

TÂMARA CLÁUDIA DE ARAÚJO GOMES

**RESÍDUOS ORGÂNICOS NO PROCESSO DE COMPOSTAGEM E
SUA INFLUÊNCIA SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM
CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

**RECIFE – PE
Fevereiro de 2011**

TÂMARA CLÁUDIA DE ARAÚJO GOMES

**RESÍDUOS ORGÂNICOS NO PROCESSO DE COMPOSTAGEM E
SUA INFLUÊNCIA SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM
CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo para obtenção do título *Doctor Scientiae*.

**RECIFE – PE
Fevereiro de 2011**

Ficha catalográfica

G633r Gomes, Tâmara Cláudia de Araújo

Resíduos orgânicos no processo de compostagem e sua influência sobre a matéria orgânica do solo em cultivo de cana-de-açúcar / Tâmara Cláudia de Araújo Gomes. -- 2011.
118 f.: il.

Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento.
Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Agronomia, Recife, 2011.
Inclui referências e anexo.

1. Fertilizantes orgânicos 2. Vinhaça 3. Torta de filtro
4. Manejo de solos tropicais 5. Espectroscopia
6. Substâncias húmicas I. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orientador II. Título

CDD 631.4

TÂMARA CLÁUDIA DE ARAÚJO GOMES

Tese intitulada “**RESÍDUOS ORGÂNICOS NO PROCESSO DE COMPOSTAGEM E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências para obtenção do título de *Doctor Scientie*.

Tese defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 2011 pela banca examinadora:

Claudivan Costa de Lima
Examinador

Gustavo Pereira Duda
Examinador

Ignácio Hernan Salcedo
Examinador

Wilson Tadeu Lopes da Silva
Examinador

Clistenes Williams Araújo do Nascimento
Presidente da Banca Examinadora
(Orientador)

À minha querida avó Eulália de Araújo Santos (*in memoriam*), pelo exemplo de coragem, força e paz diante dos desafios que a vida lhe impôs.

Aos meus pais, Aderval e Neide, pela fé que sempre tiveram em tudo que me propus a realizar.

Aos meus irmãos, Herbert e Thaiza, pelo amor e preocupação com a conclusão bem sucedida de mais esta etapa de minha vida profissional.

Ao meu marido, João, companheiro de todas as horas, e aos meus filhos Bruno e Hugo, pelo amor incondicional e paciência que me trouxeram a paz necessária à conclusão deste trabalho.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, cuja infinita bondade me permitiu a superação dos obstáculos para a conclusão desta etapa de minha vida profissional;

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa, por meio da Embrapa Tabuleiros Costeiros, pela oportunidade da realização do curso de doutorado e pelo suporte financeiro para a realização desta pesquisa;

À Universidade Federal Rural de Pernambuco, em especial ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo e seu corpo docente, pela oportunidade e pelos ensinamentos;

Ao Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pelos ensinamentos, orientação e amizade que tornaram possível a realização bem sucedida do meu curso de doutorado.

Ao Prof. Ignácio Hernan Salcedo, pela co-orientação e clareza que sua visão científica apurada me proporcionou desde a avaliação de meu projeto de tese.

Ao pesquisador Dr. Marcelo Ferreira Fernandes, da Embrapa Tabuleiros Costeiros, pela amizade, sugestões e excelente acompanhamento como conselheiro acadêmico.

Ao Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva, pela amizade e inestimável colaboração e ensinamentos, os quais me apresentaram ao mundo da espectroscopia de RMN.

Aos Drs. Claudivan Costa de Lima e Vinícius Benites, pela amizade e constantes e valiosas sugestões durante a condução das análises laboratoriais.

À Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori pelos valiosos apoio e discussões durante as análises de fluorescência em São Carlos;

Ao Dr. Ladislau Martin Neto, cuja receptividade e solidariedade não só abriram as portas da Embrapa Instrumentação para a realização deste trabalho, mas também me permitiram o primeiro contato com o estudo das substâncias húmicas;

Aos Profs. Dr. Gustavo Pereira Duda e Rômulo Menezes pelas valiosas sugestões por ocasião dos exames de qualificação e defesa de tese;

À Universidade Federal de Alagoas, em especial ao Instituto de Química e Biotecnologia – IQB, aqui representado pelos Profs. Antônio Euzébio Goulart Sant’Ana, Simoni e Mário Meneghetti e Edson de Souza Bento, bem como ao Centro de Ciências Agrárias – CECA, representado pelos Profs. Cícero Alexandre, José Paulo Vieira e Mauro Wagner de Oliveira. O meu muito obrigado, pois o espaço e apoio concedido nos seus laboratórios viabilizaram a realização deste trabalho;

À Embrapa Instrumentação e a todo seu quadro de funcionários, cuja acolhida e presteza me fizeram sentir em casa, me disponibilizando toda a infra-estrutura e permitindo ter a agilidade necessária à análise das substâncias húmicas

Ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, aqui representado pela Prof. Maria Olímpia Rezende e pelo técnico Thiago Abraão Silva, cuja permissão de uso da infra-estrutura laboratorial viabilizou as análises FTIR.

À Cooperativa de Colonização Agropecuária e Industrial Pindorama Ltda e a todos seus funcionários, aqui representados pelo seu presidente Klécio José dos Santos e pelos técnicos Luzenilton Brito e Lucélio, pela disponibilização das áreas experimentais e por todo apoio logístico que viabilizaram os trabalhos de campo.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF, aqui representada pelo Prof. Luciano Canellas, pela análise elementar das substâncias húmicas;

À amiga Lívia, cujo treinamento, acolhida e dedicação em São Carlos, me permitiram a realização das extrações das substâncias húmicas.

À amiga/irmã, Dra. Maria Sonia Lopes da Silva, da Embrapa Solos, pela cumplicidade, solidariedade e carinho com que sempre me acolheu e apoiou durante todo o período de realização deste curso.

Aos amigos da Embrapa Solos, Josué Francisco da Silva Júnior, José Coelho de Araújo Filho e Aldo Pereira Leite, pelo constante apoio, solidariedade e, sobretudo pela amizade.

Às estagiárias Taís Almeida Santos, Gleice do Nascimento e Daniele de Oliveira, da Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo, da Embrapa Tabuleiros Costeiros e Camile Miranda, cujo compromisso e seriedade viabilizaram a realização desta pesquisa: sem vocês, meninas, eu não teria conseguido;

Aos colegas da Embrapa Tabuleiros Costeiros: Walane de Mello Ivo, pelo companheirismo e compartilhamento de experiências profissionais e acadêmicas durante nosso período acadêmico em comum; José Carlos, Cleverson, Diógenes, Manuel Teixeira e Antonio de Sousa, cujo revezamento me forneceu o apoio à condução dos experimentos em campo; Robson Dantas, Daise Marinho, José Guedes e Robinson Fontes, pelo apoio nos laboratório da Embrapa em Aracaju; às “Meninas da Biblioteca”, Josete Melo e Tácia Capelão, cuja eficiência me viabilizou o acesso aos muitos materiais bibliográficos solicitados; a todos os funcionários da Embrapa Tabuleiros Costeiros lotados na UEP de Rio Largo;

Aos amigos Aldy Santos e Cenira, cuja colaboração e solidariedade constantes, facilitaram a superação de diversos obstáculos operacionais encontrados;

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa e Recursos Naturais do IQB-UFAL, Edjane, Cristhiiane, Rose, Élica, Érica, Luciana, Ana, Milena, Mariana, Michael, Paulo Pedro, Benício, Karlos, Lúcio, pelos bons momentos compartilhados, pela amizade e solidariedade;

À Maria do Socorro Santana e Eliane de Araújo Pires, pelo profissionalismo, amizade e alegria que suavizam nosso percurso acadêmico;

Aos colegas de Pós-Graduação: Maria de Fátima, Leila, Vânia, Edivan, Michelangelo, Rosemberg, Guilherme, Patrícia Ribeiro, Milton César, Carol Bionde, por todos os momentos e conhecimento compartilhados.

Aos colegas dos Laboratórios de Fertilidade e de Microbiologia do Solo de UFRPE: Airon, João Paulo, Adelazil Vinícius Eriberto, Bruno, Márcio, Agenor, Monalisa e ao meu “ex-pupilo” Antonio Cezar Guilherme, pelo apoio, convívio e amizade;

Ao meu pai, Aderval Freire de Araújo, cuja colaboração, criatividade e engenhosidade facilitaram enormemente meus trabalhos em laboratório;

À minha mãe, Neide Freire de Araújo, cuja solidariedade incondicional a fez vestir um jaleco e ir me ajudar em laboratório na ocasião em que ainda não tinha quem me auxiliasse no início do fracionamento das substâncias húmicas;

À Giseli Dantas Ferreira pela dedicação aos meus filhos, a qual permitiu as minhas ausências durante o período de realização das disciplinas em Recife, e pelo auxílio nas atividades em laboratório;

Aos meus irmãos Thaiza e Herbert pela cumplicidade e carinho;

Aos meus cunhados e demais familiares pelo apoio e incentivo.

Ao meu marido, João Gomes da Costa e aos meus filhos Hugo e Bruno de Araújo Gomes, os quais, como se não bastasse a união, confiança e compreensão, por vezes me ajudavam quer na digitação dos dados, quer me acompanhavam nas atividades de laboratório.

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

Muito obrigada!

BIOGRAFIA DA AUTORA

TÂMARA CLÁUDIA DE ARAÚJO GOMES, filha de Aderval Freire de Araújo e Neide Freire de Araújo, nasceu em Maceió, Alagoas, em 09 de janeiro de 1964.

Em março de 1981 ingressou na Universidade Federal de Alagoas, onde, em agosto de 1985, recebeu o título de Engenheira Agrônoma.

Em novembro de 1986 prestou concurso público para a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, ingressando em seu quadro efetivo em agosto de 1987, tendo sido lotada na então Unidade de Execução de Pesquisa de Âmbito Estadual de Rio Branco, no Estado do Acre.

Em março de 1993 ingressou no Programa de Solos e Nutrição de Plantas, pela Universidade Federal de Viçosa, em Minas Gerais, onde concluiu o curso em nível de Mestrado em agosto de 1995.

Em fevereiro de 1999, transferiu-se para a Embrapa Semiárido, em Petrolina, Pernambuco, tendo permanecido naquele Centro de Pesquisa até junho de 2004, quando se transferiu para a Unidade de Execução de Pesquisa de Rio Largo, órgão da Embrapa Tabuleiros Costeiros, em Alagoas, onde está lotada até o momento.

Em março de 2007, ingressou em curso em nível de Doutorado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco.

SUMÁRIO

RESUMO.	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	3
3.1. <i>Fontes de matéria orgânica na agroindústria da cana-de-açúcar</i>	3
3.2. <i>A matéria orgânica do solo (MOS)</i>	6
3.3. <i>A compostagem</i>	8
3.4. <i>Efeitos dos compostos sobre a MOS</i>	11
3.5. <i>A caracterização dos compostos orgânicos</i>	12
3.6. <i>Extração, fracionamento e caracterização das substâncias húmicas</i>	13
4. LITERATURA CITADA	15
CAPÍTULO I - Dinâmica de parâmetros bioquímicos e espectroscópicos durante o processo da compostagem de diferentes resíduos e níveis de adição de vinhaça.	22
RESUMO	23
1. INTRODUÇÃO	24
2. MATERIAL E MÉTODOS	25
<i>Montagem do experimento</i>	25
<i>Caracterização durante o processamento dos compostos</i>	27
<i>Carbono solúvel em água (CSA)</i>	29
<i>Capacidade de troca de cátions (CTC)</i>	29
<i>Atividade microbiana</i>	30
<i>Fracionamento da matéria orgânica</i>	31
<i>Extração e purificação das substâncias húmicas</i>	32
<i>Análise elementar</i>	34
<i>Análises espectroscópicas</i>	34
<i>Índices de humificação</i>	35
<i>Análises estatísticas</i>	36
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
3.1. <i>Temperatura</i>	36
3.2. <i>pH</i>	37
3.3. <i>Condutividade elétrica (CE)</i>	39
3.4. <i>Carbono orgânico e nitrogênio total</i>	41
3.5. <i>Relação C/N</i>	45
3.6. <i>Cinzas e Índice de Mineralização do Composto (IMC)</i>	46
3.7. <i>Carbono solúvel em água (CSA) e Índice de Solubilidade do Composto (ISC)</i>	49
3.8. <i>Atividade Microbiana</i>	52
3.9. <i>Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e relação CTC/C</i>	54
3.10. <i>Fracionamento da matéria orgânica (AH, AF e material particulado) e Índice de Humificação (IH)</i>	57
3.11. <i>Análise elementar das substâncias húmicas</i>	61

3.12. Análises espectroscópicas	65
3.12.1. Espectroscopia na região do Infra-vermelho com transformada de fourrier (FT-IR)	65
3.12.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN	68
4. CONCLUSÕES	73
5. LITERATURA CITADA	74
CAPÍTULO II - Influência de diferentes compostos orgânicos sobre a qualidade da matéria orgânica do solo e produtividade da cana-de açúcar	81
RESUMO	82
1. INTRODUÇÃO	83
2. MATERIAL E MÉTODOS	84
<i>Local de estudo</i>	84
<i>Montagem do experimento</i>	85
<i>Coletas e análises das amostras de solo</i>	87
<i>Análises espectroscópicas</i>	89
<i>Espectroscopia de fluorescência de luz UV-Vis</i>	89
<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do ¹³C – RMN ¹³C</i>	90
<i>Avaliação da produtividade da cana-de-açúcar</i>	90
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
3.1. Alterações nas características químicas do solo	90
3.1.1. Fertilidade do solo	90
3.1.1.1. pH	90
3.1.1.2. Cálcio, magnésio, potássio e fósforo	91
3.1.1.3. Teores de matéria orgânica	94
3.1.1.4. Capacidade de troca de cátions - CTC	95
3.1.1.5. Carbono solúvel em água (CSA) ao longo do perfil	96
3.1.1.6. Nitrato ao longo do perfil	98
3.1.2. Substâncias húmicas	99
3.1.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de UV-Vis	99
3.1.2.2. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear ¹³ C – RMN ¹³ C	105
3.2. Efeito sobre a produtividade da cana-de-açúcar	109
4. CONCLUSÕES	111
5. LITERATURA CITADA	112
ANEXO	115

GOMES, TÂMARA CLÁUDIA DE ARAÚJO. D.Sc. Universidade Federal Rural de Pernambuco, fevereiro de 2011. **Resíduos orgânicos no processo de compostagem e sua influência sobre a matéria orgânica do solo em cultivo de cana-de-açúcar.** Orientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Co-orientador: Ignácio Hernan Salcedo.

RESUMO

No cenário de demanda crescente por fertilizantes, a melhoria do processo de ciclagem de nutrientes no sistema solo-planta como estratégia de manejo tem-se mostrado adequada, sobretudo naqueles sistemas de alta produção de resíduos como é o caso da cana-de-açúcar. A presente tese foi desenvolvida com o objetivo de avaliar o efeito da vinhaça na irrigação de leiras de compostagem de resíduos da agroindústria sucro-alcooleira, sobre aspectos quantitativos e qualitativos de substâncias húmicas do composto e do solo, bem como analisar a viabilidade agrônômica desses compostos para a cultura da cana-de-açúcar. A fase sólida dos compostos foi constituída por uma mistura única de bagaço de cana de açúcar, torta de filtro, esterco bovino e fosfato natural de Gafsa, os quais foram submetidos à irrigação com concentrações crescentes de vinhaça (0, 25, 50, 75, 100 %). Incluiu-se um tratamento com a mesma formulação sólida enriquecida com sulfato de potássio sem vinhaça e um tratamento unicamente com torta de filtro (TF). Ao final do período de compostagem verificou-se que a qualidade dos compostos com vinhaça foi, em geral, semelhante ao do composto produzido com água, apresentando, no entanto, a vantagem de possuir maior capacidade de troca catiônica; todos o compostos obtidos apresentaram valores de N, C, pH e relação C/N dentro dos limites fixados pela legislação vigente, sendo considerados adequados para uso agrícola; os ácidos húmicos dos compostos e, principalmente, da torta de filtro mostraram ter composição consideravelmente mais alifática que aromática; a torta de filtro apresentou maior capacidade de troca catiônica que os compostos, a qual é devida principalmente aos ácidos fúlvicos; a compostagem mostrou-se eficiente na reciclagem da vinhaça favorecendo a sua transformação em um insumo de alto valor agrônômico isento do potencial poluidor original. Durante três ciclos de cultivo de cana-de-açúcar, os seis compostos orgânicos e torta de filtro processados foram avaliados quanto à sua influência sobre a fertilidade e substâncias húmicas de um Argissolo Amarelo Distrocoeso típico, bem como sobre a produtividade da cultura. Os tratamentos foram constituídos pela aplicação de quatro doses (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹) dos compostos e torta de filtro, tendo-se acrescentado uma testemunha

absoluta e uma testemunha com fertilização mineral. Os resultados mostraram que: houve elevação do pH do solo e incrementos nos teores de Ca, Mg, K, MO e, principalmente, P, com os maiores efeitos tendo sido proporcionados pela torta de filtro e os menores, pelo composto enriquecido com sulfato de potássio; os compostos que receberam vinhaça e o que recebeu sulfato de potássio aumentaram os teores de carbono solúvel em água na camada de 0-10 cm de profundidade, enquanto que a torta de filtro aumentou os teores de nitrato até os 40 cm; os ácidos húmicos do solo com torta de filtro mostrou indícios de incorporação de C-alquílico e grupamentos carboxílicos em sua estrutura, conferindo-lhe maior resistência à degradação e reatividade; os ácidos húmicos do composto irrigado com vinhaça pura mostraram a incorporação de grupamentos fenólicos os quais têm impacto positivo sobre a CTC; a produtividade da cana refletiu o estado geral da fertilidade do solo proporcionado pelo uso dos compostos orgânicos e torta de filtro em estudo, resultando em valores (80 a 96 Mg ha⁻¹), estatisticamente semelhantes ao do tratamento com fertilização mineral (79 Mg ha⁻¹).

Palavras-chave: Fertilizantes orgânicos, manejo de solos tropicais, vinhaça, substâncias húmicas, espectroscopia.

GOMES, TÂMARA CLÁUDIA DE ARAÚJO. D.Sc. Universidade Federal Rural de Pernambuco, February 2011. **Organic wastes in the composting process and their effects on organic matter in soil under sugarcane cultivation.** Adviser: Clístenes Williams Araújo do Nascimento. Co- Adviser: Ignácio Hernan Salcedo.

