTC baixa, tal como o do presente estudo, são favoráveis a presença de NH₃ livre, limitando a segunda etapa da

nitrificação devido à toxicidade do NH_3 para as bactérias nitrificadores (Moreira e Siqueira, 2002). Neste ambiente, pode ter ocorrido acúmulo de N-NO_2^- que deve ter reagido com constituintes orgânicos dos compostos como os AH e AF, sendo convertido em formas orgânicas. Isto pode ser enfatizado pela alta correlação negativa entre os teores de AH dos compostos e o nitrato lixiviado da última lâmina de água ($r = -0,83^{**}$) e pela correlação negativa do COD, que em grande parte é constituído por AF, com o nitrato dessa mesma amostragem ($r = -0,72^{**}$).

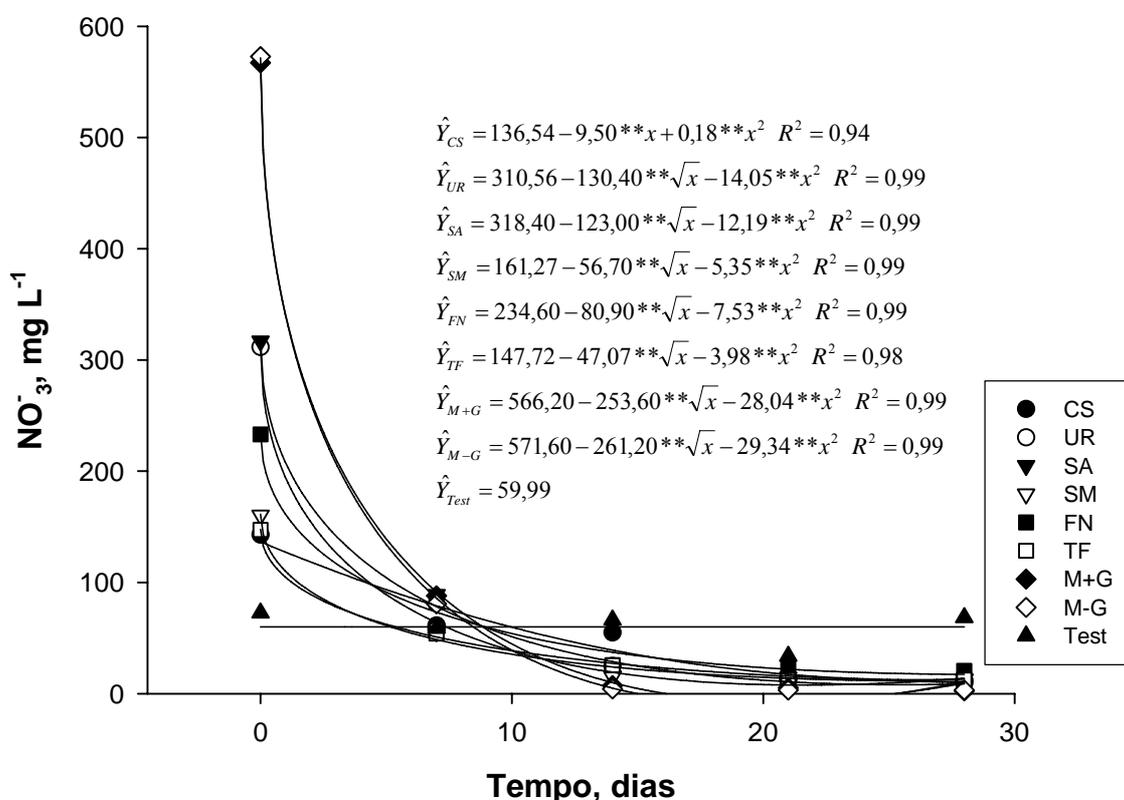


Figura 41. Teor de nitrato do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo. CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaíse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; Test: testemunha.

Para verificar a influência dos diferentes compostos orgânicos sobre as perdas de nitrato, foram estabelecidos contrastes ortogonais (Quadro 17). O enriquecimento mineral dos compostos contribuiu para o aumento das perdas de NO_3^- . A natureza do material utilizado na formulação dos compostos também influenciou na

intensidade da lixiviação de NO_3^- , onde os compostos com maiores teores de N, no caso os M+G e M-G (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47) apresentaram maiores perdas. Embora o composto TF apresente teor de N relativamente elevado, as perdas de NO_3^- foram consideravelmente reduzidas. Talvez o N presente neste composto esteja incorporado às frações húmicas e, portanto, menos sujeito à lixiviação.

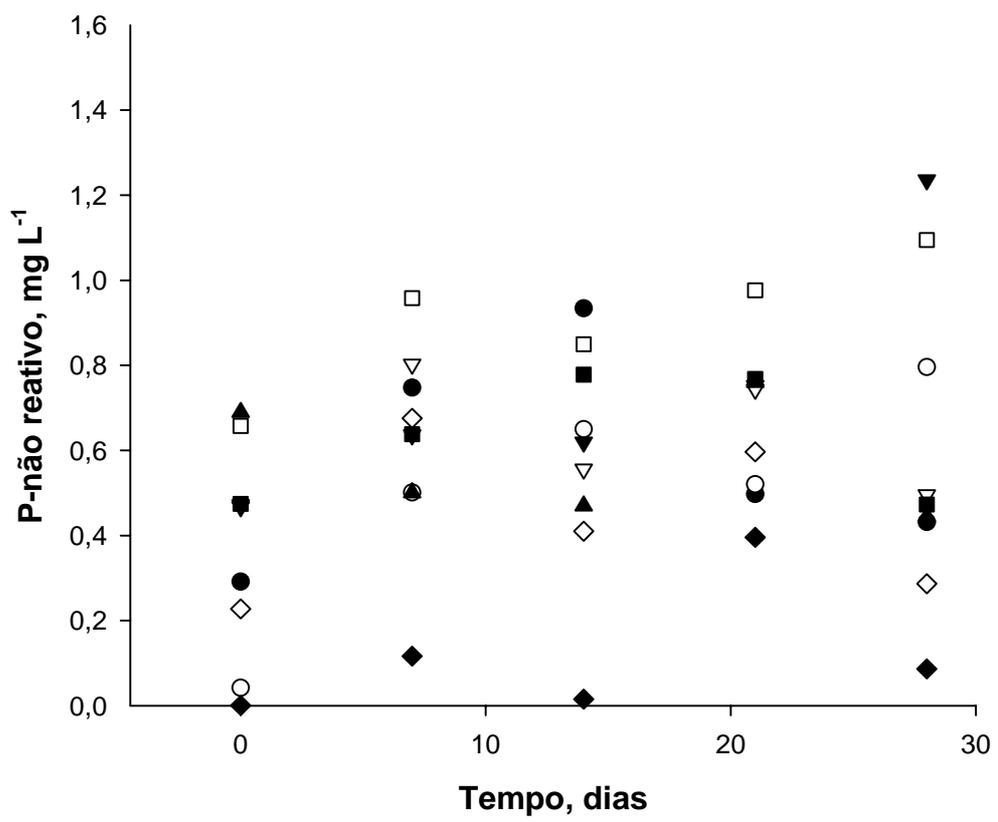
Quadro 17. Estimativas de contrastes ortogonais comparando teores de nitrato (NO_3^-) acumulados, provenientes da aplicação de 5 lâminas de água equivalente a uma vez o volume de poro, em solo fertilizado com 26 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Contrastes	NO_3^-
5Test - CS - UR - SA - SM - FN	-42,57**
3Test - TF - M+G - M-G	-138,26**
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN -5M+G -5M-G	-669,37**
CS + UR + SA + SM + FN -5TF	105,77**
4CS - UR - SA - SM - FN	-56,80**
UR - SA	1,16 ^{ns}
SM- FN	-18,47**
M+G - M-G	17,65**
TF - M-G	-79,27**

CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaïsse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; Test: testemunha.

3.5. P total, P-não reativo e P-reativo

As perdas de P total ao longo do tempo apresentaram tendência oscilante, não podendo ter seu comportamento descrito, na maioria dos tratamentos, por meio de modelos matemáticos pré-determinados (Figura 42). Apenas os tratamentos CS e UR se ajustaram aos modelos quadráticos e raiz quadrada, respectivamente. Os tratamentos SA e o TF apresentaram as maiores perdas de P total, enquanto que o M+G apresentou a menor, inclusive em relação à testemunha. Isso pode estar relacionado à qualidade das SH deste composto associado aos elevados teores de AH que podem ter contribuído com a adsorção do fosfato por meio dos grupamentos fenólicos e carboxílicos, diminuindo estas perdas. Observa-se que as perdas de P não são regidas pelo conteúdo de P aplicado ao solo (Djodjic et al., 1999). Os AH dos compostos, por



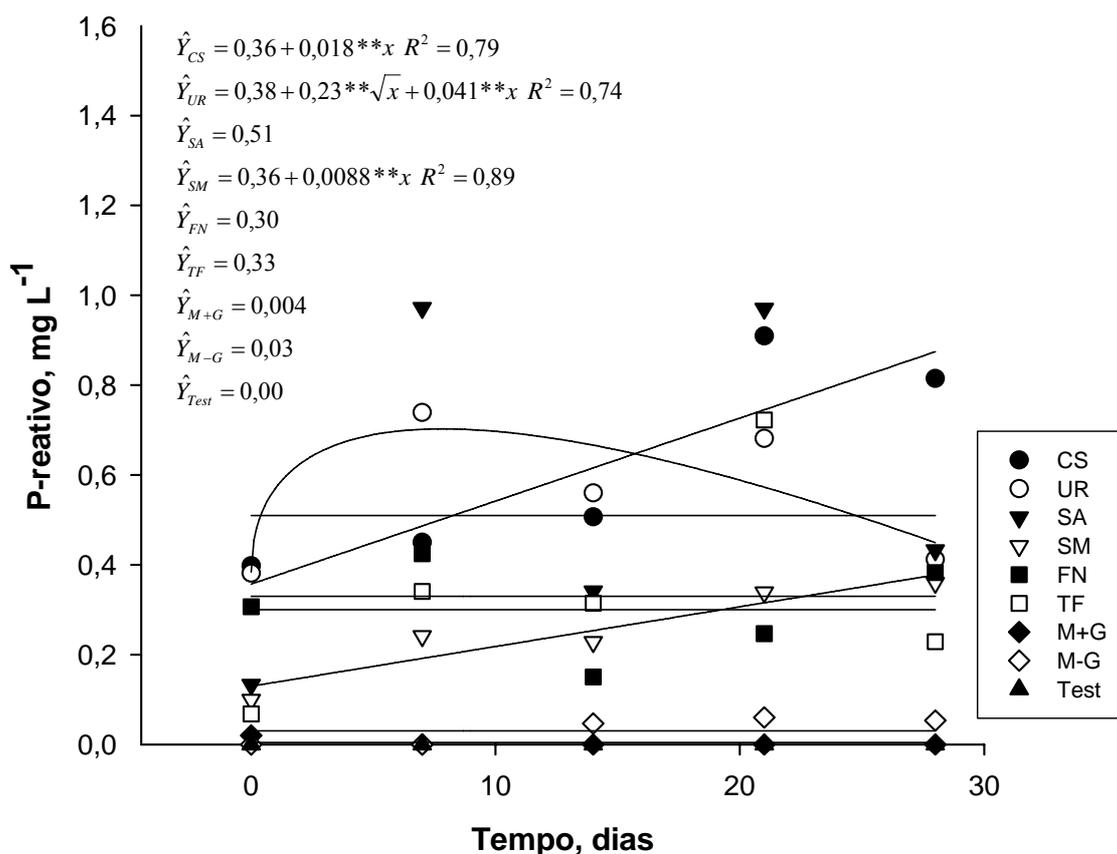


Figura 44. Teor de fósforo reativo (mineral) do lixiviado após aplicação de lâmina de água equivalente a uma vez o volume de poro em solo fertilizado com 26 Mg ha⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, ao longo do tempo. CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaíse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; Test: testemunha.

Para verificar a influência do tratamento sobre as perdas de P total, P-não reativo e P-reativo nos diferentes compostos orgânicos foram estabelecidos contrastes ortogonais (Quadro 18). O enriquecimento mineral contribuiu com a redução das perdas de P total e do P-reativo (mineral), talvez pelo fato deste enriquecimento possibilitar alterações na qualidade das substâncias húmicas que resultam na formação de substâncias com maior capacidade de retenção de P pelos seus grupos funcionais oxigenados (COOH e OH) (Capítulo 3). O P-não reativo (orgânico) não se diferenciou da testemunha, bem como os tratamentos enriquecidos com fertilizantes solúveis (UR e SA) e os enriquecidos com pós de rochas (SM e FN), também não se diferenciaram entre si. A natureza dos materiais utilizados no composto afetou a lixiviação de P, onde os compostos a base de mamona (M+G e M-G) apresentaram menores perdas. O P-

reativo (mineral), por sua vez, foi a forma de P que apresentou maior influência dos tratamentos, observando-se diferenças entre todos os contrastes estudados.