ABSTRACT

Due to the growing demand for fertilizers, cycling nutrients in the soil-plant system is a fundamental management strategy. This is especially adequate to such crops as sugarcane that yields a high amount of residues. The work was carried out to evaluate the effect of using vinasse to water piles of residues of the sugarcane industry. The quantitative and qualitative aspects of the humic substances in both the compost and the soil were studied in order to assess the agronomic efficiency of these substances for sugarcane cropping. The compost piles consisted of a mixture of sugarcane bagasse, filter cake, cow manure, and Gafsa rock phosphate that were submitted to irrigation with increasing proportions of vinasse (0, 25, 50, 75, 100%). A treatment with the same solid phases (except vinasse) enriched with potassium sulfate and a treatment with filter cake only were included. The results showed that the quality of the composts treated with vinasse was similar to the compost irrigated with water. However adding vinasse to compost increased the cation exchange capacity (CEC). All the composts posed N, C and pH values as well as C/N ratio within the limits set by legislation hence they are suitable for agricultural use. The humic acids in compost, and mainly in the filter cake, were more aliphatic than aromatic. The filter cake presented the highest CEC probably due its fulvic acids concentration. Composting proved to be effective for vinasse recycling, yielding a product with high agronomic value and free of potential pollutants. The effects of the composts and filter cake on soil fertility, humic substances, and crop productivity were evaluated for three cycles of sugarcane cropping. The treatments comprised four rates of composts or filter cake (0, 9, 18 and 27 Mg ha⁻¹) plus a control with mineral fertilizers. There was an increase for pH and concentrations of P, Ca, Mg, K and organic matter, being the greatest effect owing to filter cake addition and the lowest to the compost enriched with potassium sulfate. The compost amended with vinasse and potassium sulfate increased water soluble carbon for the 0-10 cm soil depth whereas filter cake increased nitrate contents up to the 40 cm depth. The

humic acid in soil treated with filter cake tended to incorporate alkyl carbon and carboxylic groups in its structure, which promote high recalcitrance and reactivity. On the other hand the humic acids in the compost watered with vinasse presented more phenolic compounds. The sugarcane yield depended on the soil fertility improvements due to organic residues added to soil. Such additions resulted in productivity (80 to 96 Mg ha⁻¹) statistically similar to that obtained by mineral fertilizing (79 Mg ha⁻¹).

Keywords: Keywords: Organic fertilizers, tropical soil management, vinasse, humic substances, spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil é hoje o quarto maior consumidor de fertilizantes minerais do mundo, atrás apenas da China, dos Estados Unidos e da Índia. Atualmente, a demanda nacional por fertilizantes tem aumentado a taxas muito superiores ao crescimento da oferta, tornando-se necessária uma importação cada vez maior. Em 2007, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), foram produzidas 3.253 mil toneladas (27,4%) de NPK e importadas 8.613 mil toneladas (72,6%). Essa dependência externa é preocupante e pode tornar-se um entrave à produção e à competitividade dos produtos brasileiros (BNDES, 2010). Em virtude da existência de fontes significativas de resíduos orgânicos que podem parcialmente a demanda por alguns nutrientes em escala regional, uma das medidas alternativas, e com uma perspectiva ambiental bem menos impactante, é o aproveitamento destes resíduos para a produção de fertilizantes. Depois de submetidos a tratamentos adequados e por conterem altos teores de matéria orgânica, o uso de resíduos orgânicos garantirá o retorno ao solo da matéria orgânica que gradualmente é consumida e oxidada em áreas cultivadas, contribuindo para o maior armazenamento de C no solo, aumento da CTC, complexação de elementos tóxicos e micronutrientes, melhoria ou manutenção da estrutura, infiltração e retenção de água, aumento da aeração, atividade e diversidade microbianas (Chen e Avnimelech, 1986; Ceretta et al., 2003).

A presente tese é composta por dois capítulos que visam avaliar, neste cenário de demanda crescente por nutrientes, a utilização de resíduos orgânicos com esta finalidade. No Capítulo I, o processamento de resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar por meio da compostagem é estudado com ênfase no uso de concentrações crescentes de vinhaça no líquido de irrigação das leiras. Embora não completamente entendida, a compostagem é uma estratégia tradicional de reciclagem de resíduos orgânicos, cujo produto final constitui insumo de alto valor agrônômico. A compostagem em leiras é um processo aeróbio, que combina fases mesofílicas e termofílica, provocadas pelas atividades metabólicas combinadas de uma vasta e dinâmica população mista de microrganismos aeróbios em rápida sucessão. A matéria orgânica heterogênea da matéria-prima é transformada, após um período adequado de compostagem que inclui fases de bio-oxidação e maturação, em um produto final estabilizado por meio da mineralização e

humificação parcial (Satisha e Devarajan, 2007). Uma vez que a compostagem se trata de um processo parcialmente controlado, há que se conhecerem melhor as alterações sofridas pela matéria orgânica decorrentes do manejo e dos resíduos empregados, de forma a se obter um produto final consonante com o destino a que se propõe. O grau de humificação do composto, por exemplo, depende do estágio de decomposição das substâncias nele presentes, e isso se mostra determinante do seu papel no solo, podendo atuar como fonte de nutrientes e, ou, como condicionador (Melo et al., 2008). No Capítulo I, a qualidade do produto final resultante da maturação da torta de filtro pura e da mesma formulação de resíduos sólidos, agora aditivada com sulfato de potássio, mas sem uso da vinhaça, também é considerada.

Os efeitos do uso por três anos de diferentes doses dos compostos orgânicos e da torta de filtro maturada sobre características da matéria orgânica do solo (MOS) foram avaliados no Capítulo II em uma área de cultivo de cana na Zona da Mata do Estado de Alagoas. Uma vez que as substâncias húmicas (SH) são os mais abundantes e importantes constituintes da MOS, informações detalhadas sobre o efeito que os compostos podem exercer sobre a qualidade, química e funções das substâncias húmicas nativas do solo são de extrema importância para o uso agronomicamente eficiente, e ambientalmente seguro, de resíduos orgânicos no solo (Senesi et al, 1996). Em razão da complexidade e heterogeneidade das SH, mudanças na sua composição molecular não são facilmente detectadas, sendo necessário o uso de técnicas analíticas mais sofisticadas com este objetivo. Nesse contexto, técnicas espectroscópicas têm possibilitado a obtenção de resultados que escrutinam a “caixa preta” que era a MOS poucas décadas atrás (Soares, 2009). A maioria das informações disponíveis sobre os efeitos dos compostos orgânicos no solo e sobre a qualidade da MOS tem sido gerada principalmente em solos de regiões temperadas, com poucos estudos desenvolvidos em solos tropicais (Rivero et al., 2004). Dessa forma, por meio da combinação do uso de técnicas convencionais e espectroscópicas, o Capítulo II se propõe a contribuir para o aumento de informações que proporcionem o maior entendimento das alterações sofridas pela MOS com o uso dos compostos orgânicos em estudo. Por fim, o comportamento produtivo da cana-de-açúcar resultante do uso das diferentes doses dos compostos e da torta de filtro maturada foi avaliado e também é apresentado no Capítulo II. Em Alagoas, a maior parte das áreas cultivadas com cana-de-açúcar está localizada em solos de Tabuleiros Costeiros, que se caracterizam pela baixa

fertilidade natural, havendo a necessidade de técnicas que garantam a disponibilidade adequada de nutrientes para os cultivos. Dessa forma, a avaliação agrônômica dos resíduos compostados se faz necessária de forma a se possibilitar a proposição de ações de manejo que maximizem os seus efeitos sobre a cultura da cana.

2. OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Avaliar o efeito da adição de vinhaça na irrigação de leiras de compostagem de resíduos da agroindústria sucro-alcooleira, sobre aspectos quantitativos e qualitativos de substâncias húmicas do composto, bem como o efeito da aplicação destes compostos orgânicos sobre características do solo e produtividade da cana-de-açúcar.

Objetivos Específicos

- Caracterizar as transformações bioquímicas e espectroscópicas da matéria orgânica durante o processo de compostagem e a qualidade do composto produzido;
- Avaliar o potencial agrônômico dos compostos obtidos para promover melhorias de fertilidade do solo e para favorecer o desenvolvimento da cana-de-açúcar.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Fontes de matéria orgânica na agroindústria da cana-de-açúcar

A agroindústria canavieira, em razão das extensas áreas de produção, é geradora de grandes quantidades de resíduos, os quais, pela natureza orgânica, pela ausência de contaminantes e pela baixa concentração de metais ou outros compostos indesejáveis, têm alto valor agregado. Esses resíduos podem ser utilizados como fertilizantes ou como fonte de energia, podendo, desta forma, retornar em sua quase totalidade ao sistema produtivo (Ivo et al., 2008).

Para a safra 2010/2011, a CONAB (2010) estima que a produção nacional de cana-de-açúcar destinada à indústria sucroalcooleira será de 651,51 milhões de

toneladas, das quais 45,13% (294,02 milhões de toneladas) para a fabricação de açúcar e 54,87% (357,49 milhões de toneladas) para a produção de álcool. Considerando-se estes valores, chega-se a estimativas de 123 milhões de toneladas de bagaço de cana, 17 milhões de toneladas de torta de filtro e 241 milhões de m³ de vinhaça resultantes do processamento de açúcar e álcool no Brasil, apenas nesta safra.

O bagaço de cana é, sem dúvida, o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil (Silva et al., 2007). O bagaço é o resíduo resultante da moagem da cana para a extração do caldo ou após o processo de extração do caldo por difusão, sendo gerado em uma proporção de 260 kg por tonelada de cana moída. Em sua composição, o bagaço de cana apresenta em torno de 26% de lignina, 27% de hemicelulose e 47% de celulose, com uma pequena fração mineral (1,61%) onde predomina o silício (Canilha et al., 2007). Trata-se de um material com relação C/N muito elevada. Apesar de grande parte do bagaço produzido ser utilizado pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e na geração de energia elétrica, seu uso não está restrito a esse fim. Devido à grande quantidade produzida e a suas características físicas e químicas, esse material encontra um vasto campo de utilização, dentre eles na produção de ração animal, na indústria química, na fabricação de papel, papelão e aglomerados, como material alternativo na construção civil, e na produção de biomassa microbiana (Silva et al., 2007). Por outro lado, o retorno de seu excedente como fonte de matéria orgânica para o solo é outra forma de fortalecimento do sistema produtivo da cana.

A torta de filtro é o resíduo proveniente da etapa de clarificação durante a produção do açúcar, a qual consiste, essencialmente, na purificação do caldo obtido na moenda. Nesse processo, adiciona-se ao caldo de cana aquecido, uma suspensão de hidróxido de cálcio, que promove a floculação de colóides orgânicos, bem como a precipitação de sais de cálcio, sobretudo, fosfato. A suspensão obtida no processo descrito é deixada decantar, resultando em caldo límpido e em uma borra, formada pelos compostos orgânicos e inorgânicos que foram insolubilizados. A borra é misturada ao bagaço de cana finamente moído e submetida à filtração a vácuo, resultando num material com umidade em torno de 75% que vem a ser a torta de filtro. Sua composição varia em função do tipo de solo, variedade e estágio de maturação da cana, dentre outros. Dentre os nutrientes principais, nota-se a predominância de nitrogênio orgânico, cálcio e fósforo que são precipitados. O teor de potássio nesse material é baixo devido à solubilidade de seus sais. A matéria

orgânica da torta de filtro recém preparada é constituída essencialmente por bagaço de cana fresco, entretanto a sua inclusão na torta de filtro com compostos orgânicos nitrogenados floculados do caldo, faz com que o teor de nitrogênio do material se eleve, determinando uma relação C/N como o valor médio 26,1 (Firme, 2005). Algumas destilarias autônomas têm introduzido o sistema de clarificação do caldo, obtendo também, este resíduo. A produção média de torta de filtro está na faixa de 18 a 30 kg Mg⁻¹ de cana moída (Korndörfer, 2004). A torta de filtro é normalmente aplicada em sulcos durante a operação de plantio ou espalhado no campo. Vários estudos indicam ganhos de produção de cana-de-açúcar com esta prática, principalmente aplicando a torta de filtro compostada (relação C/N média é de 17/1) no sulco de plantio (Conde et al., 2005). As recomendações de doses empregadas atualmente (80 a 100 Mg ha⁻¹, em pré-plantio em área total ou 20 a 35 Mg ha⁻¹ no sulco de plantio, ou ainda 40 a 50 Mg ha⁻¹ nas entrelinhas) superam em muito a quantidade de torta gerada (3,5 Mg por 100 Mg de cana produzida), expondo a insuficiência deste resíduo para o atendimento da demanda.

A vinhaça é o resíduo derivado da produção de álcool após a fermentação e destilação do mosto (Ferreira, 2009). O efluente é caracterizado pelas altas demandas química e biológica de oxigênio (respectivamente, DQO – 80.000-100.000mg/l; DBO – 40.000-50.000mg/l), além de baixo pH, forte odor e cor marrom escura (Satyawali e Balakrishanan, 2008). A utilização agrícola da vinhaça é rotina em muitas regiões canavieiras do país, com aumentos notórios na produção de cana-de-açúcar (Orlando Filho et al., 1983, citado por Canellas et al., 2003; Glória, 1997; CETESB, 2004), embora seu uso *in natura*, de forma indiscriminada ou excessiva, seja reportado com preocupação por alguns autores face ao seu potencial poluidor para o solo e águas subterrâneas (Szmrecsányi, 1994; Ludovice, 1996; Piacente e Piacente, 2004). Pereira (2003) apresentando um levantamento bibliográfico sobre os impactos provocados pela disposição de vinhaça no solo na qualidade da água subterrânea expõe resultados controversos encontrados nas pesquisas. Os impactos da aplicação da vinhaça no solo e na água subterrânea variam de acordo com as condições fisiográficas da área, da composição química da vinhaça e do volume e da periodicidade de aplicação. Notadamente são contaminadoras as disposições em áreas de sacrifício, em canais de transporte de vinhaça, lagoas de acumulação e tanques de rejeitos sem impermeabilização.

3.2. A matéria orgânica do solo (MOS)

A matéria orgânica do solo (MOS) é universalmente reconhecida como um dos principais fatores responsáveis pela fertilidade do solo, produção agrícola, proteção contra contaminação, degradação, erosão e desertificação (Chen e Avnimelech, 1986; Piccolo, 1996; Mielniczuc, 1999; Senesi et al., 2007; Dou et al., 2008). Nos solos altamente intemperizados dos trópicos, a MOS desempenha um papel importante na produtividade, uma vez que representa o reservatório e fonte dominante de nutrientes para as plantas (por exemplo, N, S), influencia o pH, a capacidade de troca catiônica (CTC), a capacidade de troca de ânions (CTA) e estrutura do solo (Zech et al., 1997). Os benefícios da MOS à fertilidade do solo, aliada à sua importância no fenômeno do aquecimento global, tem impulsionado as atividades de pesquisa sobre sua dinâmica no ambiente tropical.

A matéria orgânica do solo é constituída, basicamente, de dois tipos de substâncias: as húmicas (ácido húmico, fúlvico e húmica) e as não húmicas (proteínas aminoácidos, polissacarídeos, ácidos orgânicos de baixo peso molecular, ceras e outros). As substâncias húmicas representam o mais recalcitrante e estável reservatório de carbono orgânico no solo (Piccolo, 1996; Piccolo et al., 2004). Suas frações apresentam características químicas, físicas e morfológicas diferenciadas entre si, sendo a sua distribuição no solo considerada como um indicador da qualidade da matéria orgânica (Canelas et al., 2003).

Stevenson (1994) define as substâncias húmicas (SH) como uma série de polímeros amorfos de coloração amarela, marrom a preta, de peso molecular relativamente alto e formados por reações de sínteses secundárias, bióticas e abióticas, sendo encontradas no solo como: i) agregados macromoleculares insolúveis; ii) como macromoléculas ligadas entre si por meio de pontes de cátions di e trivalentes; iii) associadas aos minerais por meio de pontes catiônicas, pontes de hidrogênio e reações de troca de ligantes, ou iv) oclusas nas entrecamadas de argilominerais expansivos.

Em Piccolo (2002), um entendimento alternativo sobre a natureza conformacional das substâncias húmicas é discutido mediante o levantamento na literatura de evidências que sugerem que estas seriam associações de moléculas pequenas e heterogêneas, derivadas da degradação e decomposição de materiais orgânicos mortos que se organizam em estruturas supramoleculares. O principal aspecto envolvido é que sua estabilização se daria predominantemente por forças dispersivas fracas ao invés de ligações covalentes. Ligações hidrofóbicas (van der

Waals, π - π , CH- π) e pontes de hidrogênio seriam responsáveis pelo aparente grande tamanho molecular das SH, tornando-se mais importante com o aumento do pH. À luz da discussão ainda dominante a respeito da conformação estrutural das SH, Canellas e Rumjanek (2005) ponderam que, como fruto de um processo ecológico complexo, as SH não podem ser particularizadas em modelos estruturais discretos, muito embora o uso dos modelos possa colaborar para o estudo da sua função no ambiente. Dessa forma, sendo um problema complexo, a expectativa é de que o debate sobre a estrutura das SH e sua funcionalidade ainda perdure por muito tempo.

A separação das substâncias húmicas em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas resulta do procedimento clássico de extração do solo definido-as operacionalmente em relação às suas solubilidades em meio aquoso em função do pH da solução extratora (Tombácz e Meleg, 1990). Os AH e AF representam a porção solúvel em meio alcalino, de maior reatividade e, conseqüentemente, de maior polaridade. Os AF são os compostos húmicos de maior solubilidade por apresentarem maior polaridade e menor tamanho molecular, sendo os principais responsáveis por mecanismos de transporte de cátions dentro do solo, por meio de complexos organometálicos. Os AH são os compostos mais estudados e apresentam pouca solubilidade nas condições de acidez normalmente encontradas em solos tropicais. Estes compostos são responsáveis pela maior parte da CTC de origem orgânica em camadas superficiais de solos. A humina apesar de apresentar baixa reatividade, é responsável por mecanismos de agregação de partículas (Benites et al., 2003).