Quadro 18. Estimativas de contrastes ortogonais comparando teores de P total, P-não reativo e P-reativo acumulados, provenientes da aplicação de 5 lâminas de água equivalente a uma vez o volume de poros, em solo fertilizado com 26 Mg ha⁻¹ de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Contrastes	P total	P-não reativo	P-reativo
5Test - CS - UR - SA - SM - FN	-2,37**	-0,19 ^{ns}	-2,18**
3Test - TF - M+G - M-G	-0,12**	0,24 ^{ns}	-0,35**
2CS + 2UR + 2SA + 2SM + 2FN - 5M+G - 5M-G	7,34**	3,15**	4,19**
CS + UR + SA + SM + FN - 5TF	-0,81**	-1,40**	0,59**
4CS - UR - SA - SM - FN	0,59**	-0,15**	0,74**
UR - SA	-0,24**	-0,23 ^{ns}	-0,01**
SM- FN	-0,06 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	-0,05*
M+G - M-G	-0,33**	-0,30**	-0,03**
TF - M-G	0,73**	0,44**	0,29**

CS: composto simples; UR: CS enriquecido com NPK, sendo N: uréia; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; FN: CS enriquecido com fosfato natural; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M+G: farelo de mamona + bagaço de cana + pó de gnaisse; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; Test: testemunha.

4. Conclusão

- As perdas de C e NO₃⁻ por lixiviação foram mais intensas após a aplicação da primeira lâmina de água;
- A perda de carbono orgânico dissolvido foi tanto maior quanto maior o teor de carbono orgânico dos compostos;
- P orgânico foi à forma preferencialmente lixiviada de P;
- Os compostos M+G e M-G apresentaram maiores perdas acumuladas de C e NO₃⁻ e menores de P;
- O enriquecimento mineral dos tratamentos a base de BC + CBC + EGP, possibilitou menores perdas de C e aumento das perdas de NO₃⁻; e
- Os tratamentos enriquecidos com pós de rocha (SM, FN e M+G) contribuíram para redução das perdas de P por lixiviação.

5. Bibliografia

- ANDRADE, F. V. **Ácidos orgânicos e adsorção de fosfato em latossolos**. Viçosa: Universidade Federal Viçosa, 2001. 56 p. (Dissertação de Mestrado).
- BORKEN, W., MUHS, A., BEESE, F. Changes in microbial and soil properties following compost treatment of degraded temperate forest soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 34, n. 3, p. 403-412, 2002.
- BORKEN, W., XU, Y. J., BEESE, F. Leaching of dissolved organic carbon and carbon dioxide emission after compost application to six nutrient-depleted forest soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 1, p. 89-98, 2004.
- BRÜMMER, G. W., GERTH, J., HERMS, U. Heavy metals species, mobility and availability in soil. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, v. 149, p. 382-398, 1986.
- BUGBEE, G. J., ELLIOTT, G. C. Effects of sucrose and dried alum sludge on the growth of rudbeckia and leaching of nitrogen and phosphorus from potting media containing biosolids compost. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, p. 766-773, 1999.
- BUGBEE, G. J., ELLIOTT, G. C. Leaching of nitrogen and phosphorus from potting media containing biosolids compost as affected by organic and clay amendments. **Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, p. 716-723, 1998.
- BURMER, C. Reclamation of forest soils with excavator tillage and organic amendments. **Forest Ecology and Management**, v. 133, n. 1-2, p. 157-163, 2000.
- COSTA, M. C. G. **Eficiência agrônômica de fontes nitrogenadas na cultura da cana-de-açúcar em sistema de colheita sem despalha a fogo**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2001. 79 p. (Dissertação de Mestrado).
- DEFELIPO, B.V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo**. Viçosa, MG: UFV, 1981. 17 p. (Boletim de extensão).
- DENEMANN, L., VON WIRÉN, N., SCHULZ, R., MARSCHNER, H. Speciation analysis of nickel in soil solutions and availability to oat plants. **Plant and Soil**, v. 133, p. 263-269, 1991.
- DJODJIC, F., BÖRLING, K., BERGSTRÖM, L. Phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, n. 4, p. 678-684, 2004.
- DJODJIC, F., BERGSTRÖM, L. F., ULÉN, B., SHIRMOHAMMADI, A. Mode of transport of surface-applied phosphorus-33 through a clay and sandy soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, n. 3, p. 1273-1282, 1999.
- DUXBURY, J. M., SMICH, M. S., DORAN, J. W. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, T. C., OADES, J. M., UEHARA, G. **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: NIFTAL Project, 1989. 249 p. cap. 2, p. 33 - 67.
- ELLIOTT, H. A., BRANDT, R. C., O'CONNOR, G. A. Runoff phosphorus losses from surface-applied biosolids. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, n. 5, p. 1632-1639, 2005.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Classificação dos Solos. **Manual de métodos e análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA - SNLCS, 1979. n.p.
- EVANS Jr., A.; ZELAZNY, L. W., ZIPPER, C. E. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three forest soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, p. 1789-1792, 1988.
- FAO-WRB. **World Reference Base for Soil Resources**. Roma: FAO/ISRIC/ISSS (World Soil Resources Report, 84) 1998. 88 p.
- FUNARBE. SAEG - **Sistema para análises estatísticas** - versão 5.0. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes. 1993. 80p.
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T, COSTA, F. Changes in carbon fractions during composting and maturation of organic wates. **Environmental Management**, v. 15, n. 3, p. 433-439, 1991.
- GARCIA-GIL, J. C., PLAZA, C., SOLVER-ROVRA, P., POLO, A. Long-term effects of municipal solid waste compost application on soil enzyme activities and microbial biomass. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 32, n. 13, p. 1907-1913, 2000.
- GERRERO, C., GOMEZ, I., SOLERA, J. M., MORAL, R., BENEYTO, M., HERNANDEZ, M. T. **Biology and Fertility of Soils**, v. 32, n. 5, p. 410-414, 2000.
- GIUSQUIANI, P. L., PAGLIAI, M., GIGLIOTTI, G., BUSINELLI, D., BENETTI, A. Urban waste compost: Effects on physical, chemical and biochemical soil properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 175-182, 1995.
- HARRISON, R., XUE, D., HENRY, C., COLE, D.W. Long-term effects of heavy applications of biosolids on organic matter and nutrient content of a coarse-textured forest soil. **Forest Ecology and Management**, v. 66, n. 1-3, p. 165-177, 1994.
- HEATWAITE, A. L.; BURT, T. P.; TRUDGILL, S. T. Overview - the nitrate issue. In: BURT, T. P.; HEATHWAITE, A. L.; TRUDGILL, S. T. **Nitrate: processes, patterns and management**. New York: John Wiley & Sons, 1993. P. 3-22. (Part I: Nitrogen cycling and nitrate production in catchments ecosystems).
- HSU, J., LO, S. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of ping manure. **Environmental Pollution**, v. 104, n. 2, p. 189-196, 1999.
- KUITERS, A. T., DENNAMAN, C. A. J. Water-soluble phenolic substances in soils under several coniferous and deciduous tree species. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 19, n. 6, p. 765-769, 1987.
- LI, Y. C., STOFFELLA, P. J., ALVA, A. K., CALVERT, D. V., GRAETZ, D. A. Leaching of nitrate, ammonium and phosphate from compost amended soil columns. **Compost Science & Utilization**, v. 5, n. 2, p. 63-67, 1997.
- McCARTY, G.W.; BREMNER, J.M. Factors affecting the availability of organic carbon for denitrification of nitrate in subsoils. **Biology and Fertility of Soils**, v. 14, n. 3, p. 219-222, 1992.
- McDOWELL, R. W., SHARPLEY, A. N. Approximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. **Journal of Environmental Quality**, v. 30, n. 2, p. 508-520, 2001.

- MORAWSKI, A. W, KALENEZUK, R. Adsorption of thihalomethanes (THMs) onto carbon spheres. **Desalination**, v. 130, n. 2, p. 107-112, 2000.
- MOREIRA, F. M. S., SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Editora UFLA, 2002. 626 p. il.
- NOVAIS, R.F., SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399 p.
- REKHA, P., RAJ, D. S. S., APARNA, C., BINDU, V. H., ANJANEYULU, Y. Bioremediation of contaminated lake sediments and evaluation of maturity indices as indicators of compost stability. **Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 2, n. 2, p. 251-262, 2005.
- SANCHEZ-MONEDERO, M. A., ROIG, A., PAREDES, C., BERNAL, P. Nitrogen transformation by Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 3, p. 301-308, 2001.
- SHARMA, K.L.; BAJAJ, J. C.; DAS, S. K., RAO, U. M. B., RAMALINGASWAMI, K. Nutrient transformation in soil due to addition of organic manure and growing crops: 1. Nitrogen. **Fertility Research**, v. 32, p. 303-311, 1992.
- SIMARD, R. R.; EVANS, L. J.; BARES, T. E. Effects of additions of CaCO₃ and P on the soil solution composition of a Podzolic soil. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 68, p. 41-52. 1988.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L. (Ed.). **Methods of Soil Analysis**, v. 164. SSSA, Madison, 1996. 790 p.
- VANCE, G. F., DAVID, M. B. Chemical characteristics and acidity of soluble organic substances from a northern hardwood forest floor, central Maine, USA. **Geochimica at Cosmochimica Acta**, v. 55, n. 12, p. 3611-3625, 1991.
- VANGRONSVELD, J., COLPAERT, J. V., VAN TICHELEN, K. K. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: Physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. **Environmental Pollution**, v. 94, n. 2, p. 131-140, 2004.
- YANG, J. E., SLOGLEY, E. O., SCHAFF, B. E., KIM, J. J. A. Simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin and soil extract. **Soil Science of America Journal**, v. 62, p. 1108-1115, 1998.
- YEOMANS, J.C., BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.

Quadro 3A. Análise de variância geral dos dados obtidos no experimento em colunas de lixiviação

FV	GL	Quadrado Médio							
		pH	CE	COD	Nitrato	P total	P-não reativo	P-reativo	
Bloco	2	0,1046	12975,39	1,4969	418,679	0,5627	0,5631	0,000032	
Tratamento (T)	8	0,3156**	2018805,70**	851,7816**	19029,07**	2,3949**	0,6942**	0,91869**	
Resíduo (a)	16	0,0475	15387,85	8,3007	2555,662**	0,0728	0,0815	0,002318	
Parcela	(26)								
Tempo (t)	4	0,3982**	4775393,00**	6892,502**	383172,00**	1,2578**	0,03590**	0,30884**	
T x t	32	0,1047**	139186,40**	187,0024**	27376,080**	0,1172	0,1007**	0,07631**	
Resíduo (b)	72	0,03824	20252,32	10,2042	325,549	0,1048	0,1053	0,01719	
Total	134								
CV (%)		7,95	21,81	25,53	81,14	0,86	0,57	0,30	

ANEXOS

Quadro 4A. Análise de variância para estabelecimento dos contrastes ortogonais dos dados obtidos no experimento em colunas de lixiviação

FV	GL	Quadrado Médio				
		CSA	Nitrato	P Total	P-não reativo	P-reativo
Bloco	2	0,2702	75,5700	0,1016	0,1016	0,0000058
Tratamento	7	153,75**	3434,75**	0,4323**	0,1253**	0,1658**
Resíduo	14	1,4983	46,1469	0,0131	0,0147	0,000418
Total	23					
CV (%)		5,05	8,81	13,97	22,49	7,27

Quadro 5A. Perdas acumuladas ao longo do tempo

CAPÍTULO 4

RESUMO

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, Agosto de 2006.

Resposta da cana-de-açúcar a aplicação de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos. Orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Orientadores: Ivo Ribeiro da Silva e Luis Henrique Mendes da Silva.

A avaliação agrônômica de diferentes compostos orgânicos foi realizada mediante a instalação de experimento em condições de casa de vegetação. Foram avaliados 5 compostos obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar (BC), cinzas de bagaço de cana (CBC), esterco de galinha poedeira (EGP), torta de filtro (TF) e farelo de mamona (FM), nas seguintes composições: a) BC + CBC + EGP (CS); b) BC + CBC + EGP + NPK, sendo N: sulfato de amônio (SA); c) BC + CBC + EGP + pó de rocha de serpentinito e micaxisto (SM); d) BC+TF (TF); e e) BC + FM (M-G). Esses compostos foram aplicados em um Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, textura média, cultivado com cana-de-açúcar. Os tratamentos foram constituídos pela aplicação de 5 doses (0, 13, 26, 52 e 104 Mg ha⁻¹) dos referidos compostos + 1 tratamento adicional com adubação química (NPK), com três repetições por tratamento, em esquema fatorial (5 x 5) +1, distribuídos em blocos casualizados. Foram coletadas amostras de solo, após aplicação dos compostos, para determinação da CE, fertilidade do solo, P remanescente, Si “disponível”, C orgânico total, N total e fracionamento da matéria orgânica em ácidos húmicos, fulvicos e humina. Na planta, foram realizadas análise foliar e determinação da biomassa seca, aos 150 dias de cultivo. Concluiu-se que os compostos orgânicos atenderam às exigências nutricionais da cana-de-açúcar; a produção de biomassa seca dos compostos orgânicos foi semelhante a do fertilizante mineral a partir da dose de 35 Mg ha⁻¹; a utilização de composto orgânico contendo CBC não contribuiu para elevação dos teores de Si no solo, não refletindo sobre a redução da fixação de P; os AH presentes nos compostos contribuíram para redução da fixação de P; o Si proveniente dos pós de rochas do composto SM também promoveu redução da fixação de P.

ABSTRACT

LIMA, Claudivan Costa de, D.S. Universidade Federal de Viçosa, August of 2006.
Response of sugar cane plants to the application of composts with different materials and minerals enrichments. Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Co-Advisers: Ivo Ribeiro da Silva and Luis Henrique Mendes da Silva.

To evaluate the agronomic potential of the composts, it was carried out an experiment in a greenhouse using sugar cane as a test plant. The following wastes were used to obtain five composts: sweet cane bagasse (SCB), ashes of sweet cane bagasse (ASCB), poultry manure (PM), filter cake (FC) and castor oil plant residue (MR). The mixtures were as follows: a) SCB + ASCB + PM; b) SCB + ASCB + PM + mineral fertilisers NPK, where N: ammonium sulphate; c) SCB + ASCB + PM + serpentinite and micaxisto powdered rocks; d) SCB + FC; e) SCB + MR. Treatments consisted of five doses (0, 13, 26, 52 e 104 Mg ha⁻¹) of each compost and an additional treatment with mineral fertilization (NPK), applied to a soil which was then with sugar cane. These treatments, in factorial design, were distributed in a randomised blocks design with three replications. Soil samples were collected after the application of the treatments in order to carry the following analysis: EC, exchangeable cations, equilibrium P, "available" Si, total organic C, total N and fractionation of the organic substances. The aerial part of plant was sampled 150 days after planting. It was determined the nutrients concentration in leaves and dry biomass. The results indicated that concluded that the composts met the nutritional requirements of the sugar cane; the production of dry biomass of the treatment with 35 Mg ha⁻¹ composts was similar to the mineral fertilizer treatment; the compost containing ASCB did not contribute to a high content of Si in the soil, and no effect on the reduction of the soil adsorption of P; HA of the composts contributed for reduction of P fixation.

Avaliação Agronômica de Compostos Orgânicos Obtidos com Diferentes Materiais e Enriquecimentos Minerais em Cultivo de Cana-de-Açúcar.

1. Introdução

O aproveitamento de resíduos como fertilizante orgânico pode promover melhorias na qualidade do solo, bem como na nutrição de plantas. Muito dos resíduos provenientes da indústria sulcro-alcooleira e do beneficiamento da mamona para extração de óleo, podem servir como matéria-prima para confecção destes fertilizantes, contribuindo com a redução da necessidade de fertilizantes minerais (Marchesini et al., 1988; Smith e Hadley, 198; Maynard, 1994).

Os resíduos do beneficiamento da cana-de-açúcar tais como o bagaço, cinzas de caldeira e a torta de filtro são exemplos de materiais com potencial agronômico, que apresentam efeitos positivos relacionados à disponibilidade de N, P e K no solo e podem melhorar as propriedades físicas do mesmo, refletindo sobre a produtividade da própria cultura canavieira (Jonathan et al., 1991; Kathiresan, 1991; Savant et al., 1999). O bagaço da cana, em especial, vem sendo utilizado como combustível para geração de energia nas usinas de açúcar e álcool, representando uma economia valiosa na moagem da cana (Kilicaslan et al., 1999). Isso gera uma grande quantidade de cinzas no final da estação de moagem, a qual se acumula em pilhas nas usinas. Como o principal constituinte da cinza é o Si, em torno de 65 a 81 %, esse material pode ter efeito no aumento da produção da cana-de-açúcar, conforme observou Pan et al. (1979), com elevação de 20 % na produção, atribuída ao Si presente nas cinzas do bagaço. Em diversos trabalhos, é possível que alguns dos efeitos da aplicação de resíduos da indústria sulcro-alcooleira sobre a produtividade da cana-de-açúcar que vêm sendo creditados a outros fatores (Jonathan et al., 1991; Kathiresan, 1991; Savant et al., 1999), sejam também atribuídos ao suprimento de Si (Savant et al., 1999).

O cultivo da mamona, por sua vez, está em franca expansão no Brasil, tendo em vista a necessidade de atender a demanda por biocombustíveis. A extração do óleo de mamona resulta na obtenção de farelo que apresenta restrições para ser empregado na alimentação animal devido ao efeito tóxico da rizina. Alternativamente, o farelo pode ser utilizado como matéria-prima para confecção de composto orgânico, pois o mesmo se destaca pelo alto teor de MO (92,2 %), N (5,44 %), P₂O₅ (1,91 %), K₂O (1,54 %) e relação C/N de 10/1 (Kiehl, 1985). A mamoneira é uma planta que

extrai bastantes nutrientes do solo, contribuindo paulatinamente para o seu empobrecimento mineral, pois os resíduos provenientes desta planta são materiais que apresentam quantidades relativamente elevadas de nutrientes, os quais, na maioria das vezes, não retornam ao solo, seja devido à queima dos restos vegetais ou devido à extração de seu óleo em usina distante da propriedade de origem.

A utilização de tais resíduos para formulação de compostos orgânicos contribui para obtenção de fertilizantes com maior conteúdo de substâncias húmicas (SH), as quais contribuem para melhor condicionamento físico e fertilidade do solo, beneficiando as culturas (Lima, 1996). Adicionalmente, o enriquecimento mineral de compostos orgânicos pode trazer ganhos em produtividade agrícola devido à melhoria da eficiência da adubação, possibilitando retenção de nutrientes minerais pelas SH e sua liberação gradativa às plantas (Arango e Gonzáles, 1999). Além disso, as SH e o Si presente em composto orgânico contendo bagaço de cana podem contribuir com a redução do fenômeno de adsorção de fosfatos nos solos tropicais. Este fenômeno ocorre na superfície dos óxidos de Fe e de Al do solo, onde ocorre troca de ligantes, em que grupos OH são substituídos por íons fosfatos da solução do solo, diminuindo sua disponibilidade em solução (Afif et al., 1995; Novais e Smity, 1999). Uma das formas de contornar este problema visando possibilitar o fornecimento de P às plantas, tem sido a adição de maiores quantidade de fertilizantes fosfatados. As SH podem reduzir a adsorção do P pelo solo (Aguilera et al., 1992; Mora et al., 1992; Silva et al., 1997), devido aos ácidos orgânicos competirem pelos mesmos sítios de adsorção do fosfato. A efetividade no bloqueio dos sítios de adsorção de fosfato varia de acordo com a taxa de mineralização dos ácidos orgânicos. Compostos orgânicos de cadeia mais simples, por exemplo, são decompostos mais rapidamente (Geelhoed et al., 1999) e moléculas com maior número de grupos funcionais como OH e COOH, são mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção (Schuwertmann et al., 1986; Novais e Smith, 1999).

Para obter-se melhor eficiência da matéria orgânica como agente atenuante da adsorção de fosfato, tem sido sugerida a fertilização orgânica continuada, bem como a utilização de composto orgânico com altos teores de substâncias húmicas (Andrade, 2001). Estas características podem ser obtidas mediante o enriquecimento de materiais orgânicos durante processo de compostagem, o qual pode promover alterações na qualidade das SH, conferindo-lhe um potencial diferenciado na competição por sítios de adsorção de fosfato (Lima et al., 2005).

O Si que se destaca por estar presente na fase líquida do solo em uma ampla faixa de pH de 4 a 9 na forma de ácido monossilícico (McKeague e Cline, 1963ab), pode ser adsorvido às superfícies dos óxidos de Fe tal como o P (Hingston et al., 1972), inclusive deslocando o P previamente adsorvido, e vice-versa, das superfícies oxídicas (Obihara & Russel, 1972; Oliveira, 1984; Leite, 1997). Alguns autores como Chien (1978) e Roy et al. (1971) relacionam o Si ao aumento da disponibilidade de P no solo. Hingston et al. (1968) observaram na Austrália, um decréscimo na absorção de P pela goetita devido a adição de Si, fato que atribuíram a capacidade do Si em aumentar a carga negativa da superfície do solo ao ser adsorvido na forma de HSiO_3^- . Estes autores, no entanto, afirmam que tais efeitos podem ser devidos não só a competição dos ânions silicato pelos sítios de adsorção de P, mas também ao aumento do pH, uma vez que os silicatos apresentam ação corretiva da acidez dos solos (Korndörfer et al., 1999ab; Alcarde, 1992).

Assim, o presente estudo teve por objetivo avaliar agronomicamente a utilização de compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais, em cultivos de cana-de-açúcar por meio de análise de adsorção de nutrientes e da resposta em crescimento da cana-de-açúcar.

2. Material e Métodos

O presente estudo foi instalado em casa de vegetação localizada no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Estado de Minas Gerais, Brasil (Figura 45). Amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, textura média, proveniente do município de João Pinheiro, Estado de Minas Gerais, foram coletadas na camada de 0 a 20 cm e passadas em peneira de 2,0 mm (Quadro 19). O solo assim preparado foi acondicionado em recipientes de 20 dm³, para em seguida receberem os tratamentos. Foram utilizados cinco compostos orgânicos (CS, SA, SM, TF e M-G) obtidos no experimento constante no Capítulo 1, os quais foram preparados de acordo com a Quadro 2, Capítulo 1, pág 17, cuja caracterização encontra-se na Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47, e mais um tratamento adicional constituído pela recomendação de adubação convencional da cultura da cana-de-açúcar (80 kg ha⁻¹ P₂O₅; 90 kg ha⁻¹ K₂O e 60 kg ha⁻¹ N), (CFSEMG, 2002). Com antecedência de 15 dias para montagem do experimento foi realizada, apenas no tratamento químico adicional, calagem do solo com a mistura de carbonato de cálcio + carbonato de magnésio (4:1) de acordo com sua necessidade, utilizando-se o método do Al e Ca + Mg trocáveis. Os tratamentos foram

constituídos pela aplicação de 5 doses (0, 13, 26, 52 e 104 Mg ha⁻¹, base matéria seca), de 5 compostos orgânicos + 1 adubação química, com três repetições, em esquema fatorial (5 x 5) +1, distribuídos em blocos casualizados.



Figura 45. Aspecto visual do experimento em casa de vegetação com cana-de-açúcar cultivada em vasos contendo Latossolo Vermelho-Amarelo tratado com doses crescentes de diferentes compostos orgânicos.

Quadro 19. Características químicas e físicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, coletado a profundidade de 0 a 20 cm

Características	Valores
pH em água ^{1/}	4,76
P ^{2/} (mg dm ⁻³)	2,1
K ² (mg dm ⁻³)	122
Ca ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	0,18
Mg ^{3 /} (cmol _c dm ⁻³)	0,06
Al ^{3/} (cmol _c dm ⁻³)	0,20
H + Al ^{4/} (cmol _c dm ⁻³)	3,9
SB ^{5/} (cmol _c dm ⁻³)	0,55
t ^{6/} (cmol _c dm ⁻³)	0,75
T ^{7/} (cmol _c dm ⁻³)	4,45
V ^{8/} %	12,4
m ^{9/} %	26,7
MO ^{10/} (dag kg ⁻¹)	1,43
P-rem ^{11/} (mg L ⁻¹)	26,3
Densidade do solo (g cm ⁻³)	1,33
Densidade das partículas (g cm ⁻³)	2,68
Classe Textura	Argilo arenosa
Teor de Argila (dag kg ⁻¹)	37

^{1/}Relação solo água 1:2,5; ^{2/}Extrator Mehlich 1; ^{3/}Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ^{4/}Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol L⁻¹; ^{5/}Soma de bases; ^{6/}CTC efetiva; ^{7/}CTC a pH 7,0; ^{8/}Índice de saturação por bases; ^{9/}Índice de saturação por alumínio; ^{10/}Materia orgânica; ^{11/}Fósforo remanescente.

Amostras de solo foram coletadas logo em seguida a aplicação dos compostos para realização de análises de fertilidade (Embrapa, 1979), C orgânico total - COT (Yeomans e Bremner, 1988), N total (Miller e Keeney, 1982) e fracionamento da matéria orgânica em ácidos húmicos, fúlvicos e humina, de acordo com a IHSS (Hayes et al, 1989), determinando-se o teor de C nessas frações; P remanescente (Alvarez V., 2000) e silício "disponível" extraído com solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹, de acordo com Korndörfer (2004). Em seguida, foram plantados os toletes pré-geminados de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), variedade RB867515. Aos 150 dias após o plantio foi feito corte da planta para determinação da sua biomassa seca. Amostras da folha +3 (Gallo et al., 1968) foram também coletadas antes do corte da cana para

avaliação do estado nutricional da cultura. Essas folhas foram secas a 65° C e trituradas para determinação do teor de nutrientes, após digestão nitroperclórica (Miyazawa et al., 1999), por meio de espectrometria de emissão óptica em plasma induzido (ICP-OES).