A maior parte da acidez do AH é devida a grupos carboxílicos, fenólicos-OH e/ou grupos enólicos, os quais se dissociam desenvolvendo carga negativa em uma larga faixa de pH. O grau em que estes grupos são ionizados ou protonados depende dos valores de pH do ambiente. A sua abundância e distribuição têm uma influência significativa na interação entre os AH e uma vasta gama de substâncias, incluindo metais, poluentes orgânicos e inorgânicos em solos e águas (Zhou et al., 2005; Campitelli e Ceppi, 2008).

Os AH representam a fração intermediária entre a estabilização dos compostos pela interação com a matéria mineral (huminas) e a ocorrência de ácidos orgânicos oxidados livres na solução do solo (AF livres ou associados). Os AH são, portanto, um marcador natural do processo de humificação e refletem, como tal, tanto a condição de gênese, como de manejo do solo. Solos de regiões temperadas,

geralmente apresentam valores relativos entre os teores de carbono nas frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (C_{AH}/C_{AF}) maiores que 1,0 (Kononova, 1982). Já a fração orgânica dos solos tropicais é dominada pelas huminas e, tanto a intensa mineralização dos resíduos como as restrições edáficas à atividade biológica, tornam os valores da relação C_{AH}/C_{AF} menores do que 1,0 (Ortega, 1982 citado por Canellas et al., 2003).

3.3. A compostagem

A sustentabilidade da produtividade do solo é prioritária nos sistemas agrícolas. O declínio da fertilidade do solo e da produtividade devido à erosão, perda de nutrientes e matéria orgânica por escoamento superficial tem estimulado o interesse pela melhoria global da qualidade do solo através da adição de adubos orgânicos obtidos a partir de diferentes fontes (Senesi et al., 2007; Campitelli e Ceppi, 2008). Aliada a estes, a busca de alternativas de manejo do solo com enfoque orgânico e com aspectos distintos do sistema convencional de uso intensivo de fertilizantes minerais também tem estimulado o interesse pela produção de adubos orgânicos (Simões et al., 2007). Neste sentido, faz-se necessário o desenvolvimento ou aperfeiçoamento de estratégias que favoreçam o uso eficiente de resíduos orgânicos de forma a assegurar o retorno da matéria orgânica (MO) que é gradualmente oxidada nas áreas cultivadas (Rivero et al., 2004) e a manutenção dos índices de eficiência agrônômica atualmente alcançados. Como resultado, a reciclagem de resíduos como lodo de estações de tratamento de águas residuárias, resíduos sólidos urbanos, da indústria alimentar, resíduos agrícolas vegetais e animais, tem se tornado uma prática muito estudada (Senesi, 1989; Reeves, 1997).

A aplicação no solo de resíduos e efluentes orgânicos requer, contudo, que estes materiais sejam previamente sujeitos a tratamentos apropriados, os quais usualmente dependem da natureza e composição dos resíduos orgânicos e, sobretudo, do tipo e das propriedades do produto final desejado. Os mais comuns tratamentos de resíduos orgânicos incluem a digestão aeróbia e anaeróbia, vários processos de fermentação e a compostagem. Os principais efeitos de qualquer um desses processos são: (a) a destruição de agentes patogênicos e substâncias orgânicas fitotóxicas originalmente presentes no substrato ou formados nas primeiras fases da decomposição da matéria orgânica (MO); (b) a redução ou, eventualmente, eliminação de poluentes e/ou contaminantes orgânicos inicialmente contidos no substrato, e (c) a obtenção de materiais orgânicos maduros e

estabilizados, nos quais o processo de humificação normalmente observado sob condições naturais do solo tenha se desenvolvido a um nível adequado para a produção de substâncias húmicas (Senesi, 1989).

A compostagem há muito tempo tem sido utilizada para o manejo de esterco nas explorações agrícolas (Kashmanian e Rynk, 1995) e é uma prática necessária no âmbito dos protocolos de produção orgânica. Usado como fonte de nutrientes e como condicionador do solo, o composto é obtido por meio de um processo tipicamente dividido em duas fases: uma fase ativa e uma de cura. A primeira é caracterizada pela intensa atividade microbiana levando a decomposição da maior parte dos materiais biodegradáveis. A segunda (ou seja, o estágio de humificação), é caracterizada pela conversão de parte do material orgânico remanescente em substâncias húmicas (Chen e Imbar, 1993; Castaldi et al., 2005).

Durante a compostagem os microrganismos transformam a matéria orgânica em CO₂, água, biomassa, energia térmica (calor) e húmus, como produto final (Figura 1). A capacidade dos microrganismos para assimilar a matéria orgânica depende da sua capacidade de produzir as enzimas necessárias para a degradação do substrato. Estes necessitam de uma fonte de carbono, macronutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio, e de certos elementos traço para o seu crescimento. O carbono serve principalmente como fonte de energia para os microrganismos, sendo uma pequena fração incorporada em suas células. Parte da energia é utilizada para o metabolismo microbiano, o resto é liberado na forma de calor. Componente das proteínas, ácidos nucléicos, aminoácidos, enzimas e co-enzimas necessárias para o crescimento celular, o nitrogênio é um elemento crítico para os microrganismos e para a compostagem: sendo um fator limitante, o processo de degradação será lento. Em contrapartida, quando em excesso, o N é muitas vezes perdido do sistema como o gás amônia. A relação C/N ideal para o início da compostagem tem sido considerada como entre 25-40, variando de acordo com o substrato (Golueke, 1991, citado por Tuomela et al., 2000).

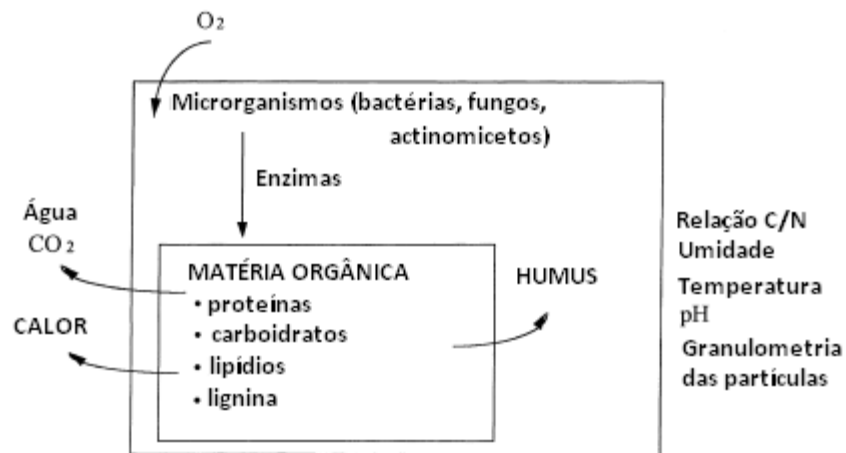


Figura 1. Processo da compostagem (adaptado de Tuomela et al., 2000)

O uso agronomicamente eficiente e ambientalmente seguro de qualquer fertilizante orgânico requer, contudo: i. a caracterização dos materiais de origem, os quais podem conter elementos tóxicos e contaminantes orgânicos (Tomati et al., 2002); ii. o controle adequado da qualidade química de suas frações húmicas obtidos por meio de indicadores de maturidade e estabilidade da matéria orgânica do fertilizante, bem como a avaliação dos efeitos que estas frações poderão ter sobre as SH nativas do solo (He et al., 1995; Lynch et al., 2006; Brunetti et al., 2007; Senesi et al., 2007; Simões et al., 2007) e, iii. o manejo correto da adubação orgânica, uma vez que a aplicação de doses excessivas, por exemplo, pode promover a lixiviação de íons (Morawski et al., 2000) e a contaminação do lençol freático.

Ademais, o conhecimento das propriedades químicas e físicas dos AH contribuirá para o entendimento dos mecanismos que controlam o suprimento ótimo de nutrientes para as culturas, bem como muitas características físicas e químicas do solo que são afetados pela aplicação de fertilizantes orgânicos (Christl e Kretschmar, 2001; Garcia-Gil et al., 2004). Exemplificando, uma vez que uma das mais importantes propriedades dos AH é a sua grande capacidade tampão em uma larga faixa de pH (Ceppi et al., 1999; Campitelli et al., 2003; Campitelli e Ceppi, 2008), a adição de compostos ou vermicompostos pode contribuir para a capacidade tampão do solo, e/ou exercer um marcado controle sobre seu comportamento físico, a depender de seu teor de AH.

No Brasil, vários trabalhos têm mostrado que a aplicação de composto produz múltiplos efeitos sobre o solo e cultivos, através do aumento da permeabilidade do

solo, agregação das partículas minerais, fornecimento de micro e macronutrientes, contribuindo para a correção da acidez, incrementando a população de organismos e melhorando a eficiência de uso dos nutrientes (Mazur, 1981; Guerra & Almeida, 1983; Peixoto et al., 1987, 1989a, 1989b; Pereira et al., 1988; Alves & Passoni, 1997; Souza, 1998; Santos et al., 2001).

3.4. Efeitos dos compostos sobre a MOS

Embora a aplicação de composto geralmente aumente o conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS), é importante a obtenção de informações que sinalizem sobre a evolução e o comportamento de componentes da MOS após a aplicação do composto no solo.

Revisando resultados de pesquisas desenvolvidas na Itália e na Espanha, Senesi et al. (2007) observaram que, as SH de diferentes fertilizantes orgânicos, comparativamente às nativas do solo, são caracterizadas por sua maior alifitacidez e heterogeneidade molecular, menores teores de oxigênio, de grupos funcionais acídicos e de radicais orgânicos livres, menor grau de policondensação aromática, polimerização e humificação. Para os compostos orgânicos, os autores observaram que tais diferenças são menos evidentes. Por sua vez, a composição, estrutura e funcionalidades das SH nos solos fertilizados organicamente são afetadas de diversas formas e em diferentes graus, a depender da natureza, origem e dose do material aplicado. Em geral, estas propriedades foram intermediárias entre aqueles das SH dos solos não fertilizados e as frações SH dos fertilizantes orgânicos, mas geralmente se assemelharam mais as primeiras, especialmente com o tempo de aplicação do fertilizante orgânico.

Na Argentina, Campitelli e Ceppi (2008) também observaram quadro semelhante ao comparar AH isolados de diferentes materiais orgânicos submetidos à compostagem ou vermicompostagem com os AH do solo. Observou-se que os AH derivados de materiais orgânicos menos evoluídos (compostos e vermicompostos) mostraram diferentes graus de humificação (mais alto nos compostos que nos vermicompostos), natureza mais alifática, maiores teores de compostos nitrogenados, menor grau de oxidação, menor desenvolvimento de cargas, diferenças na força acídica dos grupos funcionais (mais fortes nos compostos que nos vermicompostos) e maior heterogeneidade estrutural que os AH extraídos de materiais mais evoluídos (solo). Os resultados obtidos indicaram o maior potencial

dos AH dos compostos orgânicos em contribuir com a capacidade tampão do solo e CTC que dos AH isolados dos vermicompostos.

Nos Estados Unidos, Brunetti et al. (2007) também observaram menor evolução dos AH dos fertilizantes orgânicos estudados (esterco líquido de suínos, lodo de esgoto e de dois compostos de resíduos sólidos urbanos). Os dados obtidos, no entanto, sugeriram que as estruturas proteínicas, contendo S e alifáticas, contidas nas frações AH dos materiais aplicados, foram parcialmente incorporados aos AHs nativos do solo.

Em estudos de campo desenvolvidos por Rivero et al. (2004) em um Argissolo de Porto Rico, doses de composto orgânico de 37, 74 e 148 Mg ha⁻¹ foram aplicadas anualmente por três anos. Os resultados mostraram o aumento da qualidade da MOS, resultante da elevação do quantitativo de grupos funcionais e maior grau de aromaticidade. As alterações pouco expressivas resultantes das altas doses de composto orgânico aplicadas foram associadas à baixa qualidade do mesmo, o qual continha reduzido teor de substâncias húmicas.

3.5. *A caracterização dos compostos orgânicos*

Na literatura pertinente, muitos testes são propostos para a caracterização de compostos orgânicos e avaliação da sua estabilidade e maturidade. Os termos estabilidade e maturidade são frequentemente utilizados na literatura para descrever o grau de decomposição e transformação da matéria orgânica no composto (Zmora-Nahum et al., 2005). Geralmente, o termo estabilidade é mais consistentemente entendido como a taxa ou grau de decomposição da matéria orgânica. Dessa forma, pode ser expresso como função da atividade microbiana, podendo ser determinada pela taxa de absorção de O₂, taxa de produção de CO₂ ou pelo calor liberado como resultado da atividade dos microrganismos (Chen e Inbar, 1993). Parâmetros químicos como pH, condutividade elétrica (CE), relação C/N, capacidade de troca de cátions (CTC), análise elementar, razão entre os teores de carbono nas frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (C_{AH}/C_{AF} ou simplesmente AH/AF), concentração de carbono orgânico total (COT) ou solúvel em água (COD) do composto também são empregados para monitorar o processo da compostagem (Chafetz et al., 1998; Wu et al., 2000; Zmora-Nahum et al., 2005; Goyal et al., 2005), não havendo ainda, no entanto, consenso quanto ao uso destes referenciais. A maturidade do composto é um conceito mais evasivo e geralmente se refere ao grau de decomposição de substâncias orgânicas fitotóxicas produzidas durante a fase ativa da compostagem,

podendo ser avaliada por meio de bioensaios com plantas ou sementes (Zucconi et al., 1981; Zmora-Nahum et al., 2005). Quanto a estes últimos, discordâncias existem quanto à sua real capacidade preditiva, uma vez que existem outros fatores também fitotóxicos, como a presença de elementos tóxicos e altos níveis de salinidade, que não refletem a maturidade do composto (Wu et al., 2000).

3.6. *Extração, fracionamento e caracterização das substâncias húmicas*

Uma grande variedade de métodos químicos e físicos é utilizada para fracionar a matéria orgânica do solo (MOS) em partes menos complexas, porém distinguíveis entre si (Swift, 1996) e assim, facilitar sua caracterização. Diante da grande diversidade de procedimentos, o método descrito por Swift (1996), recomendado pela “International Humic Substances Society” (IHSS) tem sido o mais empregado e utilizado como referência.

A fim de caracterizar as substâncias húmicas extraídas, as técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas com destaque, como por exemplo, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN-C¹³), a espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de fluorescência por luz UV-Visível (fotoluminescência). Além de amplamente utilizadas em estudos sobre a MOS, tais técnicas também têm sido empregadas na caracterização das SH dos compostos orgânicos.

A espectroscopia de RMN propicia a determinação dos grupos orgânicos presentes, podendo ser analisadas amostras de solo intacto e de frações extraídas por métodos físicos (por densimetria ou por tamanho de partícula) ou químicos (Alcântara e Carvalho, 2006), desde que a concentração de elementos paramagnéticos como o Fe (III) seja baixa. A RMN-C¹³ é uma forma de espectroscopia de absorção sob condições apropriadas em um campo magnético. Uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada por características estruturais da amostra (Carvalho et al., 2004). A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Com a técnica do ¹³C-RMN pode-se fazer um estudo direcionado para um determinado núcleo, sendo esta uma das grandes vantagens da técnica, além de não ser destrutiva, preservando as amostras para outras análises, economizando solventes e permitindo a avaliação da MOS *in situ*. Os principais grupos funcionais detectados pelo ¹³C-RMN no estado sólido em substâncias húmicas são (Skjemstad et al.,

1998): grupos alifáticos (0-46 ppm), N-alifáticos e metoxílicos (46-67 ppm), *o*-alifáticos (67-94 ppm), *di*-alifáticos (94-110 ppm), aromáticos (110-144 ppm), *o*-aromáticos (144-164 ppm), carboxílicos (164-188 ppm) e carbonílicos (188-230 ppm).

Complementarmente aos dados obtidos por RMN, as análises de FTIR têm sido tradicionalmente usadas para identificar grupos funcionais como: grupos carboxila, amina, hidroxila, carbonila e outros (Stevenson, 1994; Martin-Neto et al., 1994). Na espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) a quantidade de energia é suficiente apenas para provocar movimentos vibracionais nas ligações entre os átomos. A absorção da radiação na região do IV pela matéria, corresponde à energia de vibração e rotação associada a uma ligação covalente. Portanto, as ligações que apresentam diferença de polaridade são visíveis na região do IV. Dessa forma esta técnica é bastante útil para o estudo de grupamentos funcionais oxigenados nas substâncias húmicas incluindo a avaliação de sítios de ligação, capacidade de complexação, capacidade de troca de cátions e do processo de humificação da matéria orgânica do solo (Canelas e Rumjanek, 2005).

A luminescência é a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo. Quando este estímulo provém de radiação ultra-violeta, o processo é chamado de fotoluminescência, sendo fluorescente quando o tempo de vida do estado excitado é curto (Abreu Júnior et al., 2009). Zsolnay et al. (1999) relatam que o materiais orgânicos frescos, como por exemplo, compostos liberados pela lise de células, fluorescem fracamente, enquanto que, a medida em que estas moléculas se tornam mais condensadas seu espectro de emissão tende a mudar para comprimentos de onda mais longos. Miano e Senesi (1992) relataram que os mais eficientes fluoróforos dos polímeros húmicos são anéis aromáticos, aromáticos substituídos, aromáticos condensados e/ou cadeias alifáticas altamente insaturadas. Com o incremento da humificação ocorre, também, incremento da intensidade de emissão de fluorescência com excitação fixa no comprimento de onda relativo ao azul (Milori et al., 2002), uma vez que, com o incremento da concentração de duplas ligações (insaturações) e de heteroátomos com elétrons livres, ocorre aumento da intensidade de fluorescência (Canellas et al., 2007). Neste sentido, a partir do reconhecimento do potencial da espectroscopia de fluorescência para a avaliação do grau de humificação das substâncias húmicas, índices de humificação foram propostos, sendo o de A_4/A_1 (Zsolnay et al. (1999), o I_{470}/I_{380} (Kalbitz, 1999) e o A_{465} (Milori et al., 2002) os mais utilizados.

4. LITERATURA CITADA

ABREU JÚNIOR, C.H.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M.L.; SILVA, W.T.L. da. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V.de F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e mineralogia do solo: Parte II – Aplicações**. (Eds.). Viçosa, MG: SBCS, 2009.

ALCÂNTARA, F.A. de; CARVALHO, A.M. de. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estudos de caracterização estrutural da matéria orgânica do solo. In: ROSCOE, R.; MERCANTE, F.M; SALTON, J.C. (Eds.). **Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas**: modelagem matemática e métodos auxiliares. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. P. 243-280.