3. Resultados e Discussão

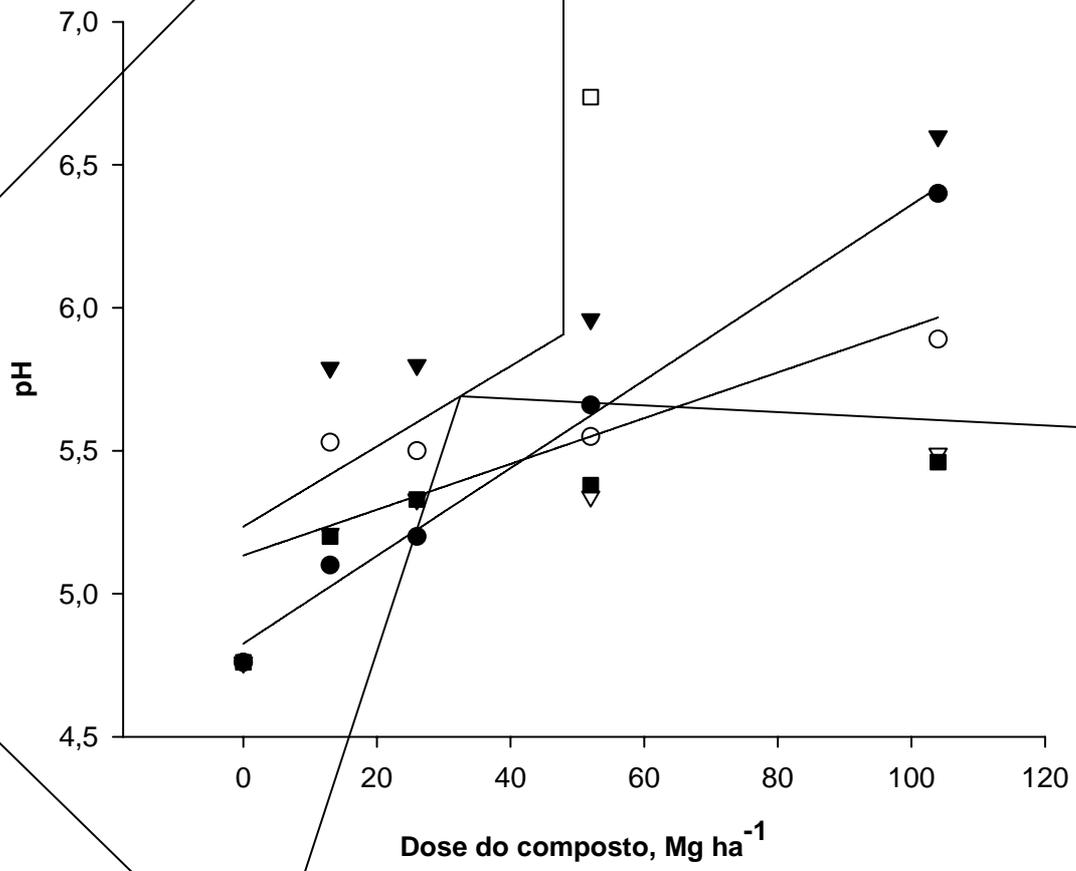
3.1 Alterações nas características químicas do solo

3.1.1. Fertilidade do solo

O solo utilizado no experimento, na sua condição original, apresenta teores médios de Ca e Mg trocáveis, alto teor de K e baixo de P, moderada acidez e baixa CTC a pH 7,0 (CFSEMG, 2002) (Quadro 19). A aplicação dos tratamentos possibilitou alterações na fertilidade do solo de acordo com a dose aplicada, principalmente das variáveis pH, soma de bases e o P remanescente.

3.1.1.1. pH

O pH do solo apresentou resposta linear à elevação da dose dos compostos (Figura 46), sendo que este aumento foi menos pronunciado nos tratamentos M-G e TF, devido a estes compostos apresentarem pH mais ácido em relação aos demais (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47). A presença de cinza de bagaço de cana nos compostos CS e SM contribuiu para elevação do pH. Essa ação corretiva se deve, provavelmente, a presença de silicatos nestas cinzas (Pan et al, 1978; Planalsucar, 1980) que promovem neutralização da acidez por meio da reação dos ânions SiO_3^{-2} com a água, liberando hidroxilas (OH^+) para a solução do solo (Prado e Fernandes, 2000; Prado e Fernandes, 2003). O composto SA, mesmo contendo cinzas ricas em Si, apresentou pH inferior ao dos compostos CS e SM. Isso pode ser atribuído à reação ácida de oxidação do sulfato de amônia, liberando H^+ para o meio (Alvarez, V. et al., 1994), o que se contrapôs ao efeito do Si. O tratamento químico que recebeu calagem teve a acidez devidamente corrigida, apresentando pH em torno da neutralidade. Em geral, a aplicação de compostos orgânicos no solo contribuiu para elevação do pH do solo, seja por meio da liberação de grupamentos OH^- para a solução do solo, pela formação de complexos com o Al^{3+} diminuindo a acidez trocável, ou pela liberação de formas iônicas de Ca e Mg da MO que podem aumentar a força iônica da solução do solo, diminuindo a atividade de H^+ em solução (Messias e Moraes, 1992; Parra et al., 1997).



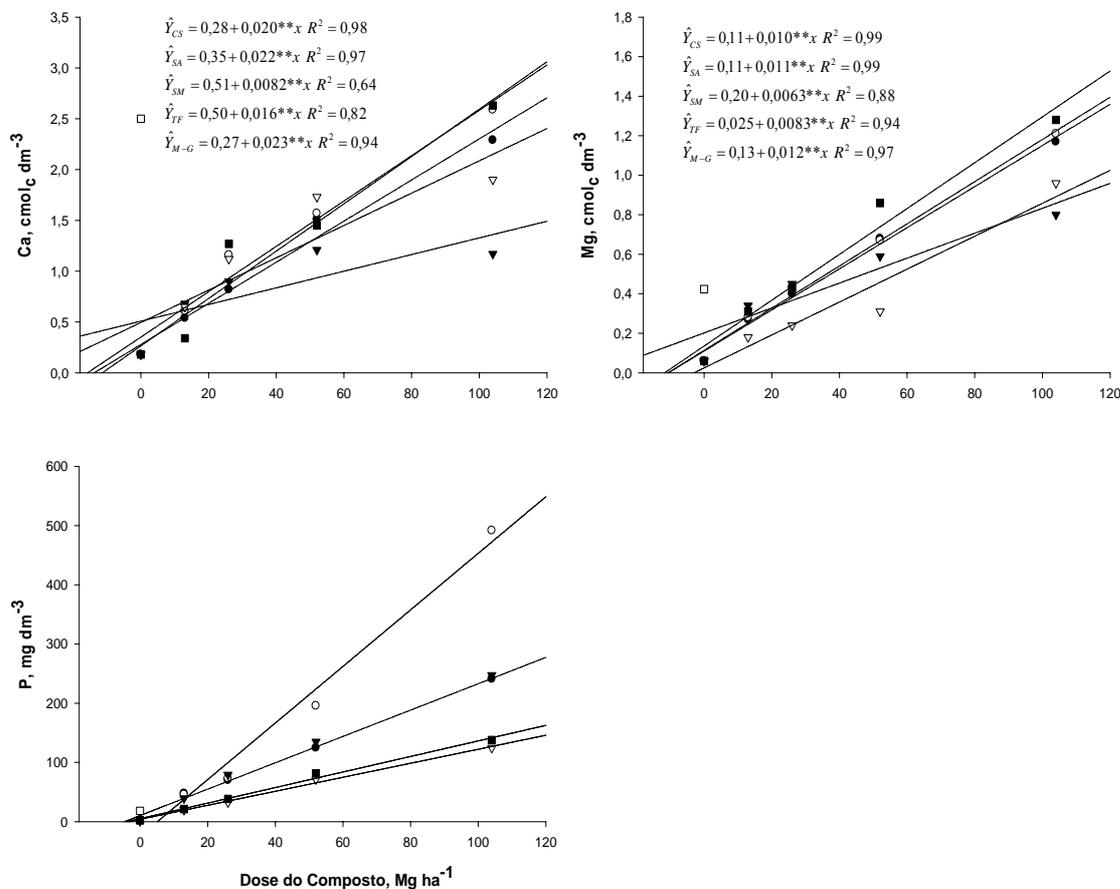


Figura 47. Valores de Ca, Mg, P e K de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos; CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

3.1.1.3. Soma de bases

A aplicação dos compostos possibilita aumento da disponibilidade de Ca, Mg e K no meio em função, principalmente, da capacidade de correção da acidez proporcionada pelos compostos, possivelmente originária das cinzas de bagaço de cana usada na formulação dos mesmos. Observou-se correlação positiva entre SB e pH ($r = 0,77^{**}$). A SB apresentou comportamento linear com aumento das doses dos compostos (Figura 48), sendo que os tratamentos contendo cinzas de bagaço de cana (CS, SA e SM) tiveram elevações mais pronunciadas devido, provavelmente, ao efeito da cinza na correção do pH, exceto o tratamento SM que teve a suas bases reduzidas pelo “efeito diluição” decorrente da presença do pó de rocha neste composto. Já os tratamentos TF e M-G apresentaram elevações menos expressivas de SB. Neste caso, tal comportamento

se deve à baixa correção da acidez do solo decorrente do aumento da dose destes compostos pelo fato dos mesmos apresentarem-se relativamente ácidos com pH em torno de 5,5, refletindo sobre a disponibilidade de nutrientes. Contudo, é possível que essa disponibilidade seja ampliada ao longo do cultivo, uma vez que no decorrer do processo de mineralização da MO promovida pela atividade microbiana (Moreira e Siqueira, 2002), podem ocorrer modificações no pH, resultando num aumento das bases na solução do solo.

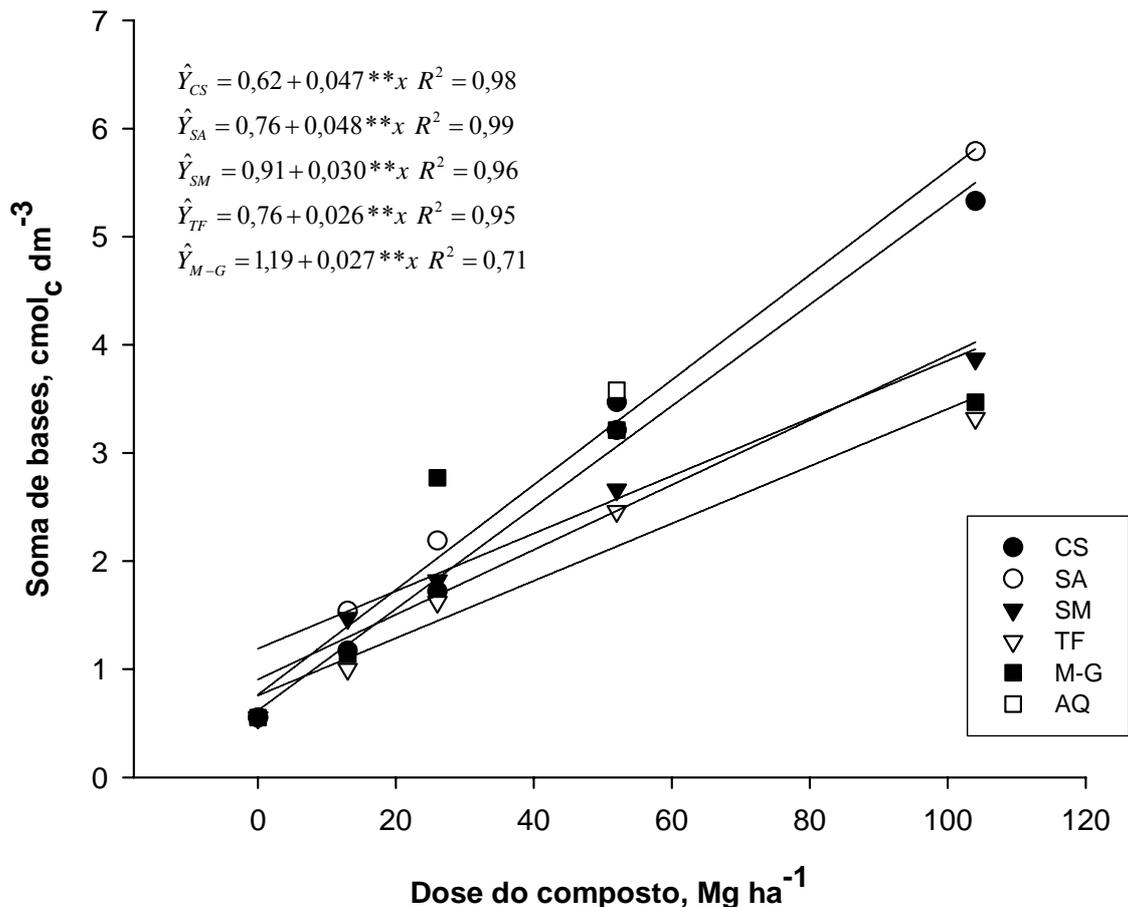


Figura 48. Soma de bases de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

3.1.2. Fósforo remanescente

Em geral, o P remanescente apresentou valores crescentes com o aumento da dose do composto (Figura 49). Este resultado evidencia o efeito do composto orgânico em diminuir a precipitação/fixação de P pelo solo, em todos os

tratamentos, denotado pela correlação positiva entre P remanescente e C total ($r=0,78^{**}$). Contudo, analisando-se a correlação do P remanescente com os AH dentro de cada composto, verificou-se maiores correlações em SA ($r=0,92^{**}$), TF ($r=0,91^{**}$), CS ($r=0,88^{**}$), M-G ($r=0,75^{**}$) e SM ($r=0,69^{**}$) e as maiores correlações com os AF foram a dos tratamentos CS ($r=0,93^{**}$), TF ($r=0,92^{**}$), SM ($r=0,90^{**}$), SA ($r=0,88^{**}$) e M-G ($r=0,80^{**}$). Isso se deve a ação direta das SH na formação de complexos organo-metálicos com os íons Fe e Al, em várias faixas de pH, que podem impedir a precipitação do fosfato com tais íons. Além disso, as SH podem bloquear os sítios de adsorção de fosfato da matriz do solo e formar “capas” ou “superfícies protetoras” nos oxi-hidróxidos de Fe e Al (Mesquita Filho e Torrent, 1993). Isto pode contribuir sobremaneira com a redução da forte adsorção de P (Haynes, 1984; Mesquita Filho e Torrent, 1993; Bhatti et al., 1998) e aumentar, conseqüentemente, a disponibilidade deste elemento às plantas (Bradley e Sieling, 1958; Stevenson, 1994). Guarçoni e Mendonça (2003) também verificaram elevação linear do teor de P remanescente de solos tropicais com aplicação de dose crescentes de composto até 40 Mg ha^{-1} .

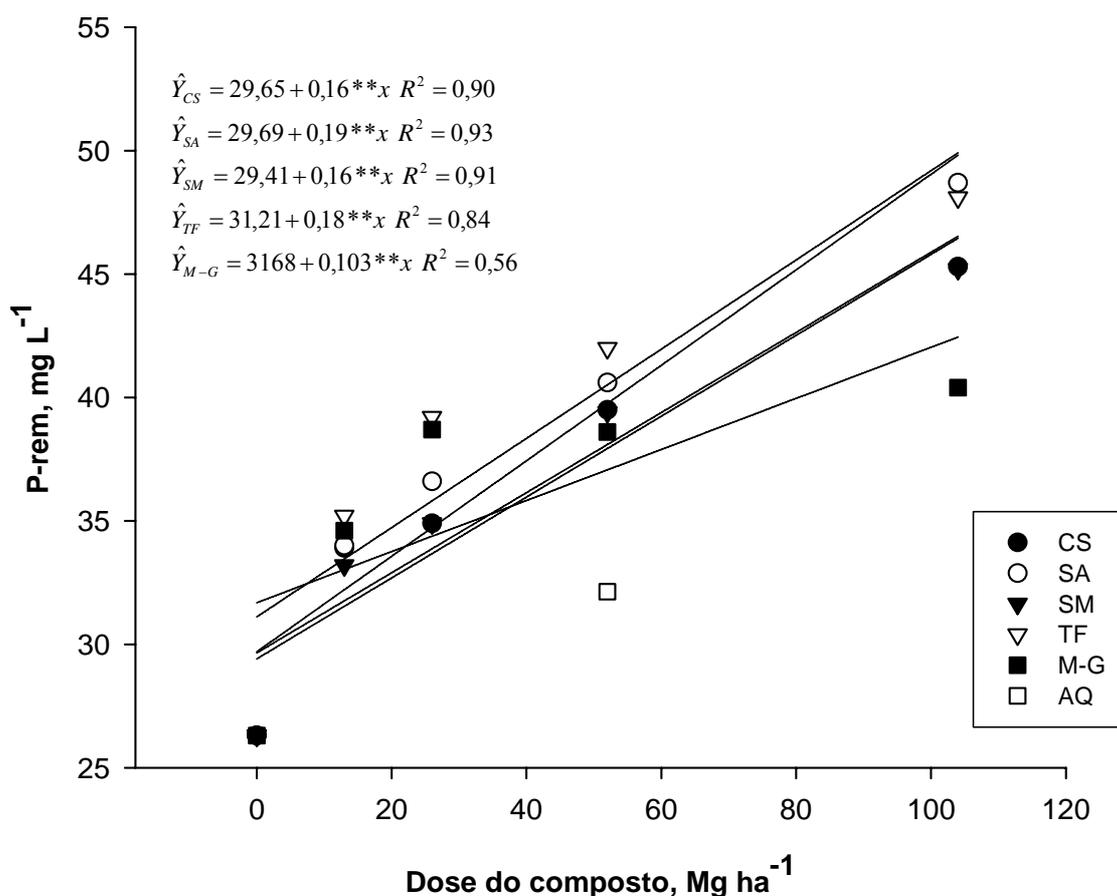


Figura 49. Valores de P remanescente (P-rem) de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

3.1.3. Silício “disponível”

Mesmo se tratando de compostos que possuem elevados teores de Si total (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47), o teor de Si disponível no solo dos tratamentos CS, SA e SM foi pouco influenciado pelas doses de composto e apresentaram níveis abaixo ao observado no tratamento AQ em todas as doses (Figura 50), exceto o tratamento SM que foi superior a este a partir da dose de 56 Mg ha⁻¹. Nos solos dos tratamentos SM, TF e M-G observou-se incremento linear do Si “disponível” com o aumento das doses. O Si estava presente nos compostos por meio da cinza do bagaço de cana (CBC) e pelo próprio bagaço da cana (BC) e, especificamente no caso do tratamento SM, por meio dos pós de rochas de serpentinito e micaxisto que também são fontes de Si (Pinheiro e Barreto, 1996). Durante o processo de compostagem é possível que o Si contido na

CBC tenha reagido com outros íons presentes no meio e formado compostos estáveis de Si, tornando-se indisponível. Já o Si contido no BC foi se tornando disponível com o aumento da mineralização da MO, estando prontamente disponível ao ser aplicado ao solo. Os pós de rochas de serpentinito e micaxisto parecem ter sofrido alguma solubilização durante o processo de compostagem pelo fato de o tratamento SM apresentar aumento linear do Si “disponível” com o aumento da dose desse composto.

O Si solúvel pode ter influenciado a dinâmica de P no solo, observando-se algumas correlações entre o Si “disponível” e o P remanescente nos tratamentos SM ($r= 0,70^{**}$), TF ($r= 0,94^{**}$) e M-G ($r= 0,78^{**}$). O Si contido no composto SM proveniente dos pós de rochas, provavelmente promoveu bloqueio nos sítios de adsorção de fosfatos, assim como os AH deste composto, haja vista ambos apresentarem correlações positivas com o P remanescente, diferentemente dos outros tratamentos contendo CBC.

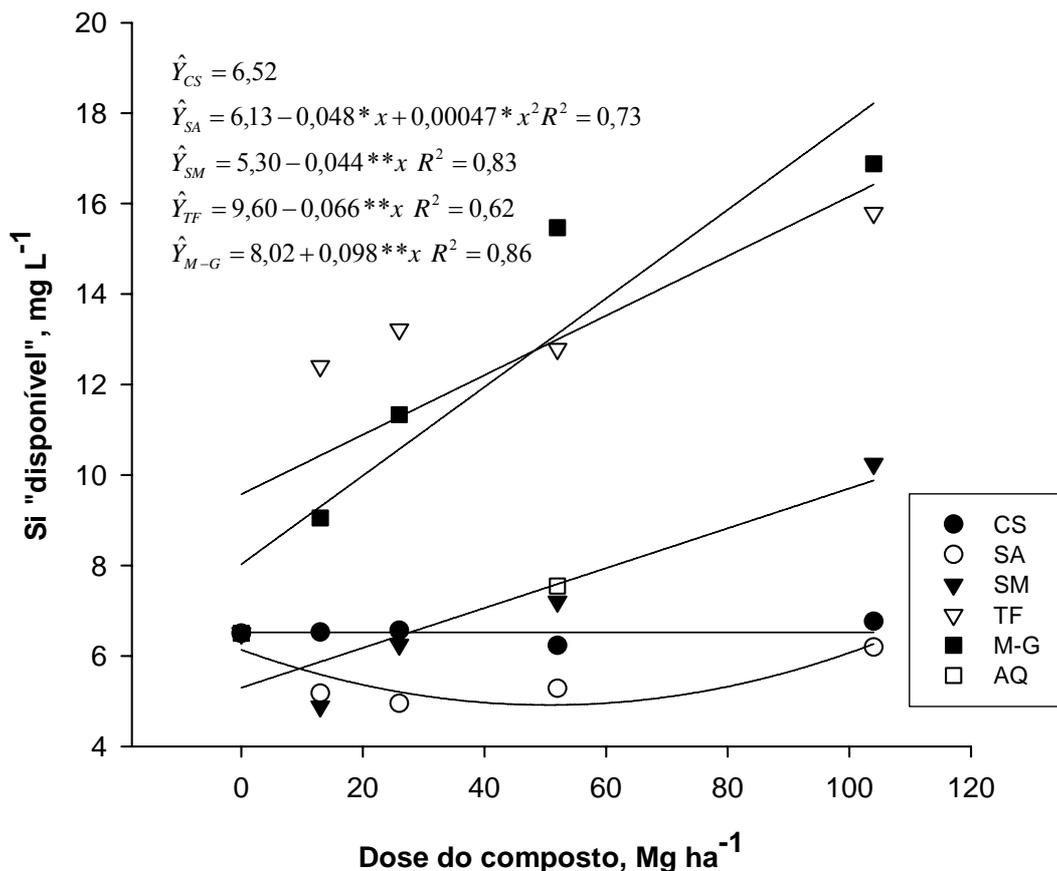


Figura 50. Teores de silício disponível em solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

3.1.4. Carbono orgânico total e nitrogênio total

A adição de doses crescentes dos compostos orgânicos elevou os teores de C orgânico e de N total (Figuras 51 e 52). Estas elevações foram tanto maiores quanto maior o teor de C orgânico e N total nos materiais (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47), verificando-se maiores incrementos nos teores de N nos tratamento M-G e TF. Com a mineralização dos compostos orgânicos, a necessidade de N da cana planta que é de 60 Mg ha⁻¹ (CFSMG, 2002), poderá ser atendida.

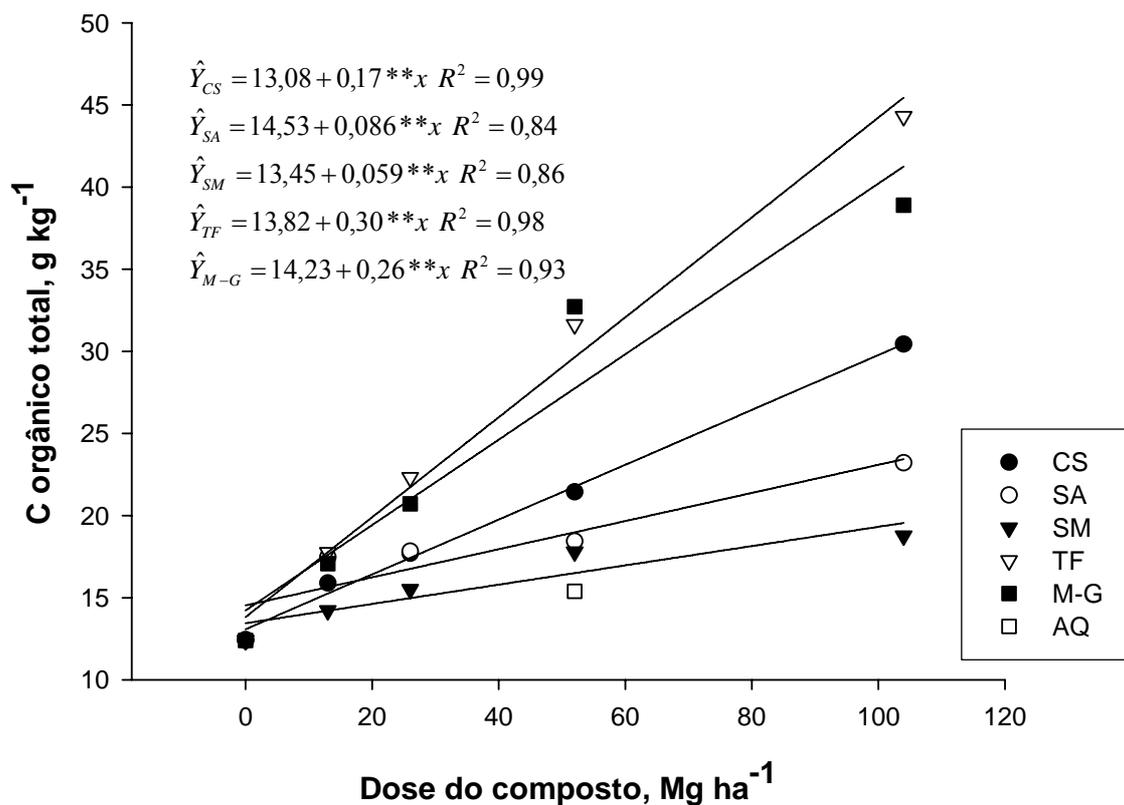


Figura 51. Teores de C orgânico total de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

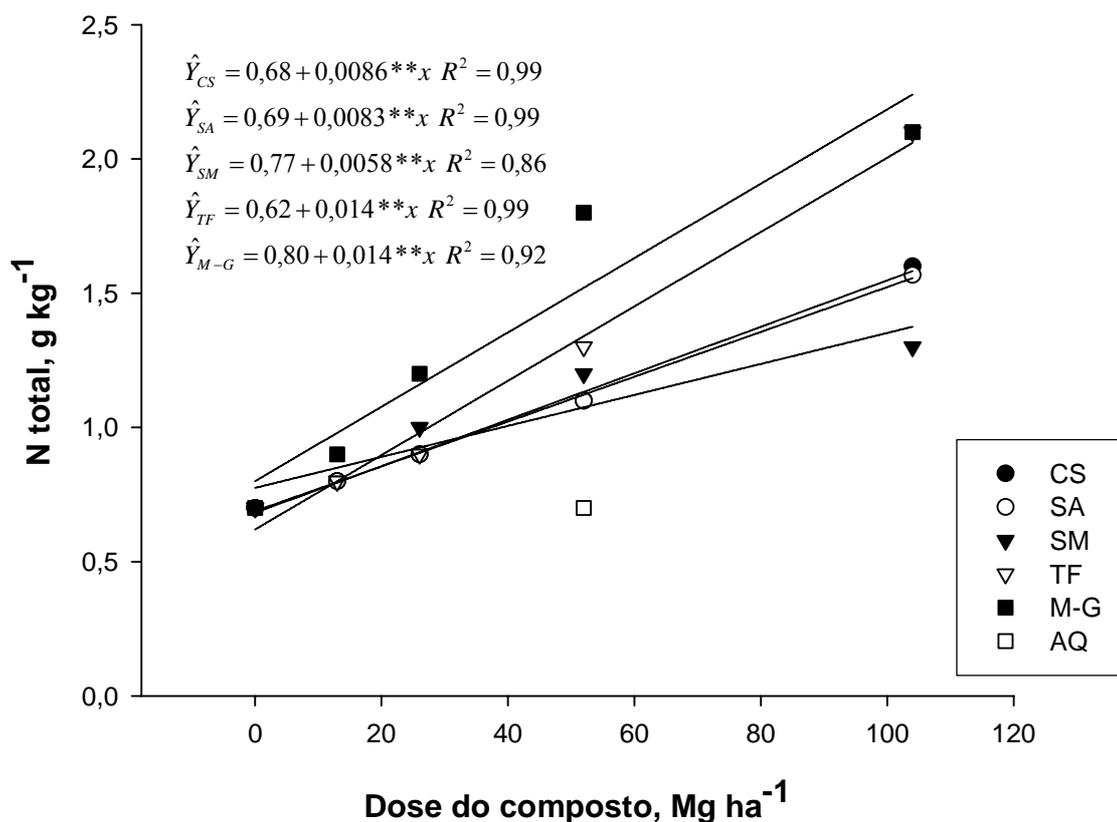


Figura 52. Teores de N total de solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