ALVES, W. L.; PASSONI, A. A. Composto e vermicomposto de lixo urbano na produção de mudas de oiti (*Licania tomentosa* (Benth)) para arborização. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, n. 10, p. 1053-1058, 1997.

BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O. de A. **Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo**: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos: Comunicado Técnico, 16).

BNDES. **Panorama atual e perspectivas de desenvolvimento do setor de fertilizantes no Brasil**. BNDES/Departamento de Agroindústria, 2010. (BNDES. Informe Setorial, 16). Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/informe-16AI.pdf

BRUNETTI, G.; PLAZA,C.; CLAPP, C.E.; SENESI, N. Compositional and functional features of humic acids from organic amendments and amended soils in Minnesota, USA. **Soil Biology and Biochemistry**, v.39, n.6, 1355-1365, 2007.

CAMPITELLI, P.; CEPPI, S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. **Geoderma**, v.144, p.325–333, 2008.

CAMPITELLI, P.A., VELASCO, M.I., CEPPI, S.B. Charge development and acid–base characteristics of soil and compost humic acids. **J. Chil. Chem. Soc.** v.48, p.91–9, 2003.

CANELLAS, L P.; BALDOTTO, M.A.; BUSATO, J.G.; MARCIANO, C.R.; MENEZES, S.C.; SILVA, N.M.DA.; RUMJANEK, V.M.; VELLOSO, A.C.X.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Estoque e qualidade da matéria orgânica de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.331-340, 2007.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; MARCIANO, C. R.; RAMALHO, J. F. G. P.; RUMJANEK, V. M.; REZENDE, C. E.; SANTOS, G. A. Propriedades químicas de um cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, p.935-944, 2003.

CANELLAS, L.P.; RUMJANEK, V.M. Espectroscopia na região do Infravermelho. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005. P.143-159.

CANILHA, L.; CARVALHO, W.; ROCHA, G.J.M.; ALMEIDA E SILVA, J.B.; GIULIETTI, M. **Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar in natura, extraído com etanol ou ciclohexano/etanol**. 47^o Congresso Brasileiro de Química, Natal-RN, 17 a 21/09/2007. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/11/11-570-713.htm>. Consultado em 05/12/2010.

CARVALHO, E.R.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P.; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by inflorescence spectroscopy. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.15, n.53, p.421, 2004.

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

CEPPI, S.B., VELASCO, M.I., DE PAULI, C.P. Differential scanning potentiometry; surface charges development and apparent dissociation constant of natural humic acids. **Talanta**, v.50, p.1057–1063, 1999.

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

CETESB. **A produção mais limpa (P+L) no setor sucroalcooleiro**: Informações gerais.

In: www.cetesb.sp.gov.br/Ambiente/camaras/texto_ca/documentos/procao_mais_limp_a_sucroalcooleiro.pdf. Consultado em 02/09/2004.

CHEFETZ, B.; HATCHER, P.G.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Characterization of Dissolved Organic Matter Extracted from Composted Municipal Solid Waste. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.326-332, 1998.

CHEN, Y.; AVNIMELECH, Y. **The role of organic matter in modern agriculture**. Dordrecht: Martinus NijhoffPublishers, 1986. 305 p.

CHEN, Y.; INBAR, Y., Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity. In: HOITINK, H.A.J., KEENER, H.M. (Eds.), **Science and Engineering of Composting**: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects. Worthington: Renaissance Publications, 1993. P. 551–600.

CHRISTL, I., KRETZSCHMAR, R. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 1. Proton binding. **Environmental Science Technology**, v.35, p.2505–2511, 2001.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO-CONAB. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**: Safra 2010/2011, segundo levantamento, agosto/2010. Brasília: Conab, 2010. 18p.

CONDE, A.J.; PENATTI, C.P.; BELLINASSO, I.F. Impacts on soil. In: HASSUANI, S.J.; LEAL, M.R.L.V., MACEDO, I. de C. **Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash**. Piracicaba: PNUD-CTC , 2005. P. 161-166. (Série Caminhos para Sustentabilidade).

DOU, S.; ZHANG, J. J.; LI, K. Effect of organic matter applications on ¹³C-NMR spectra of humic acids of soil. **European Journal of Soil Science**, v.59, p.532–539, 2008.

FERREIRA, L.F.R. **Biodegradação de vinhaça proveniente do processo industrial da cana por fungos**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ, 2009. 134p. (Tese de Doutorado)

FIRME, L.P. **Cinética de degradação microbiológica de torta de filtro no solo na presença de cádmio e níquel**. Piracicaba: ESALQ-USP, 2005. 74p. (Dissertação de Mestrado)

GARCIA-GIL, J.C., CEPPI, S.B., VELASCO, M.I., POLO, A., SENESI, N. Longterm effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. **Geoderma** 121, 135–142, 2004.

GLÓRIA, N. A. da. Utilização racional dos resíduos da fabricação de açúcar e álcool. In: IVO, W.M.P.de M.; SILVA, A. A. G. Da; MOTA, D. M. da.; FERNANDES M. F. Workshop sobre avaliação e manejo dos recursos naturais em área de exploração da cana-de-açúcar, 1997, Aracaju-SE. **Palestras**. Aracaju: Embrapa-CPATC, 1997. p. 83-113.

GOYAL, S.; DHULL, S.K.; KAPOOR, K.K. Chemical and biological changes during Composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. **Bioresource Technology**, v.96, p.1584–1591, 2005.

GUERRA, J. G. M.; ALMEIDA, D. L. de. Efeito de níveis de composto de resíduos urbanos e calcário na correção da acidez do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 19., 1983, Curitiba. **Anais ...** Curitiba: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1983. p.39.

HE, X.; LOGAND, T.J., TRAINA, S. Physical and chemical characteristics of selected U.S. municipal solid waste composts. **Journal of Environmental Quality**, v.24, p.543–552, 1995.

IVO, W.M.P.M.; ROSSETTO, R. ; SANTIAGO, A. D. ; BARBOSA, G.V.S. ; VASCONCELOS, J. N. . Impulsionando a produção e a produtividade da cana-de-açúcar no Brasil. In: ALBUQUERQUE, A.C.S.; SILVA A.G. da. (Org.). **Desenvolvimento da Agricultura Tropical**. Brasília: Embrapa, v.1, 2008.

KALBITZ,K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - A reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v.47, p.219-238. 1999.

KASHMANIAN, R.M., RYNK, R.F. Agricultural composting in the United States. **Compost Science and Utilization**, v.3, p.84–88, 1995.

- KONONOVA, M.M. **Materia Orgánica del suelo**: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona, Oikos-tau, 1982. 364p.
- KORNDORFER, G.H. Fósforo na cultura da cana-de-açúcar. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S. (Eds.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa de Potassa e do Fosfato, 2004. P.290-306.
- LUDOVICE, M.T. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático**. Campinas, FEC-UNICAMP, 1996. (Dissertação de Mestrado).
- LYNCH, D.H.; VORONEY, R.P.; WARMAN, P.R. Use of ¹³C and ¹⁵N natural abundance techniques to characterize carbon and nitrogen dynamics in composting and in compost-amended soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v.38, p.103–114, 2006.
- 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, p. 365-372, 1994.
- MAZUR, N. **Efeito do composto de resíduo urbano no pH e disponibilidade de fósforo**. 1981. 81 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, 1981.
- MELO, L.C.A.; SILVA, C.A.; DIAS, B. DE O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.101-110, 2008.
- MIANO, T.M.; SENESI, N., Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. **Science of Total Environment**, 117/118: 41–51, 1992.
- MIELNICZUC, J. A matéria orgânica e a sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G. de A.; CAMARGO, F. A. de O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Genesis, 1999. P. 1-8.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C. **Fluorescência induzida por laser para análise da matéria orgânica de solos intactos**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002. 18 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 3).
- MORAWSKI, A.W.; KALENCZUK, R.; INAGAKI, M. Adsorption of thialomethanes (THMs) onto carbon spheres. **Desalination**, v.130, n.2, p.107-112, 2000.
- PEIXOTO, R. T. dos G.; ALMEIDA, D. L. de; FRANCO, A. A. Adição de fosfatos na compostagem de lixo urbano e disponibilidade residual de fósforo em sorgo forrageiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 24, n. 5, p. 587-592, 1989a.
- PEIXOTO, R. T. dos G.; ALMEIDA, D. L. de; FRANCO, A. A. Compostagem de lixo urbano com adição de diferentes fontes de fósforo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 24, n. 5, p. 599-606, 1989b.

PEIXOTO, R. T. dos G.; FRANCO, A. A.; ALMEIDA, D. L. de. Efeito do lixo urbano compostado com fosfato natural na nodulação, crescimento e absorção de fósforo em feijoeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 11/12, p. 1117-1132, 1987.

PEREIRA, E. B.; CARDOSO, A. A.; VIEIRA, C.; LOURES, E. G. Efeitos do composto orgânico sobre a cultura do feijão. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 35, n. 198, p. 182-198, 1988.

PEREIRA, S. Y. Impactos da aplicação da vinhaça na água subterrânea. In: HAMADA, E. (Ed.). **Água, agricultura e meio ambiente no Estado de São Paulo: avanços e desafios**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003. cap. II, 1 CD-ROM.

PIACENTE, F. J.; PIACENTE, E. A. **Desenvolvimento sustentável na agroindústria canavieira: uma discussão sobre os resíduos**. In: <http://www.cori.rei.unicamp.br/iau/meio4.htm>, consultado em 08.09.2004.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p.57-134, 2002.

PICCOLO, A., Humus and soil conservation. In: PICCOLO, A. (Ed.), **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 225–264.

PICCOLO, A., SPACCINI, R., NIEDWE, R. & RICHTER, J. Sequestration of a biologically labile organic carbon in soil by humified organic matter. **Climate Change**, 67, 329–349, 2004.

REEVES, D.W., The list of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. **Soil Tillage Research**, v.43, p.131– 167, 1997.

RIVERO, C.; CHIRENJE, T.; MA, L.Q.; MARTINEZ, G. Influence of compost on soil organic matter quality under tropical conditions. **Geoderma**, v.123, p. 355–361, 2004.

SANTOS, R. H. S.; SILVA, F. da; CASALI, V. W. D.; CONDE, A. R. Efeito residual da adubação com composto orgânico sobre o crescimento e produção de alface. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 11, p.1395-1398, 2001.

SATISHA, G.C.; DEVARAJAN, L. Effect of amendments on windrow composting of sugar industry pressmud. **Waste Management**, v.27, p.1083–1091, 2007.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHANAN, M. Wastewater treatment in molasses based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 86, p.481–497, 2008.

SENESI, N. Composted materials as organic fertilizers. **The Science of the Total Environment**, v.81/82, p.521–542, 1989.

SENESI, N., MIANO, T.M., BRUNETTI, G. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. (Ed.), **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p.531–593, 1996.

SENESE, N.; PLAZA, C.; BRUNETTI, G.; PÓLO, A. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. **Soil Biology & Biochemistry**, v.39, p.1244–1262, 2007.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2, n.1, p.27-32, 2007.

SIMÕES, M.L.; SILVA, W.T.L. da; SAAB, S. da C; SANTOS, L.M. dos; MARTINETO, L. Caracterização de adubos orgânicos por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.1319-1327, 2007.

SKJEMSTAD, J.O.; JANIK, L.J.; TAYLOR, J.A. Non-living soil organic matter: what do we know about it? **Australian Journal of Experimental Agriculture**. V. 38, p. 667-680, 1998.

SOARES, E.M.B. **Frações da matéria orgânica e composição molecular de substâncias húmicas de solos sob cultivo de eucalipto em biomas distintos**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2009. 123p. (Tese de Doutorado).

SOUZA, J. L. de. **Agricultura orgânica: tecnologias para a produção de alimentos saudáveis**. Vitória: Empresa Capixaba de Pesquisa Agropecuária, 1998. v. 1. 176 p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York, J. Willey, 1994. 456p.

SWIFT, R.S. Organic Matter Characterization. In: **Methods of Soil Analysis**. Part 3. SSSA, Madison: 1011-1069. (Book Series n. 5). 1996.

SZMRECSÁNYI, T. Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no Estado de São Paulo. **Revista Informações Econômicas**, São Paulo , v.24, n.10, 1994.

TOMATI, U.; BELARDINELLI, M.; ANDREU, M.; GALLI, E.; CAPITANI, D.; PROIETTI, N. & De SIMONE, C. Evaluation of commercial compost quality. **Waste Management and Research**, v.20, p.389-397, 2002.

TOMBÁ CZ, E.; MELEG, E. A theoretical explanation of the aggregation of humic substances as a function of pH and electrolyte concentration. **Organic Geochemistry**, Kidlington, v. 15, p. 375-381, 1990.

TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITÄVAARA, M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. **Bioresource Technology**, v.72, p.169–183, 2000.

WU, L.; MA, L.Q.; MARTINEZ, G.A. Comparison of methods for evaluating stability and maturity of biosolids compost. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, p.424-429, 2000.

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

ZHOU, P., YAN, H. AND GU, B. Competitive complexation of metal ions with humic substances. **Chemosphere**, v. 58, n.10, p.1327-1337, 2005.

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

ZSOLNAY, A., E. BAIGAR, M.JIMENEZ, B. STEINWEG, AND F. SACCOMANDI. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v.38, p.45-50, 1999.

ZUCCONI, F.; PERA, A.; FORTE, M.; BERTOLDI, M. de. Evaluating toxicity of immature compost. **BioCycle**, v.22, p.54-56, 1981.

CAPÍTULO I

***Dinâmica de parâmetros bioquímicos e espectroscópicos
durante o processo da compostagem de resíduos com
adição de vinhaça***

CAPÍTULO I - Dinâmica de parâmetros bioquímicos e espectroscópicos durante o processo da compostagem de resíduos com adição de vinhaça.

RESUMO

O aumento da geração de vinhaça como conseqüência ao aumento da produção de álcool, aponta para a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, redução e usos alternativos para esse efluente, pois a sua elevada e crescente geração não comportará apenas o uso em fertirrigação. No presente capítulo, a compostagem de resíduos agroindustriais é investigada como uma estratégia de reciclagem da vinhaça, mediante o seu uso em concentrações crescentes no líquido de irrigação das leiras (compostos formulados com bagaço de cana de açúcar, torta de filtro e esterco bovino e fosfato natural de Gafsa). A evolução de parâmetros bioquímicos e espectroscópicos associados com a estabilização biológica e maturidade do composto são avaliados nas formulações selecionadas, tendo-se incluído um tratamento com o enriquecimento com sulfato de potássio sem vinhaça e um tratamento com a torta de filtro (TF). Ao final do período de compostagem verificou-se que para cada 1 kg de matéria seca da mistura de resíduos sólidos utilizada na produção dos compostos, foi possível a incorporação de 4,9 L de vinhaça; a qualidade dos compostos com vinhaça foi, em geral, semelhante ao do composto produzido com água, apresentando, no entanto, a vantagem de possuir maior capacidade de troca catiônica; todos os compostos apresentaram teores maiores de N, CO, pH e menores relações C/N do que os limites fixados pela legislação vigente sendo considerados adequados para uso agrícola; os AH dos compostos e, principalmente, da torta de filtro mostraram ter composição consideravelmente mais alifática que aromática; a torta de filtro apresentou maior CTC que os compostos, a qual é devida principalmente aos ácidos fúlvicos; a compostagem é uma estratégia eficiente na reciclagem da vinhaça favorecendo a sua transformação em um insumo de alto valor agrônômico isento do potencial poluidor original.

Termos de indexação: Fertilizantes orgânicos, compostos orgânicos, substâncias húmicas, espectroscopia, capacidade de troca catiônica, resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar.

1. INTRODUÇÃO

A produção total de álcool no Brasil, resultante da safra 2005/2006, foi da ordem de 16 bilhões de litros, tendo, esse montante se elevado para 27 bilhões na safra 2008/2009 (Única, 2010). Concomitantemente ao aumento da produção de álcool, é também acrescida a produção de vinhaça, a qual, dos efluentes líquidos da indústria sucroalcooleira, é o que possui maior carga poluidora (Silva et al., 2007). A grande preocupação advém basicamente de sua composição química e da quantidade na qual é gerada, as quais a tornam um potencial poluidor (Machado, 1998). É caracterizada por ser um resíduo com alto conteúdo de matéria orgânica, elementos minerais (K, Ca e Mg) e baixo pH. Sua coloração marrom escura se deve à presença de polímeros de alto peso molecular, denominados melanoidinas, as quais são freqüentemente tóxicas para microrganismos propícios para os biotratamentos de efluentes e altamente recalcitrantes. São persistentes no solo e possuem propriedades anti-oxidantes (Ferreira, 2009, 2010).

A vinhaça vem sendo frequentemente aplicada ao solo por meio da fertirrigação. Essa tecnologia, no entanto, requer o estabelecimento de critérios técnicos para evitar os problemas decorrentes do seu manejo inadequado. Neste particular, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo – CETESB instituiu a Norma Técnica 4231, de março/2005, que restringe o uso da vinhaça em fertirrigação com base no teor de potássio, limitando a sua aplicação. Neste sentido, tem ficado evidente a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento, redução e usos alternativos da vinhaça, pois a elevada e crescente geração desse efluente não comportará apenas o uso em fertirrigação (Pereira, 2003).

Outra destinação para a vinhaça pode ser o seu uso na formulação de compostos orgânicos, a exemplo do que tem sido feito com efluentes da agroindústria do óleo de oliva na Europa. Paredes et al. (2001) consideram a compostagem uma alternativa para a reciclagem do referido resíduo, representando uma maneira econômica e ecologicamente aceitável para eliminá-lo. Ademais, o processo da compostagem apresenta um alto potencial de incorporação de efluentes orgânicos como evidenciado pelo volume de efluente da industrialização do óleo de oliva utilizado por Tomati et al. (1995), cujo experimento consumiu, para cada 1 kg de palha de trigo, 10 L do efluente, num intervalo de 35 dias de processamento. Estes autores, bem como Galli et al. (1997) observaram que durante a compostagem de efluente de óleo de oliva com palha de trigo, a fitotoxicidade foi

eliminada e houve uma alta degradação da matéria orgânica, grande evaporação de água e aumento do crescimento microbiano e da atividade biológica durante a fase termófila. O produto final apresentou quantidades significativas de macronutrientes, ausência de metais pesados e um alto grau de humificação da matéria orgânica, tendo sido testado com sucesso em cultivo de milho, azevém e hortaliças (Tomati, 1996). Paredes et al. (1996) também estudaram a mineralização e humificação da matéria orgânica, as perdas de N e fixação biológica de N durante a compostagem do lodo do efluente de óleo de oliva com palha de milho ou de resíduos de algodão e obtiveram compostos com um elevado grau de humificação da matéria orgânica e sem efeitos fitotóxicos.