3.1.5. Frações da matéria orgânica

Os teores de C da fração humina foram superiores aos de AH e AF em todos os tratamentos (Figuras 53) e apresentaram tendência de elevação com o aumento da dose do composto. É possível que parte do que está sendo considerado como humina seja a matéria orgânica não humificada, ou matéria orgânica leve (MOL) que ainda resta no composto ao final do processo de compostagem (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47). Além disso, é provável que a incorporação de componentes orgânicos à fração humina seja também regida pelas características qualitativas do ¹³C dos AH presentes nos compostos orgânicos (Capítulo 2), mais especificamente pelo conteúdo de C alquílico (C parafínico), dada a sua semelhança com a fração humina do solo verificada em diversos trabalhos (Hatcher et al., 1980; Preston e Ripmeester, 1982; Stuermer et al., 1978). Conceitualmente, a fração humina é definida como sendo a fração da matéria orgânica humificada que não é solúvel em meio alcalino e nem em meio ácido e que se

encontra fortemente adsorvida à matriz do solo (Stevenson, 1994). Esta já foi referida como “complexo argila-ácido húmico” por Khan (1945) e mais tarde por Kononova (1966), pelo fato de existir muita semelhança entre as suas características analíticas e as dos AH quanto à composição elementar, grupos funcionais e espectro de infravermelho (Hatcher et al., 1985). Inclusive, o tratamento da humina com HF para destruição das argilas, pode resultar na solubilização desta em meio alcalino (Stevenson, 1994). Contudo, os espectros da humina analisados em ^{13}C RMN são significativamente diferentes daqueles de AH na mesma amostra (Hacher et al., 1985). A humina apresenta maior teor de polissacarídeos e menor proporção relativa de C carboxílico do que os AH. A mais importante diferença é relativa à maior concentração de C parafínico (C alquil) na humina (Hacher et al., 1985). Quanto a este aspecto, no presente estudo, verificou-se similaridade entre os espectros dos AH dos compostos orgânicos (Capítulo 2), quanto ao teor de C parafínico (C alquil), em relação à fração humina de diversos solos e materiais como a turfa (Hatcher et al., 1980; Preston e Ripmeester, 1982; Stuermer et al., 1978). Provavelmente, essa característica dos compostos tenha contribuído adicionalmente para elevação do teor de humina do solo deste experimento.

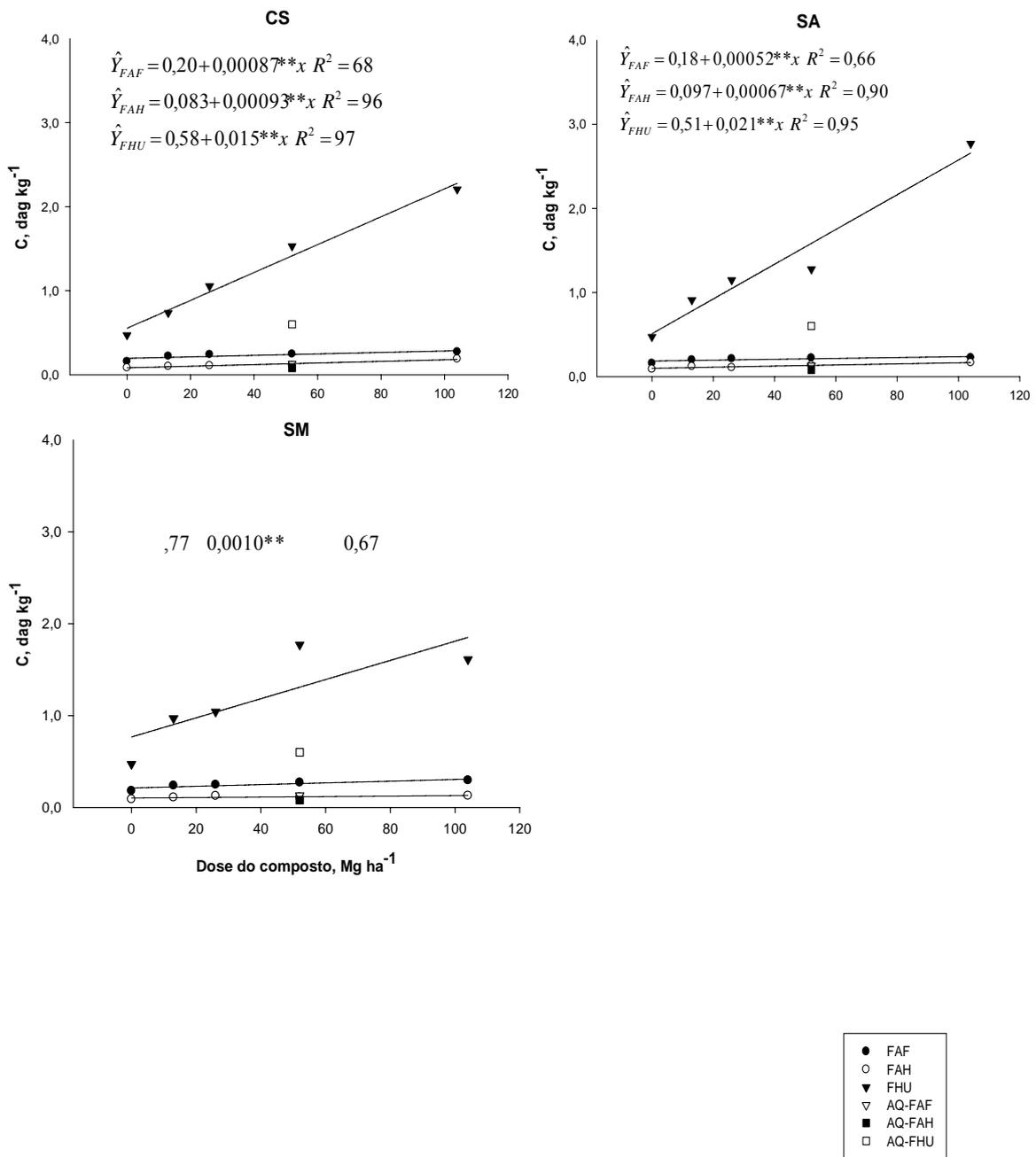


Figura 53. Teores de C das frações ácido húmico (FAH), ácido fúlvico (FAF) e humina (FHU) de solo cultivado com cana-de-açúcar e submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

Quanto aos teores de AH e AF, estes apresentaram comportamento semelhantes nos tratamentos CS, SA, SM e M-G, no que diz respeito à predominância dos AF em relação aos AH ($AH/AF < 1$). Essa mesma tendência foi observada no tratamento TF na aplicação das primeiras doses do referido composto, sendo que esta relação se inverteu com o aumento das doses (Figura 53). Embora todos os compostos apresentem teores de AH superior ao do AF, verificou-se predomínio de AF em relação aos AH ao aplicar os compostos ao solo, tal como observado por Canellas et al. (2001). Essa predominância, segundo Garcés (1987) e Moreno (1996), é indicativa de que há características desfavoráveis ao húmus dos resíduos orgânicos em relação ao húmus do solo. Mendonça e Rowell (1994) atribuem à predominância de AF nos solos tropicais a limitação da reação de condensação. Verifica-se também efeito direto da textura do solo e a presença de oxidróxidos sobre as quantidades de AF e AH, observando-se predominância de AF nos solos mais argilosos (Mendonça e Rowell, 1996). Contudo, a concentração de SH presente nos compostos orgânicos aplicados ao solo também influenciou nos teores de AH, como foi observado no tratamento TF, que apresentou elevado teor de AH na maior dose (Quadro 7, Capítulo 1, pág. 47). Por outro lado, a rápida inversão da relação AH/AF quando da aplicação dos compostos orgânicos ao solo pode indicar que esse se trata de um fenômeno puramente químico, em que os AH podem ter seu teores diminuídos no solo pelo fato de estarem interagindo com as argilas por meio de forças de van der Waals, formando complexos muito estáveis (Sposito, 1989). Essa adsorção ocorre por meio dos grupamentos hidrofóbicos dos AH, mais propriamente os grupamentos metileno derivados da cutina e suberina (Mahieu et al., 1999; Nierop et al., 1999), ou quando a ionização dos grupos funcionais ácidos das moléculas orgânicas é reprimida, no caso, quando os valores de pH encontram-se no PCZ (Sposito, 1989), os AH passam a constituir a fração humina, ocorrendo aumento relativo dos teores de AF, e diminuindo, portanto, a relação AH/AF.

As SH (AH + AF) do solo apresentaram alta correlação com a CTC efetiva ($r = 0,92^{**}$) e a saturação por bases ($r = 0,94^{**}$), denotando a importância destas na fertilidade dos solos tropicais.

3.2. Análise da planta

3.2.1. Nutrientes foliares

Os teores de macronutrientes foliares apresentaram diferenças entre os tratamentos e entre as doses de compostos utilizadas (Figura 54). A média dos

nutrientes foliares nos tratamentos com compostos foi superior a do tratamento químico, exceto quanto ao K. Orlando Filho (1978), encontrou em cana de 6 meses, variedade CB-453, teores foliares de N de 0,83 dag kg⁻¹, P de 0,08 dag kg⁻¹, K de 1,20 dag kg⁻¹, Ca de 0,49 dag kg⁻¹ e Mg de 0,16 dag kg⁻¹. Tais valores foram inferiores aos encontrados no presente estudo, no qual foi analisada cana de 5 meses da variedade RB867515. Esta diferença pode estar relacionada com as características próprias de cada variedade, acrescido do fato de as plantas do presente estudo serem relativamente jovens e normalmente ocorrer diminuição destes com a idade da planta em função da translocação de nutrientes das folhas para outras partes, como o colmo (Alexander, 1973; Orlando Filho, 1978; Clements, 1980; Silva e Casagrande, 1983).

Não foi encontrado correlação entre a dose aplicada de N (N total) e o N foliar, possivelmente devido ao fato de o N encontrar-se mais presente na forma orgânica, havendo necessidade da sua mineralização para haver sua disponibilização à planta, o que provavelmente não ocorreu suficientemente ao longo do cultivo. São muito contraditórios os resultados dos estudos dos efeitos das doses crescentes de fertilizantes nitrogenados sobre a produção de cana-de-açúcar. Neste sentido, Orlando Filho et al. (1977), Ruschel e Vose (1982), Zambello Júnior e Azeredo (1983) não observaram efeitos positivos das doses de N na produção de cana planta de 18 meses, em solo argiloso, enquanto que Alvarez et al. (1991) em dezenove ensaios de adubação NPK em diferentes regiões paulistas, encontraram aumentos médios de 15,2 Mg ha⁻¹ de cana por efeito da maior dose de N aplicada (180 kg ha⁻¹). Da mesma forma, Paes (1994), trabalhando em solo argiloso, em Viçosa-MG, encontrou aumento significativo na produção para doses de até 100 kg ha⁻¹ de N. O potássio e o cálcio foliares também não apresentaram correlação significativa com o K e o Ca do solo, sendo este quadro atribuído à dinâmica de decomposição dos compostos que regulam a disponibilidades dos mesmos no solo. Os teores foliares destes elementos encontraram-se acima dos valores estabelecidos por Orlando Filho (1978) em cana de 6 meses. Os teores de Mg e P foliares correlacionaram-se positivamente como os seus respectivos Mg ($r= 0,77^{**}$) e P remanescente ($r= 0,79^{**}$) do solo, indicando que, para estes nutrientes, a dinâmica de decomposição da MO atendeu prontamente a demanda da cultura. No cômputo geral, notou-se baixa sensibilidade da análise foliar para avaliar necessidades de nutrientes para a cana-de-açúcar. Essa mesma observação também foi feita por Rodriguez e Palhares (1986) e Rossetto et al. (2004).

Os níveis críticos de Ca, expressos em dag kg^{-1} , associados a 90 % da máxima produção da biomassa seca, para os tratamentos CS, SA, SM, TF e M-G foram respectivamente de 6,45, 5,59, 5,86, 7,57 e 5,70 dag kg^{-1} ; para o Mg foram de 2,36, 2,57, 2,20, 2,37 e 4,54 dag kg^{-1} ; para o P foram de 0,96, 0,78, 1,02, 1,34 e 2,04 dag kg^{-1} ; para o K foram de 1,54, 1,29, 2,45, 3,06 e 0,70 dag kg^{-1} ; e para o N foram de 0,66, 0,89, 0,84, 0,81 e 0,17 dag kg^{-1} .