Especificamente quanto à vinhaça, há a carência de dados quanto aos efeitos que a sua aplicação ao longo do processo de compostagem traria quanto à evolução de características pertinentes à estabilização e humificação do composto. O presente estudo teve por objetivo verificar o efeito da aplicação de vinhaça em resíduos da agroindústria sucro-alcooleira, sobre parâmetros bioquímicos e espectroscópicos associados à estabilização biológica e maturidade dos compostos orgânicos durante seu processamento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Montagem do experimento

O experimento, constituído pela montagem e condução de leiras de composto orgânico formulados com resíduos da agroindústria sucro-alcooleira, foi instalado entre os dias 12 e 14/11/2008, em área agrícola pertencente à Cooperativa de Colonização Agropecuária e Industrial Pindorama Ltda., no município de Coruripe - AL, Mesorregião do Leste Alagoano. Foi conduzido no período de novembro de 2008 a abril de 2009, totalizando 152 dias de processamento. O pátio de compostagem está situado em ambiente aberto e localizado a 10°08'38,8" S e 36°19'03,8" W, a 75 m de altitude. O clima é, segundo classificação de Köppen, tropical chuvoso com verão seco, com pluviosidade média anual de 1400 mm e temperatura média de 24,4°C. Na Figura 1 são apresentados os dados meteorológicos pertinentes ao período de estudo, onde é possível observar os valores médios da umidade relativa do ar e precipitação pluviométrica e os valores máximos e mínimos de temperatura.

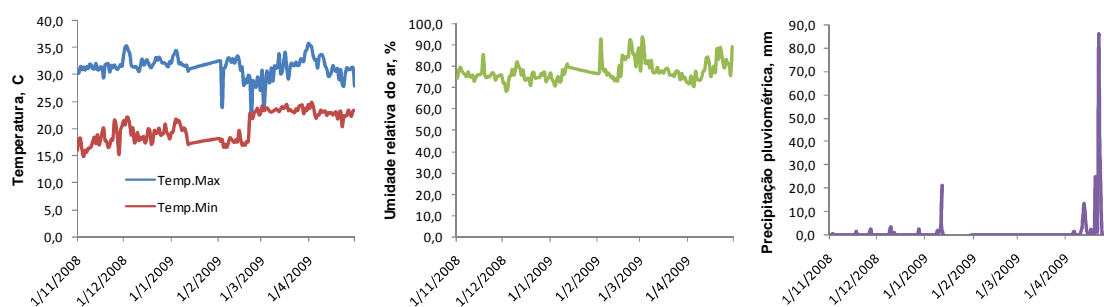


Figura 1. Temperatura máxima e mínima, umidade relativa do ar e precipitação pluviométrica do Município de Coruripe, AL, no período de novembro de 2008 a abril de 2009. Fonte: Estação Solarimétrica/Meteorológica de Coruripe/Laboratório de Agrometeorologia e Radiometria Solar – LARAS/Universidade Federal de Alagoas.

As leiras de compostagem foram formuladas com bagaço de cana-de-açúcar e torta de filtro com esterco de bovinos leiteiros, enriquecidos com fosfato natural de Gafsa. Os tratamentos foram constituídos da adição de doses crescentes de vinhaça no líquido de molhamento das leiras (C1 a C5) e pela aplicação de sulfato de potássio (C6). Um tratamento adicional foi estabelecido utilizando-se unicamente torta de filtro (TF), a qual recebeu o mesmo manejo das demais leiras (Tabela 1). A temperatura das leiras foi monitorada diariamente, entre as seis e sete horas da manhã, mediante a tomada de dados em seis pontos aleatórios entre 50 e 70 cm no interior das mesmas.

Tabela 1. Compostos orgânicos formulados com diferentes resíduos agroindustriais e níveis de adição de vinhaça.

Composto orgânico	Composição (materiais sólidos)	Vinhaça	
		Concentração na água de irrigação (%)	Volume total (m ³) aplicado por Mg de matéria seca da mistura de resíduos sólidos
C1	BCa + TF + Eb + FG (4:1:1 + 30 kg Mg ⁻¹ , respectivamente; base seca)	0	-
C2	C1	25	1,23
C3	C1	50	2,46
C4	C1	75	3,69
C5	C1	100	4,92
C6	C1 + 30 kg Mg ⁻¹ K ₂ SO ₄ (base seca)	0	-
TF		0	-

BCa: bagaço de cana-de-açúcar; TF: torta de filtro; Eb: esterco bovino; FG: fosfato natural de Gafsa.

Todos os resíduos utilizados foram procedentes da Cooperativa Pindorama, tendo a vinhaça sido coletada do tanque de decantação. A composição de cada material utilizado na formulação dos compostos orgânicos encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados analíticos pertinentes à análise dos resíduos orgânicos frescos, antes do estabelecimento das pilhas de composto.

Determinação	Bagaço cana-de-açúcar	Torta de filtro	Esterco bovino	Vinhaça
pH em água*	5,88	5,80	8,28	3,68
CE (mS cm ⁻¹)*	0,378	2,66	2,14	3,04
Umidade (%)	26	69,1	30,9	-
C Orgânico (g kg ⁻¹)	473,43	426,06	300,64	12,21***
N total (g kg ⁻¹)	3,3	31,4	12,3	0,25***
Relação C/N	143,46	13,57	24,44	48,49
K (g kg ⁻¹)	1,86	2,36	8,07	446,10**
P (g kg ⁻¹)	0,27	18,45	2,33	58,56**
Ca (g kg ⁻¹)	2,86	24,46	6,61	493,50**
Mg (g kg ⁻¹)	0,60	3,74	2,20	176,56**
Na (g kg ⁻¹)	0,56	0,60	1,19	92,21**

*Relação 10:1 (água: resíduos sólidos); ** mg L⁻¹ ***g L⁻¹

Para a montagem das leiras os resíduos foram dispostos em camadas para recebimento do componente líquido. A massa fresca resultante exclusivamente da mistura dos resíduos sólidos foi de 1200 kg (800 kg em base seca). A irrigação das leiras foi realizada por ocasião da sua montagem e dos revolvimentos ao longo do período considerado, totalizando um volume final de 3935 L. Foram realizados seis revolvimentos nos primeiros 45 dias (um a cada semana) e mais três até o final do período (um a cada mês). Após o preparo, as leiras foram mantidas a céu aberto, à exceção dos dias chuvosos, quando foram cobertas com lona plástica, para evitar a lixiviação de nutrientes. As chuvas tornaram-se mais intensas no final do período de humificação (Figura 1), ocasião em que, por diversas vezes, tiveram de ser cobertas com lona plástica.

Caracterização durante o processamento dos compostos

Coincidindo sempre com o revolvimento das leiras, foram realizadas oito coletas de amostras do material para cálculo da matéria seca e realização das análises químicas pertinentes. As amostras foram coletadas aleatoriamente no

interior das leiras (quatro amostras por leira) aos 6, 14, 29, 41, 57, 89, 119 e 152 dias após a montagem das mesmas.

As amostras foram secas a 60°C, trituradas em moinho tipo Willey e passadas por peneira de 0,5 mm. Foram determinadas a condutividade elétrica em água na relação composto:água igual a 1:10, pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação 1:10), matéria seca com base na perda de peso a temperatura de 105°C e teor de cinzas por ignição em mufla a 550 °C por duas horas, carbono orgânico total por Yeomans e Bremner (1988), nitrogênio orgânico total por pelo método Kjeldahl, de acordo com Miller e Keeney (1982), K, Na, Ca, Mg foram determinados por absorção atômica e P, por colorimetria após mineralização das amostras pelo método 3051A (USEPA, 1998), carbono solúvel em água (CSA), capacidade de troca de cátions, fracionamento da matéria orgânica e subsequente determinação dos teores de carbono (C) das frações ácidos húmicos (AH) e fúlvico (AF) e material particulado (MP) (adaptado de Swift, 1996, conforme descrito por Mendonça e Matos, 2005). A atividade microbiana foi determinada em amostras frescas.

Procedeu-se a extração e purificação dos ácidos húmicos das amostras dos compostos obtidos ao longo da compostagem e dos ácidos fúlvicos das amostras da última coleta realizada (152 dias de compostagem). Os materiais extraídos foram submetidos à análise elementar e à caracterização espectroscópica (ressonância magnética nuclear, fluorescência de UV-Vis, absorção de UV-Vis e infravermelho com transformada de Fourier –FTIR). As análises espectroscópicas foram realizadas na Embrapa Instrumentação Agropecuária e Instituto de Química de São Carlos-IQSC/USP, em São Carlos – SP e Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas IQB/UFAL. Com base nos resultados obtidos, determinou-se o grau de humificação da matéria orgânica, composição, estrutura e propriedades das SH dos compostos orgânicos.

A partir das determinações de CSA, cinzas, umidade, C orgânico total e N total foram calculadas os índices de qualidade dos compostos orgânicos (Índice de Maturidade do Composto – IM ou relação C/N, Índice de Humificação – IH, Índice de Solubilidade de Carbono - ISC e Índice de Mineralização do Composto – IMC). Tais estimativas foram contrastadas com as informações obtidas por meio das técnicas espectroscópicas de análise das SH dos compostos.

Carbono solúvel em água (CSA)

Amostras de 2 g de cada composto orgânico e torta de filtro foram acondicionadas em tubos falcon de 50 mL, juntamente com 30 mL de água deionizada. A suspensão foi agitada por 15 minutos em agitador horizontal, centrifugada a 3000g (RCF média) por 10 minutos e filtrada em membrana de ésteres mistos de 0,45 μ m de poro. No filtrado, determinou-se o teor de C por colorimetria conforme adaptação do método de Bartlett e Ross (1988) descrita por Mendonça e Matos (2005).

Capacidade de troca de cátions (CTC)

A determinação da CTC foi baseada na metodologia de Rodella e Alcarde (1994) a qual consiste em uma adaptação da metodologia da Association of Official Analytical Chemists, empregada para a determinação da CTC em turfa (Williams, 1984). A referida metodologia consiste no uso de carvão ativado à amostra para prevenção de perdas de material orgânico passível de solubilização, ocupação dos sítios de troca do material em análise, com íons hidrogênio, lavagem do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio com solução de acetato de cálcio a pH 7 e titulação do ácido acético formado.

Foram pesados 2,000g de composto e 1,000g de carvão ativado e transferidos juntamente com 100 ml de HCl 0,5 mol L⁻¹ para um balão de 250mL, sendo essa suspensão agitada durante 30 minutos em agitador orbital. Montou-se um sistema de filtração a vácuo, colocando sobre um funil de Büchner, um disco de papel filtro faixa azul. O papel foi umedecido, colocou-se a suspensão e, em seguida, aplicou-se sucção moderada. A amostra foi lavada com porções de água destilada suficientes para a obtenção de um volume de 350 mL no kitassato. Na seqüência, trocou-se o kitassato por outro de igual capacidade e foram transferidas 10 alíquotas de 10 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ com pH 7,0, sendo distribuído sobre toda a superfície do material orgânico sob vácuo reduzido, para permitir uma lenta percolação. Após a adição dos 100 mL de acetato de cálcio, o material orgânico foi lavado com porções de água destilada até totalizar um volume de, aproximadamente, 300 mL no kitassato. Esta solução foi titulada com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, previamente padronizada com biftalato de potássio, utilizando-se fenoftaleína como indicador. Os brancos consistiram do

estabelecimento de provas onde se empregou apenas o carvão ativado sem a amostra.

O cálculo da CTC foi feito utilizando-se a seguinte equação:

$$CTC \text{ (mmol}_c\text{ kg}^{-1}\text{)} = \frac{(V_A - V_B) \times C}{M} \quad (\text{Eq.1})$$

sendo, "VA" e "VB" os volumes de solução de NaOH gastos, respectivamente, na titulação das amostras e da titulação do branco, (em mL); "C", a concentração do NaOH padronizado (em mol L⁻¹) e "M", a massa de composto utilizada (em kg). As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Recursos Naturais do IQB-UFAL. A relação CTC/C foi calculada dividindo-se o valor da CTC em mmol_c kg⁻¹) pelo teor de C (em g kg⁻¹).

Atividade microbiana

Para a estimativa da atividade biológica dos resíduos orgânicos compostados determinou-se o CO₂ evoluído pelos microrganismos no composto, mediante sua incubação por três dias em potes fechados.

Uma vez que o método fora descrito por Alef e Nannipieri (1995) para a estimativa da atividade microbiana em materiais de solo, e a expectativa de atividade em materiais orgânicos é de que ela seja relativamente mais elevada, concentrou-se em dez vezes as soluções de NaOH e HCl (de 0,05 mol L⁻¹ para 0,5 mol L⁻¹), bem como dobrou-se a concentração do BaCl₂ (0,5 mol L⁻¹ para 1,0 mol L⁻¹) de forma a viabilizar a medida nos materiais em estudo. Dessa forma, imediatamente após a coleta das amostras, pesaram-se 25,000 g de composto, com umidade natural, em triplicata, em copos plásticos descartáveis de 100 mL. Cada replicata foi colocada em pote de vidro (1,7 L) juntamente com outro copo plástico contendo 25 mL de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Os potes foram hermeticamente fechados e as amostras foram incubadas na ausência de luz a temperatura ambiente, por três dias. Estabeleceram-se três potes só com o NaOH sem amostra (brancos). Em virtude da alta atividade inicial detectada na torta de filtro, houve a necessidade de redução da massa dessas amostras, tendo-se utilizado apenas 5,000 g. Após as 72 horas de incubação, os potes foram abertos, a solução de NaOH recebeu 5 mL de BaCl₂ 1 mol L⁻¹, 3 gotas do indicador fenolftaleína 0,1% em etanol e foi titulada com HCl 0,5 mol L⁻¹, virando de rosa para branco.

A taxa de respiração foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{mg CO}_2 \text{ AS}^{-1} \text{ t}^{-1} = \frac{(V_0 - V) \times 11}{\text{GSS}} \quad (\text{Eq.2})$$

sendo, “AS” a quantidade da amostra seca (g); “t”, o tempo de incubação (horas); “V₀” e “V”, os volumes (mL) da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ utilizados, respectivamente, na titulação da solução de NaOH dos brancos e das amostras; “GSS”, a massa seca de 1 grama da amostra úmida e, por fim, 11, o fator de conversão utilizado em função de 1 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ equivaler a 11 mg de CO₂ capturado.

Fracionamento da matéria orgânica

O fracionamento da matéria orgânica dos compostos seguiu a metodologia proposta por Swift (1996), com adaptações de Mendonça e Matos (2005). Foi determinado o teor de carbono das substâncias com características de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e material particulado, constituintes da matéria orgânica dos compostos e torta de filtro, os quais serão referidos neste trabalho, respectivamente, como fração ácidos húmicos (AH), fração ácidos fúlvicos (AF) e material particulado (MP). Utilizou-se 0,5 g de composto ou torta de filtro seco triturado, os quais foram colocados em tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL. Foram adicionados 10 mL de solução extratora de NaOH 0,1 mol L⁻¹, seguindo-se agitação por 30 minutos e repouso de 16 h. Após esse período, centrifugou-se a 5000g por 20 minutos, fez-se uma filtração rápida do sobrenadante, recolhendo-o em um copo plástico descartável de 100 mL. Foram novamente adicionados 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em cada tubo de centrífuga, agitou-se manualmente até a re-suspensão do precipitado e deixou-se em repouso por 1 hora. Centrifugou-se novamente a 5000g por 20 minutos, filtrou-se o sobrenadante e este foi adicionado ao anterior. O procedimento foi repetido. O precipitado que ficou no fundo do tubo de centrífuga (MP) foi quantitativamente transferido para um tubo de digestão (utilizando-se o mínimo de água deionizada possível) e seco em estufa a 65°C. O extrato alcalino contido nos copos descartáveis foram acidificados até pH 1 pela adição de gotas de H₂SO₄ a 20%, ficando em repouso por 12h. Seguiu-se a centrifugação do extrato a 3000 g por 5 minutos. O sobrenadante contendo a fração ácido fúlvico foi transferido para balão de 50 mL e teve seu volume aferido com água destilada. O precipitado retido no tubo contendo a fração ácido húmico, foi re-diluída com 30 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, transferida para balão de 50 mL e, seu volume, aferido com a solução de

NaOH 0,1 mol L⁻¹. O teor de carbono orgânico das frações AH, AF e MP foram determinados de acordo com Yeomans & Bremner (1988).

Extração, purificação e caracterização das substâncias húmicas

No início da compostagem acredita-se que não há substâncias húmicas e sim, matéria orgânica fresca. No entanto, como o objetivo foi acompanhar a formação das substâncias húmicas, foram feitas extrações da fração AH das amostras obtidas nas oito coletas realizadas e fração AF apenas da coleta final (152 dias).

Utilizou-se a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) conforme descrito por Swift (1996). Previamente à extração alcalina, amostras de 100 g de composto/torta de filtro foram agitadas por duas horas com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (relação composto:extrator de 1:10, pH 1-2). Após repouso por 3 h, o sobrenadante (AF1) foi separado por centrifugação (13.000 g por 20 min) e reservado para posterior purificação. Ao precipitado, adicionou-se NaOH 0,1 mol L⁻¹ (relação composto:extrator de 1:10, pH 12-13) sob atmosfera de N₂, sendo, a mistura, agitada por 4 h e deixada em repouso por 16 h. A mistura foi centrifugada (13.000 g por 20 min), o precipitado (MP) foi descartado e o sobrenadante foi recolhido e imediatamente o pH foi ajustado para 1, por gotejamento de solução aquosa de HCl 6 mol L⁻¹. Após 16 h de repouso, a suspensão foi centrifugada (13.000 g por 20 min) para separação da fração AH (precipitado) da fração AF2 (sobrenadante). Os AH foram re-solubilizados em 100 mL de KOH 0,1 mol L⁻¹ e na seqüência receberam KCl sólido suficiente para se alcançar uma concentração de potássio na suspensão de 0,3 mol L⁻¹. A mistura foi então centrifugada (13.000 g por 1 h) para remoção dos sólidos suspensos. O precipitado foi descartado e o sobrenadante (AH) foi re-precipitado pela adição de HCl 6 mol L⁻¹ (pH1) e deixado a repousar por 16 h. Após centrifugação (13.000 g por 20 min) e descarte do sobrenadante, os AH precipitados foram purificados em 100 ml de solução contendo HCl 0,1 mol L⁻¹ e HF 0,3 mol L⁻¹ sob agitação por 16 h. Após centrifugação (13.000 g por 10 min) e descarte do sobrenadante, o processo foi repetido por mais quatro vezes. As amostras purificadas foram lavadas com água deionizada e transferidas para membranas de diálise de celulose regenerada Fisherbrand (6000-8000 Da) por aproximadamente 7 dias, até que a água de diálise apresentasse teste negativo de Cl⁻ com AgNO₃. As membranas de diálise foram

preparadas para uso segundo metodologia de McPhie (1971) para hidratação e eliminação de impurezas. As amostras foram então congeladas e liofilizadas.