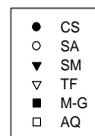
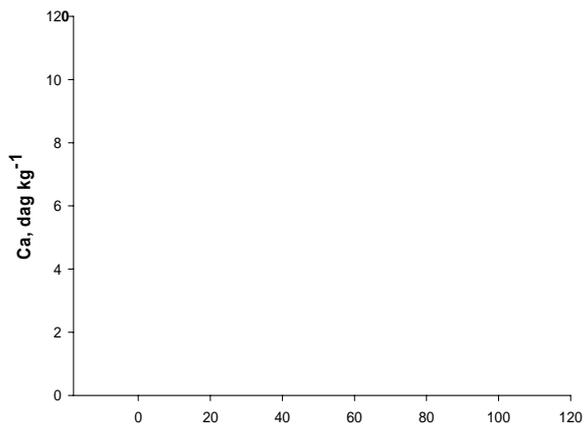
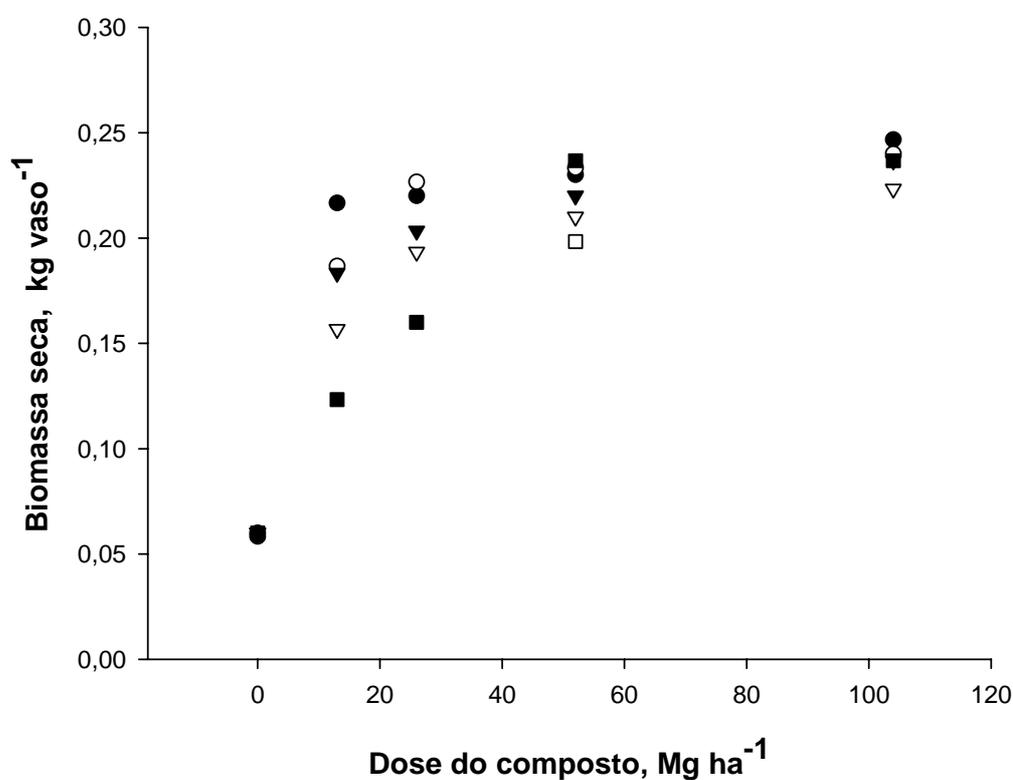


Figura 54. Teores de macronutrientes foliares da cana planta, variedade RB867515, de cinco meses de idade, cultivada em solo submetido à aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana; AQ: adubação química (NPK).

3.2.2. Biomassa seca

A produção de biomassa seca resultante da aplicação dos diversos tratamentos é apresentada na Figura 55. Todos os tratamentos apresentaram a mesma tendência quadrática de incremento de biomassa seca com o aumento da dose, verificando-se pouca diferença entre os mesmos. A partir da aplicação da dose de 35 Mg ha^{-1} , todos os compostos apresentaram produção de biomassa seca superiores a adubação química. Essa produção refletiu o estado geral da fertilidade do solo, sobretudo os aspectos relacionados à disponibilidade de P às plantas, observando-se correlação positiva entre o P remanescente e a biomassa seca nos compostos CS ($r=0,86^{**}$), SA ($r=0,86^{**}$), SM ($r=0,90^{**}$), M-G ($r=0,91^{**}$) e TF ($r=0,96^{**}$).



- A produção de biomassa seca da cana-de-açúcar adubada com compostos orgânicos a partir da dose de 35 Mg ha⁻¹ foi semelhante ou superior à adubada com fertilizante mineral;
- A utilização de composto orgânico contendo cinzas de bagaço de cana não contribui para elevação dos teores de Si “disponível” no solo, não refletindo sobre a redução da fixação do P; e
- Os AH e AF presentes nos compostos contribuíram para redução da fixação de P e o Si proveniente dos pós de rochas do composto SM parece ter regulado também a redução da fixação de P.

5. Bibliografia

- AFIF, E., BARRÓN, V., TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. **Soil Science**, v.159, n. 3, p.207-211, 1995.
- AGUILERA, M. S.; PINO, I. U.; REYES, C. P., CAIOZZI, M. C. Effect of organic matter on soil availability of phosphorus, iron, cooper and zinc in Ososrno. **Agricultura Técnica**, v. 52, n. 4, p. 423-425, 1992.
- ALCARDE, J. C. **Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas**. São Paulo: ANDA, 1992. p. 62 (Boletim técnico, 6)
- ALEXANDER, A. G. **Sugarcane physiology, a comprehensive study of Sacxcharum source-to-sink system**. Amsterdan, Elsevier, 1973. 752 p.
- ALVAREZ V., V. H., NOVAIS, R. F., DIAS, L. E., OLIVEIRA, J. A. Determinação do uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.
- ALVAREZ V., V. H., WUTKE, A. C. P., ARRUDA, H. V., FREIRE, E. S. Adubação da cana-de-açúcar – Adubação NPK em Latossolo Rocho. **Bragantia**, v. 50, p. 359-374, 1991.
- ALVAREZ, V. V. H. **Curso de fertilidade e manejo de solos**. Brasília: ABEAS. 98 p. 1994. (Módulo 11: Avaliação da Fertilidade do Solo).
- ANDERSSON, M. Toxicity and tolerance of aluminium in vascular plants: A literature review. **Water, Air, & Soil Pollution** v. 39, n. 3-4, p. 439 - 462,1988.
- ANDRADE, F. V. **Ácidos orgânicos e adsorção de fosfato em latossolos**. Viçosa: Universidade Federal Viçosa, Departamento de Solos. 56 p. 2001 (Disseratação de Mestrado).
- ARANGO, G., GONZÁLEZ, H. Cambios químicos durante la compostación de residuos de cosecha. **Revista Suelos Ecuatoriales**, v. 29, n. 1, p. 25-31, 1999.
- BHATTI, J. S., COMEFORD, N. B., JOHNSTON, C. T. Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a Spodic horizon. **Soil Science Society America of Journal**, v.62, p.1089-1095, 1998.

- CANELLAS, L. P., SANTOS, G., MORAES, A. A., RUMJANEK, V. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.
- CHIEN, S. H. Reactions of phosphate rocks, rhenania phosphate and superphosphate with an acid soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, p. 705-708, 1978.
- CLEMENTS, H. F. **Sugarcane crop logging and crop control: principles and practices**. Honolulu, University of Hawaii, 1980, 520 p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais; 5º aproximação**. Lavras, 2002, 359 p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Classificação dos Solos. **Manual de métodos e análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA - SNLCS, 1979. n. p.
- GALLO, J. R.; HIROCE, R.; ALVAREZ, R. Levantamento do estado nutricional de canaviais de São Paulo pela análise foliar. **Bragantia**, v. 27, p.3 65-82, 1968.
- GARCÉS, N. P. **Características actuales del humus en los principales tipos de suelos de Cuba**. Nitra: Universidad de Agricultura de Nitra, 1897. 200 p. (Tesis Doctoral).
- GEELHOED, J. S., Van RIEMSDIJK, W. H., FINDENEGG, G. R. Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. **European Journal of Soil Science**, v. 50, n. 3, p. 379-390, 1999.
- GUARÇONI, M., MENDONÇA, E. S. Capacidade tampão de pH do solo e disponibilidade de fósforo pela adição de composto orgânico. **Magistra**, v. 15, n. 2, 2003.
- HATCHER, P. G., BREGER, I. A., MACIEL, G. E., SZEVERENYI, N. M. Geochemistry of humin. In: AIKEN, G. R., McKNIGHT, D. M., WERSHAW, R. L., MacCARTHY, P. (Eds). **Humic Substances in Soil, Sediments, and Water**. Wiley, New York, p. 275-302, 1985.
- HATCHER, P. G., VANDERHART, D. L., EARL, W. L. Use of solid-state ¹³C NMR in structural studies of humic acids and humin from Holocene sediments. **Organic Geochemistry**, v. 2, n. 2, p. 87-92, 1980.
- HAYES, M. H., McCARTHY, P., MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. Structures of humic substances: the emergence of forms, p. 3-31. In: HAYES, M.H., McCARTHY, P., MALCOLM, R.L., SWIFT, R. S. **Humic Substance II: In search of structure: setting the scene**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 764 p.
- HAYNES, R. J. Lime and phosphate in the soil plant system. **Advances in Agronomy**, v.37, p.249-315, 1984.
- HINGSTON, F. J.; ATKINSON, R. J.; POSNER, A. M., QUIRK, J. P. Specific adsorption of the anions on goethite. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 9, 1968, Adelaide. **Proceedings...** Baltimore, International Society of Soil Science, p. 669-678, 1968.

- HINGTON, F. J., POSNER, A. M., QUIRK, J. P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. **European Journal of Soil Science**, v. 23, n. 2, p. 177-191, 1972.
- IYAMUREMYE, F., DICK, R. P. Organic amendments and phosphorus sorption by soils. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 457-461, 1996.
- JONATHAN, E. I., KRISHNANMOORTHY, S. V., MANDHARAN, M. L., MUTHUKRISHNAN, K. Effect of organic amendments on control of sugarcane nematodes. **Bhratiya Sugar**, v. 16, n. 6, p. 37-40, 1991.
- JONES, L. H. P., HANDRECK, K. A. Silica in soils, plants and animals. **Advances in Agronomy**, v. 19, p. 107-149, 1967.
- JONES, L. H. P., HANDRECK, K. A. Studies of silica in the oat plant. III Uptake of silica from soils by plant. **Plant and Soil**, v. 23, n. 1, p. 79-95, 1965.
- KATHIRESAN, M. K. Versatily press mud which boosts sugarcane yields. **SiSSTA Sugar Journal**, v. 17, n. 2-3, 1991.
- KHAN, D. V. **A method of isolating the insoluble fraction (humín) from podzolic soils**. Dokl. Acad. Nauk Lenina, 1945. 78 p.
- KIEL, J. K. **Fertilizantes Orgânicos**. Piracicaba: Ceres, 1985. 492 p.
- KILICASLAN, I., SARAC, H. I., ÖZDEMİR, E., ERMİŞ, K. Sugar cane as an alternative energy source for Turkey. **Energy Conversion and Manegament**, v. 40, n. 1, p. 1-11, 1999.
- KONONOVA, M. M., NOWAKOWSKI, T. Z., NEWMAN, A. C. D. **Soil organic matter**; its nature, its role in soil formation and in soil fertility, 2. Ed. London: Pergamon Press, 1966. 544 p.
- KORNDÖRFER, G. H.; ARANTES, V. A., CORRÊA, G. F., SNYDER, G. H. Efeito da aplicação de silicato de cálcio em solos cultivados com arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 3, p. 623-629, 1999a.
- KORNDÖRFER, G. H.; COELHO, N. M.; SNYDER, G. H. & MIZUTANI, C. T. Avaliação de métodos de extração de silício para solos cultivados com arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 1, p. 101-106, 1999b.
- KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S., NOLLA, A. **Análise de silício: solo, planta, fertilizante**. Uberlândia: UFU, 1ª ed., 2004, 7 p. (Boletim técnico, 2)
- LEITE, P. C. **Interação silício-fósforo em Latossolo-Roxo cultivado com sorgo em casa-de-vegetação**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 87 p. (Tese de Doutorado)
- LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., ROIG, A., SÁCHEZ-MONEDERO, M. A., PERES, B. H., 2005. Effect of mineral enrichment on the humic fraction composition during the composting process. In: EUROPEAN GEOSCIENCES UNION, 2005. **Geophysical Research Abstracts...** Viena, Austria, v. 7, 2005. CD-ROM.
- LIMA, C. C. **Dinâmica de carbono, características químicas do solo, sistema radicular e produção do feijoeiro em resposta à adição de composto à base de dejetos de suínos**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1996. 114 p. (Dissertação de Mestrado).

- MAHIEU, N., POWLSON, D. S., RANDALL, E. W. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. **Soil Science Society America of Journal**, v. 63, p. 307-319, 1999.
- MARCHESINI, A., ALLIEVI, L., COMOTTI, E., FERRARI, A. Long-term effects of quality-compost treatment on soil. **Plant and Soil**, v. 106, n. 2, p. 253-261, 1988.
- MAYNARD, A. A. Sustained vegetable production for three years using composted animal manures. **Compost Science & Utilization**, v.2, n.1, p.88-96, 1994.
- McKEAGUE, J. A., CLINE, M. G. Silica in soil solutions. I. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 43, p. 70-82, 1963a.
- McKEAGUE, J. A., CLINE, M. G. Silica in soil solutions. II. The absorption of monosilic acid by soil and other substances. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 43, p. 83-95, 1963b.
- MENDONÇA, E. S., ROWELL, D. L. Dinâmica de alumínio e de diferentes frações orgânicas de um Latossolo argiloso sob cerrado e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, n. 3, p. 295-303, 1994.
- MENDONÇA, E. S., ROWELL, D. L. Mineral and organic fractions of two Oxisols and their influence on effective cation-exchange capacity. **Soil Science Society America of Journal**, v. 60, p. 1888-1892, 1996.
- MESQUITA FILHO, M. V., TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosquence of soil from de cerrado region (Brazil). **Geoderma**, v. 58, n. 1-2, p.107-123, 1993.
- MESSIAS, A. S., MORAES, F. A. Emprego do lixo urbano na adubação do milho. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20, **Anais...Piracicaba: SBCS**, 1992, p. 384-385.
- MILLER, R. H., KEENEY, D. R. **Methods of soil analysis**. 2. ed. Madison: Am. Soc. of Agron. 1982. (Part 2: Chemical and microbiological properties).
- MORA, M. I. L.; GALINO, G. G.; ESCUDEY, M. C. The role of iron oxides and organic matter on phosphate adsorption in model allophanic synthetic soil. **Agricultura Técnica**, v. 52, n. 4, p. 417-421, 1992.
- MOREIRA, F. M. S., SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Editora UFLA, 2002. 626 p. il.
- MORENO, J. L. **La material orgánica en los agrosistemas**. Madrid: Ministerio de Agricultura Pesca y Aliomentación, 1996. 174 p.
- NIEROP, K. G. J., BUURMAN, P., LEEUW, J. W. Effect of vegetation on chemical composition of H horizons in insipient podzols as characterized by ¹³CNMR and pyrolysis-GC/MS. **Geoderma**, v. 90, n. 1-2, p. 111-129, 1999.
- NOVAIS, R. F., SMYTH, T. J.