Os extratos da fração AF1 e AF2 reservados foram purificados por meio de sua passagem por colunas cromatográficas (30 cm x 2 cm Ø) contendo as resinas Supelite DAX-8 (Supelco) e Amberlite IR-120 H⁺ (Fisher). A resina Supelite DAX-8 foi pré-lavada (conforme Canellas, L.P., 2010, comunicação pessoal) com hexano suficiente para cobri-la, tendo ficado em repouso por 24 h. O hexano foi então descartado e substituído por igual quantidade, sendo levada a banho ultrassônico por 15 minutos. Após o descarte do hexano, o mesmo procedimento foi feito com metanol. A resina foi então lavada com água destilada por 20 vezes para remoção do metanol. Após a adição de HCl 0,1 mol L⁻¹ a resina foi utilizada. A ativação da resina Amberlite IR-120 H⁺ foi feita conforme o Protocolo Operacional Padrão (POP nº 10) da Embrapa Instrumentação Agropecuária. A resina foi coberta com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e submetida à agitação por 15 minutos. O sobrenadante foi removido e a resina coberta com solução de HCl 4,0 mol L⁻¹, sendo mantida sob agitação por 1 h. Após descarte do sobrenadante, a resina foi lavada com água destilada (pH~7) até teste negativo para Cl⁻ com AgNO₃.

A coluna foi preenchida com 150 ml de Supelite DAX-8 e a mistura dos extratos AF1 + AF2 foi percolada pela coluna a um fluxo de 10 mL min⁻¹, resultando em um tempo médio de 2 horas por amostra. O percolado foi descartado e a coluna foi lavada com 200 mL de água destilada para a retirada dos compostos hidrofílicos aderidos na coluna, deixando só os hidrofóbicos. A eluição do ácido fúlvico (AF) adsorvido foi feita com solução NaOH 0,1 mol L⁻¹, a um fluxo de 4 mL min⁻¹ (na forma de fulvato de sódio) e imediatamente acidificado com HCl 6 mol L⁻¹ até pH 1. Adicionou-se HF concentrado até uma concentração final de 0,3 mol L⁻¹. A solução final foi novamente passada pela coluna, a qual foi lavada com água destilada e eluída novamente com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e água destilada. Entre uma e outra purificação a coluna foi lavada com 100 mL de solução NaOH 0,01 mol L⁻¹, seguida de 100 mL de H₂O deionizada e, por fim, de 50 mL de solução de H₂SO₄ pH 2,0. A solução foi percolada por uma coluna contendo a resina trocadora de cátions Amberlite IR-120 H⁺ a um fluxo de 2,5 mL min⁻¹, para a eliminação de sais (Na⁺). A solução eluente foi liofilizada para recuperação do AF saturado com H⁺.

A extração e purificação das SH foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Recursos Naturais do IQB-UFAL.

Análise elementar

A composição elementar das frações AH e AF dos compostos e torta de filtro foi determinada por combustão à seco, usando equipamento Perkin Elmer, 2400 Series II CHNS/O Analyzer, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro-UENF. Os teores de O foram calculados pelo somatório dos teores de C, N e H, subtraídos de 100. As relações atômicas H:C, C:N e O:C foram também calculadas. O índice de oxidação de AH e AF (ω) (Oslov, 1974, citado por Lima 2006) foi calculado a partir da composição elementar:

$$\omega = \frac{2Q_o - Q_h}{Q_c}$$

onde Q_o , Q_h e Q_c são as quantidades de átomos grama dos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente.

Análises espectroscópicas

Para a obtenção dos espectros de absorvância no infravermelho com transformada de fourier foram preparadas pastilhas de 13 mm de diâmetro com 1 mg de AH ou AF e 100 mg de KBr seco em estufa a 105°C. As pastilhas foram prensadas por 2 minutos com uma carga equivalente a 5 toneladas. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Os espectros de AH foram obtidos em um espectrômetro de FI-IR Bomem Hartmann & Braun MB-Series da Central de Análises Químicas e Instrumentais do IQSC/USP. Os de AF foram obtidos em um equipamento IRPrestige-21 Shimadzu do Laboratório Central Analítico do IQB-UFAL.

Foram obtidos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e amplitude variável ("Variable Amplitude Cross-Polarization" - VACP) e rotação segundo o ângulo mágico ("Magic Angle Spinning" - MAS) em um espectrômetro Varian modelo Unity Inova 400, campo de 9,4T, operando a 100,6 MHz para o ^{13}C e 400 MHz para o ^1H , pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária. Utilizou-se probe para amostras sólidas da marca Varian, do tipo supersônico e rotores cilíndricos (5 mm) de zircônia com tampas de Kel-F® da mesma marca. A velocidade de rotação segundo o ângulo mágico foi de 8 kHz. Os espectros foram adquiridos em uma largura espectral de 50 kHz e os dados foram coletados em um tempo de aquisição de 12,8 ms. Utilizou-se a seqüência de pulsos ^{13}C VACP/MAS que inclui um pulso de preparação ^1H de 4 μs , 1 ms de tempo

de contato e 1000 ms de tempo de espera para relaxação (Novotny et al., 2006). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao hexametilbenzeno (HMB) que apresenta uma banda de maior intensidade em 17,2 ppm. A distribuição percentual do C baseada nas áreas relativas das bandas dos espectros é apresentada.

O grau de alifaticidade e o grau de aromaticidade foram calculados a partir das áreas dos espectros, segundo Stevenson, 1994:

$$\text{Alifaticidade (\%)} = \frac{\text{Área dos sinais C-alifáticos (0-110 ppm)}}{\text{Área dos sinais de C (0-160 ppm)}} \times 100 \quad (\text{Eq.8})$$

$$\text{Aromaticidade (\%)} = \frac{\text{Área dos sinais C-aromáticos (110-160 ppm)}}{\text{Área dos sinais de C (0-160 ppm)}} \times 100 \quad (\text{Eq.9})$$

Os espectros foram tratados por meio do programa OriginPro-8, da OriginLab Corporation.

Índices de humificação

Diferentes índices de humificação foram calculados de acordo com Drozd et al. (1997):

- IM, ou Índice de Maturidade ou Relação C/N:

$$\text{IM} = \frac{\text{C orgânico total}}{\text{N total}} \quad (\text{Eq.4})$$

- IH, ou Índice de Humificação ou Grau de Polimerização:

$$\text{IH} = \frac{\text{AH}}{\text{AF}} \quad (\text{Eq.5})$$

- ISC, ou Índice de Solubilidade de Carbono

$$\text{ISC} = \frac{\text{C solúvel em água}}{\text{C orgânico total}} \times 100 \quad (\text{Eq.6})$$

- IMC, ou Índice de Mineralização do Composto

$$\text{IMC} = \frac{\text{Cinzas}}{\text{C orgânico total}} \quad (\text{Eq.7})$$

Análises estatísticas

Utilizando-se o programa SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas) da Universidade Federal de Viçosa, avaliou-se o efeito do tempo de compostagem e da adição de vinhaça sobre a evolução das características dos compostos e torta de filtro, por meio de análise de regressão, tendo-se submetido os dados a análise de correlação de Pearson. As figuras foram construídas com os valores médios das variáveis, tendo-se utilizado o Software Excel, da Microsoft.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Temperatura

A variação da temperatura no interior das leiras ao longo dos 151 dias do processo de compostagem encontra-se na Figura 2. A temperatura de todos tratamentos chegou à fase termofílica (>45°C) dentro de dois dias após a montagem das leiras, refletindo o rápido início do processo da compostagem. A rápida elevação da temperatura resulta da intensa atividade microbiana favorecida pela alta concentração de moléculas orgânicas facilmente decomposíveis (Jouraiphy et al., 2005). Apesar dos revolvimentos semanais, exceto para a leira de torta de filtro, as temperaturas durante as três primeiras semanas superaram os 60°C, limite superior da faixa considerada ideal para a desejável diversidade, atividade e estabilidade microbiana durante a fase termofílica (Strom, 1985). É amplamente aceito que a temperatura é uma importante variável ambiental na eficiência da compostagem. Não apenas o metabolismo microbiano é altamente dependente da temperatura, mas também a dinâmica populacional é dramaticamente influenciada (Liang et al., 2003). Após esse período, a temperatura começou a decrescer, chegando a valores próximos aos 40°C a partir dos 50 dias para o composto C6 e dos 70 dias para os demais compostos. A torta de filtro apresentou um perfil de temperatura diferenciado, tendo se mostrado muito mais responsiva aos revolvimentos e umedecimentos que os demais tratamentos, com claras oscilações ao longo do processo. A elevação de temperatura no início da compostagem foi mais gradual, tendo-se mantido entre 60 e 50°C até cerca dos 130 dias após o início do processo.

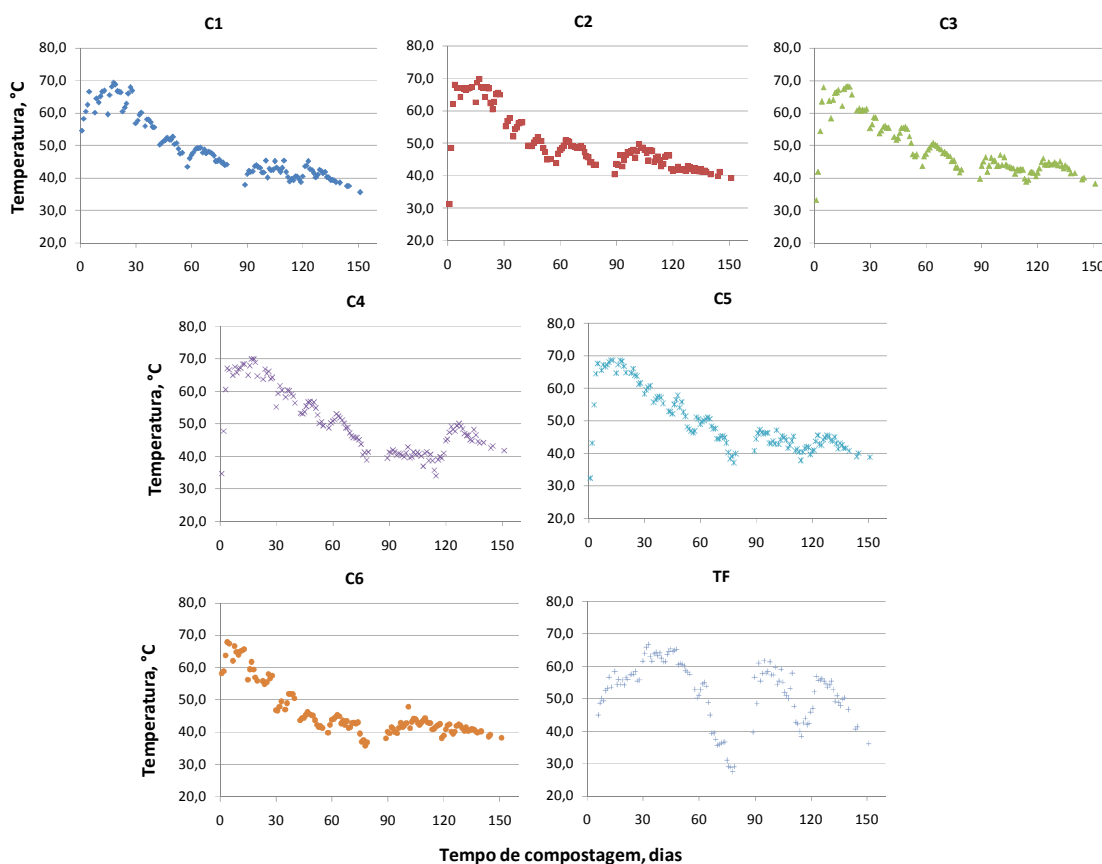


Figura 2. Temperatura no interior das leiras ao longo dos 151 dias do processo de compostagem (média de seis tomadas de temperatura). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

3.2. pH

De uma forma geral, não foram observadas grandes variações de pH ao longo do processo de compostagem (Figura 3). Rotineiramente, o pH é considerado um bom indicador da estabilização de compostos orgânicos devido ao seu comportamento clássico durante a compostagem (Avnimelech, 1996; Wu et al., 2000; Kiehl, 2004; Iyengar e Bhave, 2006), o qual consiste na acidificação inicial do meio, devido a formação de ácidos solúveis os quais são convertidos a dióxido de carbono pela ação microbiana, e na posterior elevação com estabilização em valores alcalinos. Os resultados obtidos não refletiram tal comportamento, tendo concluído o período da compostagem com valores levemente inferiores àqueles iniciais. Os compostos C1, C2, C6 e a torta de filtro nem chegaram a alcançar valores de pH alcalinos. Lima (2006) também observou efeito semelhante, onde alguns dos compostos estudados se mantiveram ácidos até o final do período de compostagem. Para um dos compostos, o autor atribuiu a acidificação observada ao

enriquecimento com sulfato de amônio cuja reação ácida liberaria H^+ para o meio. Para os demais, o autor atribuiu o fato ao processo de mineralização do N orgânico.

O padrão de evolução temporal do pH dos compostos que receberam maior adição de vinhaça (C4 e C5) se assemelham mais àquele observado por Eklind e Kirchmann (2000), em estudo sobre o efeito de seis diferentes materiais fibrosos sobre a compostagem de resíduos domésticos. Os autores observaram que até os 35 dias o pH dos compostos aumentou de 6 para valores superiores a 8. Após este período, os valores decresceram lentamente até alcançar um ponto de equilíbrio, com alguns estabilizando em valores de pH ácido. Atribuiu-se a elevação inicial do pH ao processo de formação da amônia durante a mineralização. O posterior decréscimo, conseqüentemente coincidiu com a formação do nitrato, tendo sido atribuído à provável liberação de H^+ durante a nitrificação. Sánchez-Monedero et al. (2001) observaram correlações altamente significativas entre as concentrações de $N-NO_3$ e o pH, confirmando que a nitrificação foi a responsável pela queda do pH durante a compostagem dos cinco resíduos estudados (lodo de esgoto, balaço de sorgo, lodo de cervejaria, casca de pinus e lixo urbano).

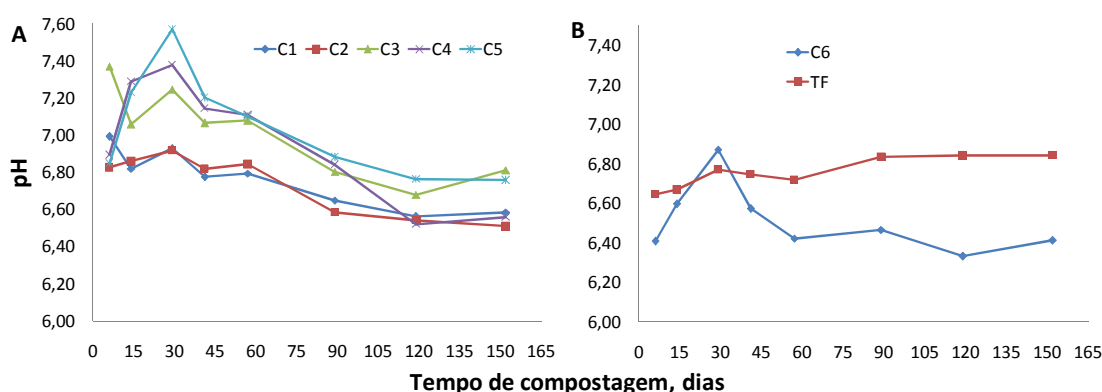


Figura 3. pH de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

Considerando o efeito da adição das crescentes concentrações de vinhaça no líquido de irrigação das leiras, o pH médio dos compostos sofreu apenas uma pequena elevação ($r = 0,87$, $P < 0,05$) (Figura 4). No ambiente do solo, a elevação do pH como conseqüência da aplicação de vinhaça é atribuída por Doelsch et al., (2009) à introdução dos cátions presentes neste efluente e ao decréscimo do Eh

resultante da anaerobiose provocada pelo consumo de oxigênio na degradação da matéria orgânica da vinhaça. Os valores de pH obtidos ao final da compostagem (152 dias) não refletiram tal efeito.

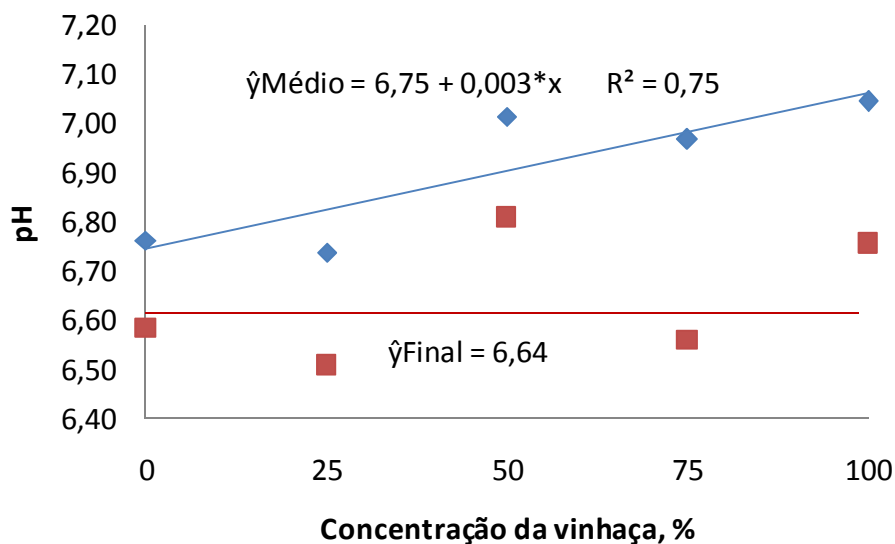


Figura 4. pH médio e final dos compostos orgânicos, formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de trinta e duas repetições resultantes de oito coletas e de quatro repetições da última coleta); * = significativo pelo teste F a 5%.

3.3. Condutividade elétrica (CE)

A condutividade elétrica aumentou ao longo do tempo de compostagem em todos os tratamentos (Figura 5). A produção de compostos inorgânicos como resultado da degradação da matéria orgânica e o aumento da concentração relativa de íons devido à perda de massa da pilha acarreta o aumento da CE (Paredes et al., 2001). O enriquecimento do composto C6 com sulfato de potássio resultou nos altos valores da CE observados, os quais se destacaram dos demais compostos desde o início do processo.

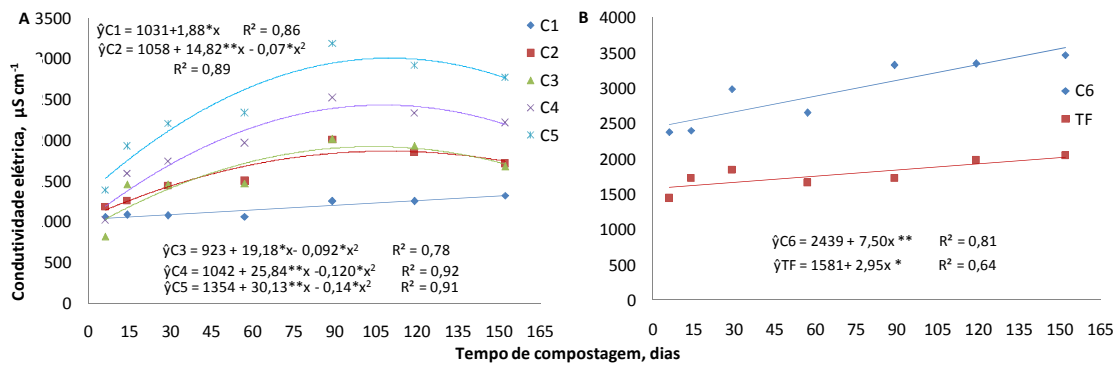


Figura 5. Condutividade Elétrica de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro; *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5 e 1%.

O aumento da concentração da vinhaça no líquido de irrigação das leiras mostrou-se altamente correlacionado ($r = 96,12$ e $r = 95,46$, $P < 0,01$, respectivamente) com o aumento da condutividade elétrica média e final dos compostos (Figura 6). Este aumento está relacionado com a crescente adição de sais de potássio e sódio, considerando-se que foram usados 3935 L de líquido na irrigação das leiras e que tal volume correspondeu ao acréscimo de 0,4, 0,8, 1,2 e 1,8 kg de K e 0,09, 0,18, 0,27 e 0,36 kg de Na, respectivamente, nos compostos C2, C3, C4 e C5. Utilizando águas residuárias da agroindústria do azeite de oliva durante a compostagem de resíduos culturais de trigo, Tomati et al. (1995) observaram elevações da CE a quais foram atribuídas aos sais de sódio e potássio continuamente adicionados por meio deste efluente.

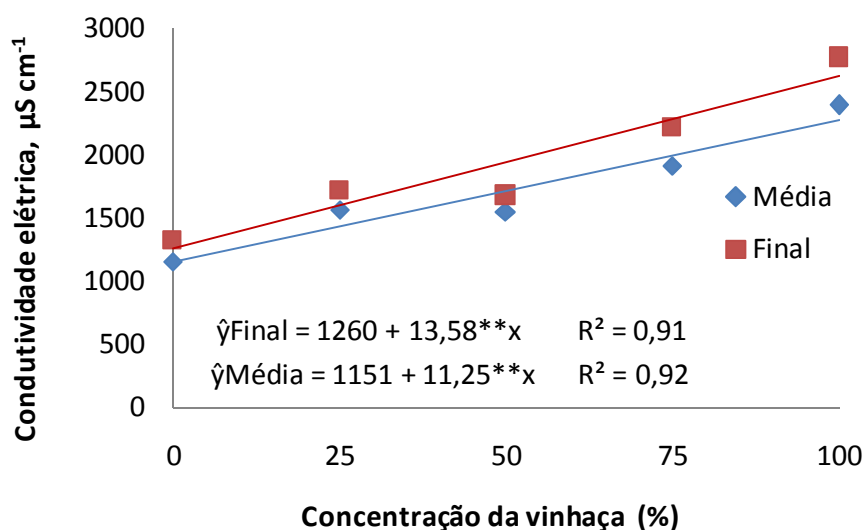


Figura 6. Condutividade Elétrica média e final dos compostos orgânicos, formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de vinte e oito repetições resultantes de sete coletas e de quatro repetições da última coleta); ** = significativos pelo teste F a 1%.

3.4. Carbono orgânico e nitrogênio total

De uma forma geral, o teor de C orgânico durante a compostagem diminuiu e o de N total aumentou (Figuras 7 e 8). O decréscimo na concentração de C durante a compostagem é atribuída à mineralização da matéria orgânica, a qual resulta em evolução de CO₂ e calor (Said-Pullicino et al., 2007a).

A evolução temporal do decréscimo dos teores do C, exceto por C6 e TF, apresentaram comportamento exponencial, sugerindo a continuidade do processo de perda e instabilidade dos materiais no momento da última coleta.

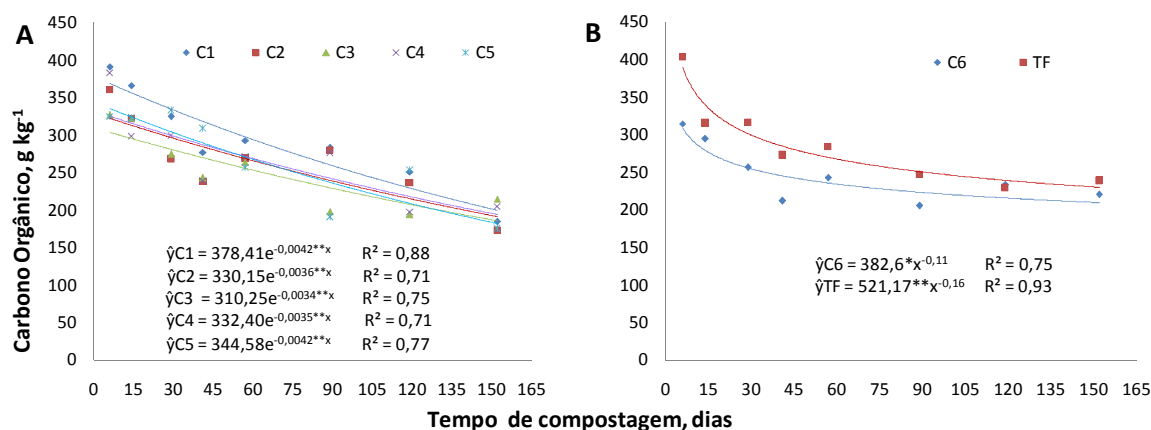


Figura 7. Teor de carbono orgânico total de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro; *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5 e 1%.

O teor de carbono orgânico inicial das misturas de resíduos e da torta de filtro variou entre 403 e 314 g kg⁻¹, finalizando com valores entre 215 e 173 g kg⁻¹. Considerando-se a diferença observada do teor final em relação ao teor inicial de carbono de cada composto, observa-se que as menores variações foram encontradas nos tratamentos C6 e C3 (respectivamente, 29,8 e 34,2%) indicando sua mais lenta decomposição em relação aos materiais das demais leiras. Durante o período de estudo, os teores de carbono variaram entre 40,7 (TF) e 52% (C1 e C2).

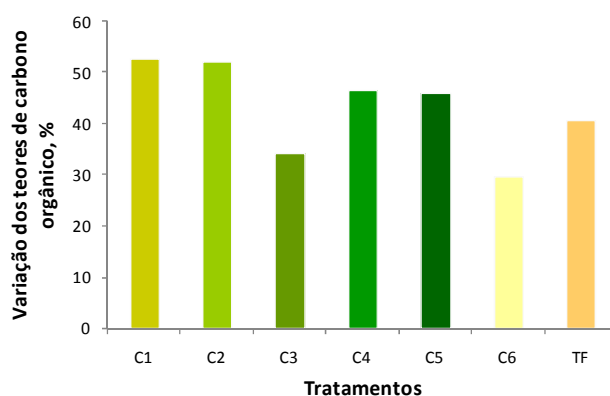


Figura 8. Variação relativa dos teores de carbono no processo de compostagem de resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

A concentração de N total nas seis leiras de composto e de torta de filtro apresentou comportamento similar entre si, aumentando linearmente à medida que o processo evoluía (Figura 9). Tal efeito é resultante da concentração causada pela perda de massa da leira, associada à mineralização da matéria orgânica (Sánchez-Monedero et al., 2001).

O menor ajuste do padrão de evolução dos teores de N na torta de filtro se deveram ao decréscimo temporário observado entre os 15 e 60 dias de compostagem. Tal fenômeno também foi evidenciado por Goyal et al (2005) durante a compostagem de resíduos de avicultura e aguapé. Os autores associam o decréscimo de concentração de N nos estágios iniciais da compostagem, a perdas de N na forma de amônia, a qual depende do tipo do material e a sua relação C:N inicial: materiais com baixa relação C/N, como aquela da torta de filtro (aproximadamente 13:1), tenderiam a maiores perdas de N que materiais com relação C/N mais altas (Sánchez-Monedero et al., 2001).

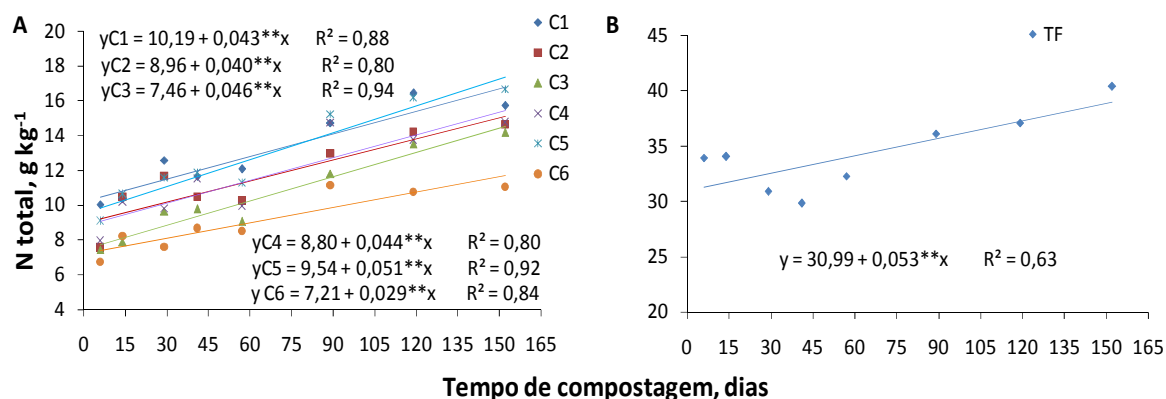


Figura 9. Teor de nitrogênio total dos compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio (A) e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro; *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5 e 1%.

O teor médio de N em cada tratamento, bem como os teores de N nas amostras da última coleta (aos 152 dias de compostagem), se mostraram mais influenciadas pela irrigação com vinhaça que os teores de carbono (Figura 10). O padrão quadrático observado sugere o estabelecimento de um efeito análogo ao “efeito priming”, onde o acréscimo de vinhaça em concentrações mais baixas

resultou na redução dos teores de N, tendo desaparecido à medida que se utilizou a vinhaça pura. O “efeito priming” é um processo complexo que corresponde a alteração das taxas de mineralização da matéria orgânica do solo (MOS), após a entrada de matéria orgânica fresca, a qual é controlada por diversos fatores como a composição da comunidade microbiana, a estrutura química da MOS e disponibilidade de nutrientes (Guenet e Leloup, 2010). Kuzyakov et al. (2000) ressaltam que o fenômeno, na verdade, é amplo, e trata de uma mudança (na maior parte das vezes, em aceleração) no processo natural de mineralização através de um gatilho, como por exemplo, a entrada de uma fonte de energia facilmente decomponível, sendo encontrados não só para C e N, mas também para P e alguns outros nutrientes. No solo, a adição de diferentes substâncias poderia causar não só uma aceleração da mineralização (efeito priming positivo), mas também a sua redução, ou uma imobilização do C ou N adicionado. Nestes casos, se fala de efeito priming negativo, como, por exemplo, a indisponibilidade temporal de N, devido à imobilização.

Analogamente, a adição de nutrientes por meio da vinhaça diluída e matéria orgânica fresca facilmente decomponível pode ter propiciado tal efeito sobre os teores de nitrogênio dos compostos C2, C3 e C4, não se manifestando no composto C5 o qual recebeu a vinhaça pura e uma carga maior de N na forma orgânica.

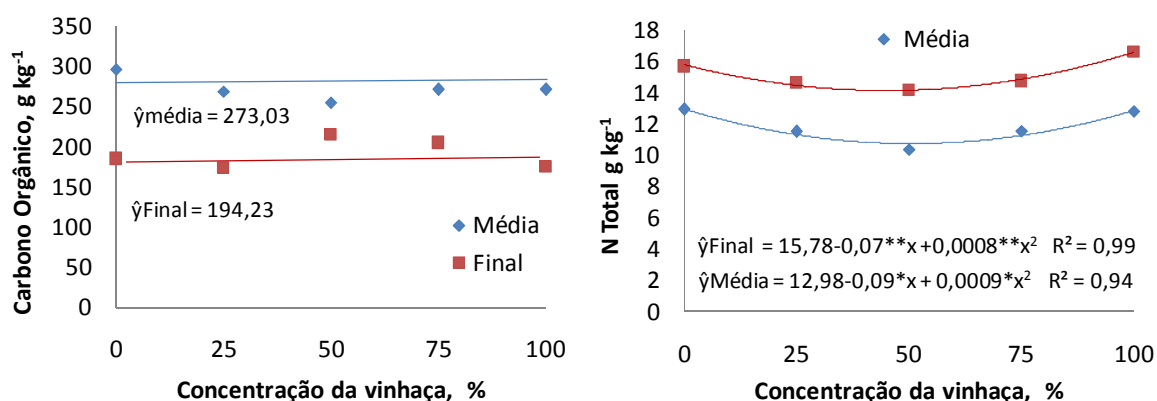


Figura 10. Teores médios e finais de carbono orgânico e nitrogênio total dos compostos orgânicos, formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de trinta e duas repetições resultantes de oito coletas e de quatro repetições da última coleta). *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5 e 1%.

3.5. Relação C/N

A evolução da relação C/N é um importante critério usado para avaliação da eficiência do processo de compostagem e estabilidade do composto. O declínio de valores iniciais no substrato próximos a 30 para valores finais no composto em torno de 15 indicam o alcance de um grau apropriado de estabilização da matéria orgânica (Caricasole et al., 2010).

Os valores da relação C/N obtidos no início da compostagem (aos 6 dias após a montagem das leiras) variou entre 36 a 49 (Figura 11). Ao final do período, o composto C6 (material enriquecido com sulfato de potássio) foi aquele que apresentou relação C/N mais elevada (19,97), situando-se próximo ao limite máximo (20) considerado pelo Ministério de Agricultura como garantia para a comercialização de compostos orgânicos estáveis. Uma vez que a eficiência do processo depende em grande parte da natureza do substrato e a relação C/N refletiria a capacidade de degradação do resíduo pelos microrganismos (Fialho et al., 2010), o valor observado seria um indicativo de fatores restritivos à ação dos microrganismos em relação aos demais tratamentos utilizados possivelmente resultante dos mais altos valores da CE (Figura 5) proporcionada pelo acréscimo do sulfato de potássio à leira no início da compostagem .

Os demais compostos apresentaram valores inferiores a 15, com destaque para a torta de filtro (5,92) cuja relação C/N inicial (11,89) já era baixa por ocasião da primeira amostragem (6 dias), em virtude de seu alto teor de N. De uma forma geral, a relação C/N dos compostos apresentou uma variação significativa ao longo do período de compostagem com reduções de 70, 76, 67, 72, 71 e 57%, respectivamente para os compostos C1 a C6, e apenas 50% no caso da torta de filtro. Especificamente para esta última, a relação C/N não seria um indicador de estabilidade adequado, uma vez que apesar de seus baixos valores, o monitoramento da temperatura mostra que durante quase todo o período considerado esta se encontrava em plena fase termofílica, não podendo, conseqüentemente estar estável. Ademais, como o valor inicial da relação C/N influencia o valor da relação C/N ao final da compostagem, esta, por si só não é suficiente para avaliar o estado de degradação do composto (Domeizel et al., 2004).

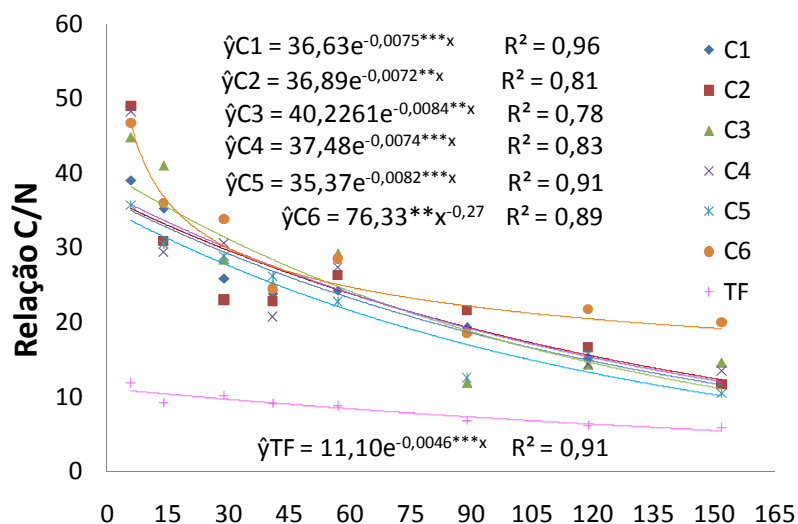


Figura 11. Relação C/N de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio e da torta de filtro, em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. **, *** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 1 e 0,1%.