- OLIVEIRA, M. G. A. **Determinação, adsorção e deslocamento recíproco de silício e fósforo em Latossolos do Triângulo Mineiro**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1984. 68 p. (Dissertação de Mestrado).
- ORLANDO FILHO, J. **Absorção dos macronutrientes pela cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*), variedade CB41-76 em três grandes grupos de solos do Estado de São Paulo**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 1978, 154 p. (Tese de Doutorado).
- ORLANDO FILHO, J., ZAMBELLO JÚNIOR, E., SOUZA, J. A. G. C. Adubação nitrogenada em quatro variedades de cana planta em solo Latossolo Vermelho-Escuro-orto. **Brasil Açucareiro**, v. 4, p. 6-14, 1977.
- PAES, J. M. V. **Estudo de espaçamentos e fracionamento de doses de nitrogênio no comportamento de três variedades de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*)**. Viçosa, Universidade federal de Viçosa, 1994. 98 p. (Dissertação de Mestrado)
- PAN, Y. C., EDW, K. L., LING, S. H. The effect of bagasse furnace ash on the growth of plant cane. In: CONGRESS INTERNATIONAL SOCIETY OF SUPER TECH, 16, São Paulo, 1978. **Proceedings...** São Paulo, v. 2, p. 883-889, 1978.
- PARRA, M. S., OLIVEIRA, E. L., COSTA, A. Potencial agrônômico do composto de lixo urbano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26, Rio de Janeiro, 1997. **Anais...** Campinas: SBCS, p. 494, 1997.
- PINHEIRO, S., BARRETO, S. B. **“MB-4”: Agricultura Sustentável, Trofobiose e Biofertilizantes**. Porto Alegre: Fundação Juquira Candiru, 1996, 273 p.
- PLANALSSUCAR. **1º Relatório técnico de aproveitamento dos resíduos industriais das destilarias de álcool**. Piracicaba, 1980. 267 p.
- PRADO, R. M.; FERNANDES, F. M. Efeito residual da escória de siderurgia como corretivo da acidez do solo na soqueira da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas v. 27, n. 2, p. 287-296, 2003.
- PRADO, R. M.; FERNANDES, F. M. Escória de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo cultivado com cana-de-açúcar em vasos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 57, n. 4, p. 739-744, 2000.
- PRESTON, C. M., RIPMEESTER, J. A. Application of solution and solid-state ¹³C NMR to four organic soils, their humic acids, fulvic acids, humans, and hydrolysis residues. **Canadian Journal of Spectroscopy**, v. 27, n. 4, p. 99-105, 1982.
- RODRIGUES, J. C.; PALHARES, A. L. Efeito da aplicação de calcário nas propriedades químicas do solo e na produtividade da cana-de-açúcar. In: SEMINÁRIO DE TECNOLOGIA AGRONÔMICA, 3., 1986, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: Copersucar, p. 303-320, 1986.
- ROSSETTO, R., SPIRONELLO, A., CANTARELLA, H., JOSÉ ANTONIO QUAGGIO, J. A. Calagem para a cana-de-açúcar e sua interação com a adubação potássica. **Bragantia**, v. 63, n. 1, p.105-119, 2004.
- ROY, A. C., ALI, M. Y., FOX, R. L., SILVA, S. A. Influence of calcium silicate on phosphate solubility and availability in Hawaiian latosols. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF SOIL FERTILITY. New Delhi, India. Ed. Board, 1971. **Proceedings....** New Delhi, India, v. 1, p. 757-765, 1971.

- RUSCHEL, A. P., VOSE, P. B. Nitrogen cycling in sugarcane. **Plant and Soil**, v. 67, n. 1-3, p. 139-146, 1982.
- SAVAT, N. K., KORNDÖFER, G. H., SNYDER, G. H., DATNOFF, L. E. Silicon nutrition and sugarcane production: A review. **Journal of Plant Nutrition**, v. 12, n. 22, p. 1853-1903, 1999.
- SCHWERTMAN, U., KODAMA, H., FISHER, W. R. Mutual interactions between organics and iron oxides. In: HUANG, P.M., SCHNITZER, M. (Eds.) **Interaction of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: SSSA Spec. Publ. N° 17, WI. 1986. p. 223-247.
- SILVA, L. C. F., CASAGRANDE, J. C. Nutrição mineral de cana-de-açúcar (macronutrientes). In: ORLANDO FILHO, J. coord. **Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil**. Piracicaba, IAA/PLANALSUCAR, 1983, p. 78-99.
- SILVA, M. L. M., CURI, N., BLANCANEUX, P., LIMA, J. M., CARVALHO, A. M. Rotação, adubo verde, milho e adsorção de fosfato em Latossolo Vermelho Escuro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 32, p. 649-654, 1997.
- SIQUEIRA, C. Calagem para plantas forrageiras. In: SIMPÓSIO SOBRE CALAGEM E ADUBAÇÃO DE PASTAGENS, 1, Nova Odessa, SP, 1985. **Anais...**Nova Odessa, p. 476, 1985.
- SMITH, S. R., HADLEY, P. A comparison and inorganic nitrogen fertilizer: their nitrate-N and ammonium-N release characterization and effects on the growth response of lettuce (*Brassica oleracea* var. *capitata* cv. Fortune). **Plant and Soil**, v. 115, n. 1, p. 135-144, 1989.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soil**. New York: Oxford University Press, 1989, 277 p.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- STUERMER, D. H., PETERS, K. E., KAPLAN, I. R. Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 7, p. 989-997, 1978.
- Van SOEST, P. J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, v. 5, n. 56, p. 825-829, 1963.
- YEOMANS, J. C., BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476, 1988.
- ZAMBELLO JÚNIOR, E., ORLANDO FILHO, J. Adubação da cana-de-açúcar na região centro-sul do Brasil. Boletim Técnico **PLANALSUCAR**, v. 3, p. 1-26.

ANEXOS

Quadro 6A. Resumo da análise de variância dos dados de análise de amostras de solos obtidas em experimento em casa de vegetação

FV	GL	Quadrado Médio						
		pH	P	K	Ca	Mg	Al	
Bloco	2	0,0233	0,0389	102,9374	0,0291	0,0041	0,0033	
Tratamento	25	0,9594**	35275,12**	135850,0**	1,8434**	0,4106**	0,0344**	
Fatorial (Trat. x Dose)	24	0,78726**	36070,68**	141501,7**	1,67844**	0,4273**	0,0325**	
Fatorial x Adicional	1	5,090**	16181,91**	209,089**	5,8034**	0,01234**	0,0799**	
Resíduo	50	0,0619	144,1202	21,8632	0,0285	0,0013	0,0088	
Total	77							
CV (%)		4,56	13,30	1,76	14,86	7,54	5,87	

Continua...

Continuação...

FV	GL	Quadrado Médio					
		H+AI	SB	T	CTC	V	m
Bloco	2	0,0640	0,0169	0,01538	0,1115	0,9906	2,7463
Tratamento	25	1,0584**	5,4931**	5,9294**	7,2345**	747,079**	289,8732**
Fatorial (Trat. x Dose)	24	0,3033**	6,4665**	6,0134**	7,3489**	613,068**	286,462**
Fatorial x Adicional	1	19,1813**	5,1114**	3,9134**	4,4893**	3963,35**	371,7414**
Resíduo	50	0,03077	0,0281	0,05264	0,04981	4,9668	8,1782
Total	77						
CV (%)		4,26	7,41	9,33	3,48	6,73	26,20

Continua...

Continuação...

FV	GL	Quadrado Médio						
		C total	N total	P rem	Si	AH	AF	HU
Bloco	2	0,0881	0,000012	5,5940	0,1029	0,00022	0,000033	0,1464
Tratamento	25	6,3438**	0,00529**	132,7359**	40,1823**	0,0086**	0,005907**	1,9612**
Fatorial (Trat. x Dose)	24	6,5077**	0,00550	135,89**	41,7158	0,008315	0,005251	1,9593
Fatorial x Adicional	1	2,4106	0,00039	57,037	3,3766	0,00826	0,0017205	2,0080
Resíduo	50	0,1376	0,00028	2,7777	1,0375	0,000227	0,000093	0,1425
Total	77							
CV (%)		10,50	15,34	4,58	11,86	11,75	4,42	26,85

Quadro 7A. Resumo da análise de variância dos dados de análise foliar de cana-de-açúcar obtidos em experimento em casa de vegetação

FV	GL	Quadrado Médio							
		B Seca	Ca	Mg	N	P	K	S	
Bloco	2	0,00303	310130	223950	0,2109	30461,96	596821	4775,67	
Tratamento	25	0,3061**	10705320	2836786	0,4665	651908,80	2988457	686705,40	
Fatorial (Trat. x Dose)	24	0,3189	11069770	2897459	0,4805	637395,90	344767	538540	
Fatorial x Adicional	1	0,0000002	1958710	1380630	0,1295	1000218	664370000	4242673	
Resíduo	50	0,007368	872483	107957	0,09473	22108,80	1623611	27133,87	
Total	77								
CV (%)		11,34	14,81	13,31	31,06	20,21	52,80	14,59	

CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Diferentes materiais utilizados na formulação de compostos orgânicos resultaram na obtenção de produtos com diferentes quantidades de substâncias húmicas (SH). O enriquecimento mineral desses compostos resultou na formação diferenciada de SH. Os compostos contendo farelo de mamona (M+G e M-G) possibilitaram a obtenção de maiores quantidade de SH do que os compostos a base de bagaço de cana, cinza de bagaço de cana e esterco de galinha poedeira (CS, UR, SA, SM E FN). Contudo, dentre os tratamentos contendo cinza de bagaço de cana, apenas o composto SA atendeu à legislação brasileira de comercialização dos compostos orgânicos. Os demais apresentaram teores de N e, ou, C abaixo do mínimo estabelecido em lei; os elevados conteúdos de cinzas dos referidos compostos contribuíram para redução relativa da concentração de tais elementos.

das perdas de P por lixiviação. Isso indica que o manejo da adubação com esses materiais deve ser feito tendo como base as características dos compostos de modo a minimizar a contaminação ambiental.

A formulação de um fertilizante orgânico mais rico pode ser obtida mediante enriquecimento mineral de compostos orgânicos. A retenção de nutriente pelo composto e seu conseqüente fornecimento às plantas quando da sua aplicação ao solo, ocorre com a mineralização da matéria orgânica. Isto pode contribuir com a auto-suficiência da adubação orgânica, dispensando adubação mineral complementar. Assim, a aplicação destes compostos orgânicos em cultivos de cana-de-açúcar tem efeito equivalente ao da adubação química convencional, apresentando como vantagem adicional o melhor condicionamento do solo e o efeito residual decorrente da adubação orgânica.

Além disso, os minerais primários presentes nos pós de rochas tiveram aumento da sua solubilidade no decorrer do processo de compostagem, constatado pelo favorecimento da nutrição mineral da cana-de-açúcar por meio de ensaio de avaliação agrônômica destes compostos. Embora os compostos orgânicos tenham apresentado maiores teores de AH em relação aos AF, esta tendência não se manteve quando da aplicação de doses crescentes destes compostos ao solo, ou seja, os teores destas frações húmicas no solo, em geral, se inverteram. Isso se deve à presença de grupamentos hidrofóbicos dos AH dos compostos, os quais podem ter sido adsorvidos fortemente pela matriz do solo decorrente da sua baixa densidade de cargas, passando a constituir a fração húmica do solo, o que contribuiu para maior proporção relativa de AF.

Abre-se, portanto, um novo campo de investigações onde diferentes resíduos agroindustriais provenientes ou não da produção de biodiesel, e mesmo lixo urbano, poderão ser enriquecidos com diferentes fontes minerais e suas SH avaliadas quantitativa e qualitativamente. De acordo com suas características, os compostos orgânicos poderão ser destinados ao uso agrícola, biorremediação, ou mesmo políticas públicas que visem redução da intensidade do efeito estufa e de mudanças climáticas globais, no caso da produção de compostos que apresentem SH mais recalcitrantes. Esta proposição pode ser enquadrada como mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), cuja obtenção de composto que apresente menores perdas de C durante compostagem, elevados teores de matéria orgânica humificada e SH mais aromáticos, que sejam resultantes de enriquecimento mineral poderá ser contabilizado como crédito adicional

de C com reduções certificadas de emissões, os quais são negociáveis entre os países como forma de cumprimento de seus compromissos ambientais.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)