Não foi observada influência do aumento da concentração da vinhaça no líquido de irrigação das leiras sobre a relação C/N média ou final dos compostos, conforme observada pela ausência de correlação linear entre as variáveis ou ajuste dos dados aos modelos de regressão testados.

3.6. Cinzas e Índice de Mineralização do Composto (IMC)

O teor médio inicial de cinzas dos compostos esteve em torno de 36 dag kg^{-1} , tendo-se observado sua elevação até o final do período de compostagem (Figura 12). O maior aumento foi observado na torta de filtro (aproximadamente 72%), a qual apesar do baixo teor inicial ($25,6 \text{ dag kg}^{-1}$) encerrou o período de processamento com o teor de cinzas em torno de 48 dag kg^{-1} . Contrariamente, no composto C6, o qual recebeu sulfato de potássio no início da compostagem, a intensidade do aumento foi o menor dentre os tratamentos considerados, representando apenas 26%. O aumento das cinzas durante a compostagem se deve a redução da matéria orgânica pela liberação de CO_2 e água, acarretando seu aumento relativo ao final do processo, bem como à mineralização da matéria orgânica, a qual eleva o teor de minerais no composto (Lima, 2006). Neste sentido pode-se inferir que torta de filtro e

o composto C6, apresentam, respectivamente, a maior e a menor intensidade de mineralização dentre os materiais estudados.

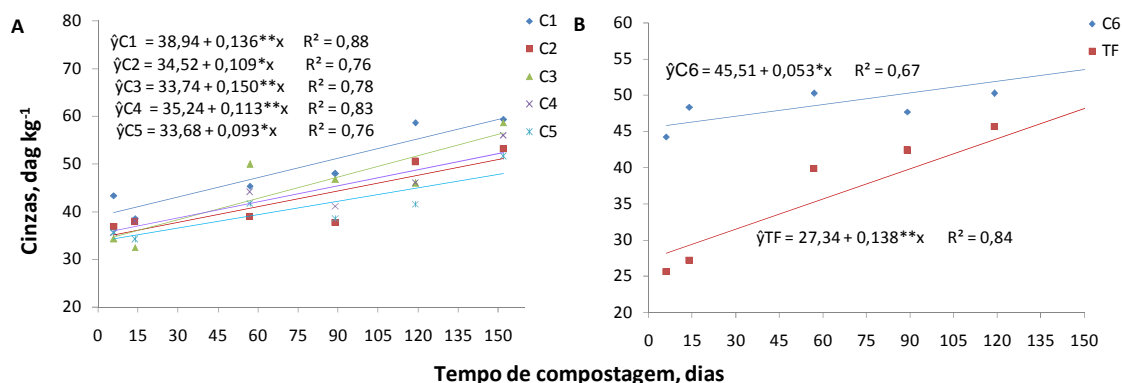


Figura 12. Teor de cinzas de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de duas repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5 e 1%.

O teor médio de cinza dos compostos foi inversamente proporcional ao aumento da concentração de vinhaça na irrigação das leiras ($r = -0,80$, $P < 0,1$), não tendo influenciado, no entanto nos teores observados ao final do processo (Figura 13).

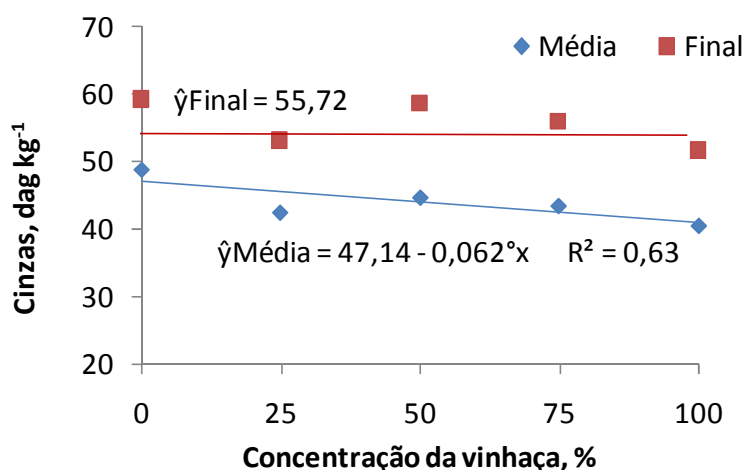


Figura 13. Teor de cinzas médio e final de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de doze repetições resultantes de seis coletas e de duas repetições da última coleta). $^{\circ}$ = significativo pelo teste F a 10%.

O índice de mineralização do composto relaciona o teor de cinzas do material ao seu teor de matéria orgânica, constituindo um indicador complementar à avaliação da maturidade do composto (Drozd et al., 1997). A medida que a humificação do material orgânico vai se processando, tem-se a elevação do IMC (Lima, 2006).

Observando as curvas ajustadas aos dados obtidos (Figura 14), apenas a torta de filtro apresentou comportamento distinto, tendo-se ajustado ao modelo de regressão potencial, mostrando uma maior intensidade de mineralização no início do período de compostagem e diminuindo de intensidade após os 60 dias. Ressalta também os mais elevados índices de mineralização do composto C6, os quais, por se mostrarem altos desde o início do processamento, refletem mais o enriquecimento mineral sofrido com o acréscimo do sulfato de potássio, que a mineralização da matéria orgânica.

Em todos os tratamentos, no entanto, os modelos melhor ajustados (exponencial e potencial) sugerem a instabilidade dos materiais por ocasião da última coleta (152 dias). Considerando que os valores iniciais da relação C/N das leiras (Figura 11) foram superiores àqueles considerados ótimos (25–40) (Tuomela et al., 2000), tal instabilidade pode ser resultado de insuficiência de N durante o período de processamento dos compostos.

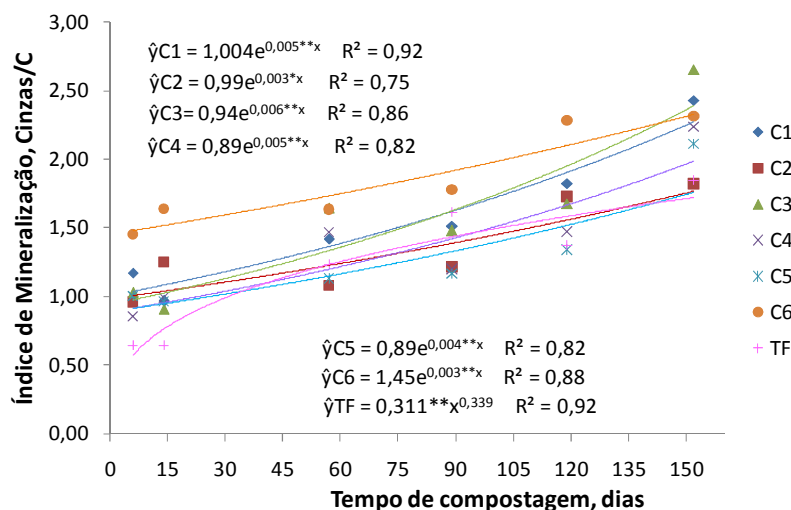


Figura 14. Variação do índice de mineralização (cinzas/C) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio e da torta de filtro, em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5 e 1%.

3.7. Carbono Solúvel em Água (CSA) e Índice de Solubilidade de Carbono (ISC)

O teor do carbono orgânico total dissolvido ou solúvel é a medida quantitativa da matéria orgânica solúvel em extratos aquosos de solo ou composto (Puglisi et al., 2010). A matéria orgânica solúvel em água, por sua vez, representa a fração química e biologicamente mais ativa do composto, sendo a mais sujeita a mudanças, refletindo diretamente o processo de transformação durante a compostagem (Chefetz et al, 1998).

Nos compostos em estudo, a concentração inicial do CSA variou entre 0,64 e 0,38 dag kg⁻¹, enquanto que na torta de filtro a concentração inicial de CSA foi de 3,17 dag kg⁻¹ (Figura 15). Ao final do período de compostagem estes teores haviam decrescido para valores entre 0,22 e 0,14 dag kg⁻¹, muito menores que o limite sugerido por Bernal et al.(1998), que propuseram CSA < 1,7 dag kg⁻¹ como um limite que refletiria um bom grau de maturação. Este limite foi proposto em função do processamento de sete compostos resultantes de misturas de resíduos urbanos (lixo urbano, lodo de esgoto) e agrícolas (esterco de aves, esterco de suínos, restos culturais de milho e bagaço de sorgo). Há que se considerar, no entanto, a inadequação do limite sugerido, uma vez que, exceto pela torta de filtro, todos os compostos já teriam seus teores iniciais de CSA inferiores a ele. Mesmo para a torta de filtro, tal limite já seria superado a partir dos 40 dias, ocasião em que a concentração de CSA já era de 0,40 dag kg⁻¹ e a torta se encontrava em plena fase termofílica. Outros limites propostos foram obtidos a partir do processamento de outros resíduos: a partir de lixo urbano, Avnimelech et al. (1996) e Chica et al. (2003) propuseram, respectivamente, 0,50 e 0,45 dag kg⁻¹ enquanto, Zmora-Nahum et al. (2005) propuseram o limite de 0,40 em função de resultados obtidos a partir de três compostos a base de lixo urbano, esterco bovino e lodo de esgoto. Mesmo este último ainda não superaria a concentração inicial do CSA dos compostos C3 e C4 (0,40 e 0,38 dag kg⁻¹).

Para os compostos, a maneira pela qual o teor de CSA mudou ao longo do período de processamento foi similar (Fig. 15), exceto para o C6 o qual além de ter sempre apresentado concentrações menores, decresceu com mais intensidade no início da compostagem, estabilizando ao redor dos 40 dias. Os resultados obtidos para a torta de filtro ajustaram-se a um modelo de decaimento potencial, o qual se caracterizou por um vertiginoso decréscimo nos primeiros 30 dias, finalizando com valor de 0,14 dag kg⁻¹ (decréscimo de 95,63%). Conforme Iannotti et al. (1994), o CSA extraído de compostos imaturos contém açúcares, substâncias fenólicas,

ácidos orgânicos e amino-ácidos, peptídeos e outras substâncias facilmente biodegradáveis. No composto maduro, a maioria do C orgânico solúvel em água está presente como substâncias húmicas as quais são mais resistentes à decomposição, explicando o aumento da estabilidade observada com o tempo de compostagem. Said-Pullicino et al. (2007b) obtiveram decréscimos de concentração de CSA de até 75% ao longo de 250 dias de compostagem e alterações na sua composição química, a qual mudou de compostos orgânicos lábeis, hidrofílicos e derivados de plantas para, predominantemente, moléculas estáveis, hidrofóbicas, compreendendo fenóis derivados de lignina e carboidratos de origem microbiana (hexoses), mais resistentes à degradação microbiana, na fase final da compostagem.

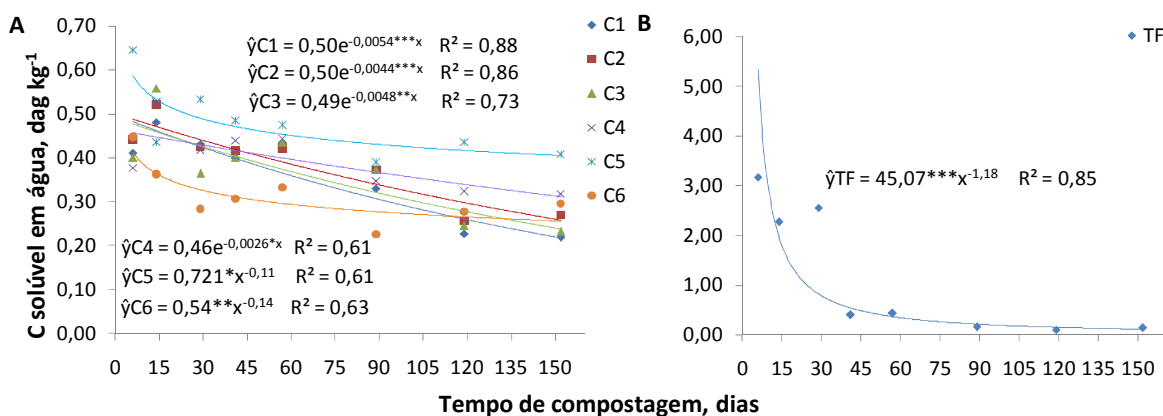


Figura 15. Teor de carbono solúvel em água (CSA) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio (A) e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, *** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5, 1 e 0,1%.

Os teores médios e final do CSA nos compostos (Figura 16) foram fortemente influenciados pelo acréscimo da vinhaça no líquido de irrigação das leiras, conforme observado pelas altas correlações positivas encontradas (respectivamente, $r = 0,83$ e $r = 0,88$, com $P < 0,05$). Os teores mais elevados de CSA foram sempre encontrados no composto irrigado com a vinhaça pura (C5), o que pode ser atribuído à hidrólise e solubilização de substâncias orgânicas presentes no composto

bem como ao acúmulo de compostos orgânicos solúveis em água derivados das frequentes irrigações com a vinhaça (Paredes et al., 2001).

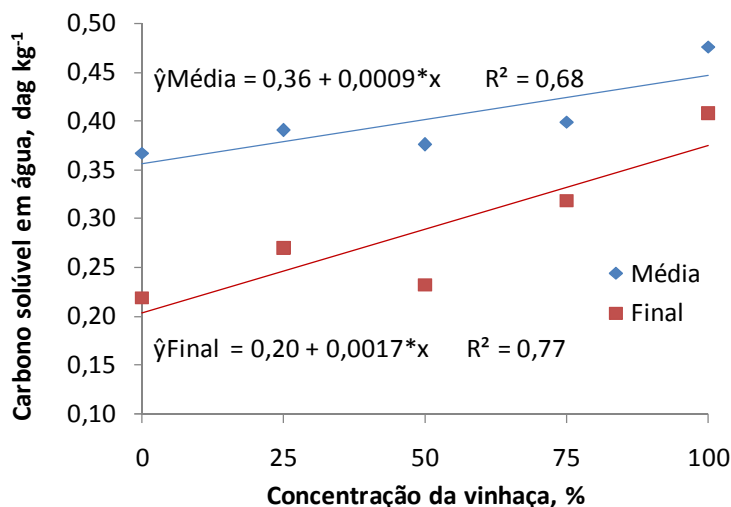


Figura 16. Teores médio e final de carbono solúvel em água (CSA) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de dezesseis repetições resultantes de oito coletas e de duas repetições da última coleta). * = significativo pelo teste F a 5%.

Considerando o *Índice de Solubilidade de Carbono (ISC = (CSA/C)*100)* um indicador complementar à avaliação de maturidade dos compostos, Lima (2006) verificou a tendência de diminuição dos valores deste indicador durante a compostagem de resíduos da produção de biodiesel com enriquecimentos minerais. Frente à grande variação dos valores do ISC na presente pesquisa, não foram obtidos bons ajustes aos modelos de regressão testados, embora alguns compostos tenham deixado clara a tendência de queda deste índice, principalmente a torta de filtro. Esta última reproduz o mesmo comportamento de queda vertiginosa apresentada pelo CSA na Figura 17.

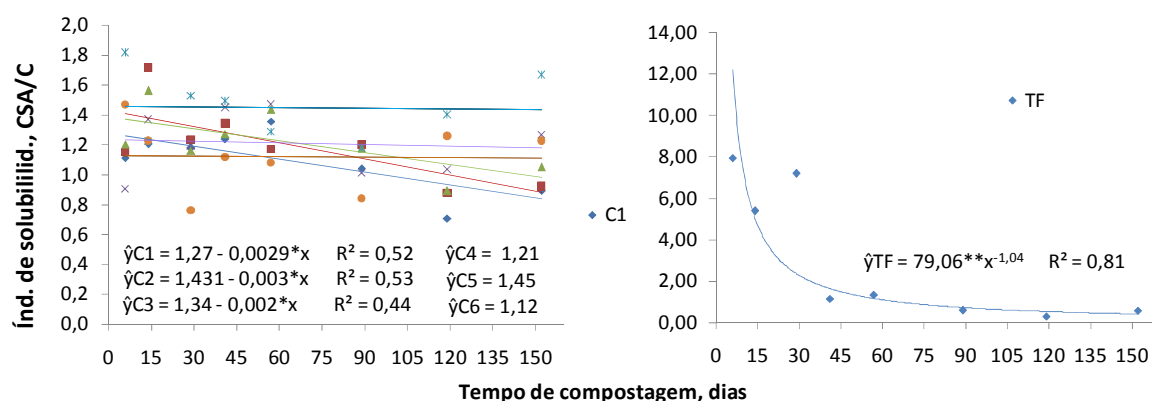


Figura 17. Variação do Índice de Solubilidade de Carbono ($ISC = (CSA/C) * 100$) dos compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio e da torta de filtro, em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = significativo pelo teste F, respectivamente a 5 e 1 %.

3.8. Atividade Microbiana

A atividade microbiana refletida pela evolução de CO_2 durante a incubação das amostras obtidas ao longo do período de compostagem mostrou valores decrescentes (Figura 18). Em média, a evolução de $C-CO_2$ ao longo do processo de compostagem foi altamente correlacionada com a concentração de C solúvel em água ($r = 0,91$, $P < 0,001$). Individualmente, foi no composto C6 e na TF onde o comportamento da atividade microbiana foi mais influenciado pelos teores do CSA ($r = 0,91$, $P < 0,001$ e $r = 0,84$, $P < 0,01$, respectivamente). Said-Pullicino et al. (2007a) observaram que a estabilidade do composto avaliada por meio da respirometria e a maturidade do composto avaliada com bioensaios de sementes *Lepidium sativum* L., mostraram ser altamente relacionados à natureza e conteúdo da matéria orgânica solúvel em água. Especificamente quanto ao C6, os teores de CSA estiveram altamente e negativamente associados à evolução temporal da CE ($r = -0,84$, $P < 0,001$), o qual claramente exibiu um comportamento distinto, com uma queda de atividade acentuada nos primeiros 30 dias após o início da compostagem evidenciando o possível estresse osmótico para a microbiota propiciado pela quantidade e aplicação em dose única de sulfato de potássio usada para enriquecimento da mistura. Embora o padrão de evolução temporal apresentado pela atividade microbiana na torta de filtro tenha se mostrado semelhante, nesta, as

causas parecem ter estado mais associadas à composição do material de origem, com a disponibilidade e exaustão dos compostos facilmente decomponíveis, que à evolução da CE ($r = -0,60$, $P < 0,05$). Vale ressaltar que na TF, a atividade microbiana foi aproximadamente, sete vezes maior que aquelas dos compostos.

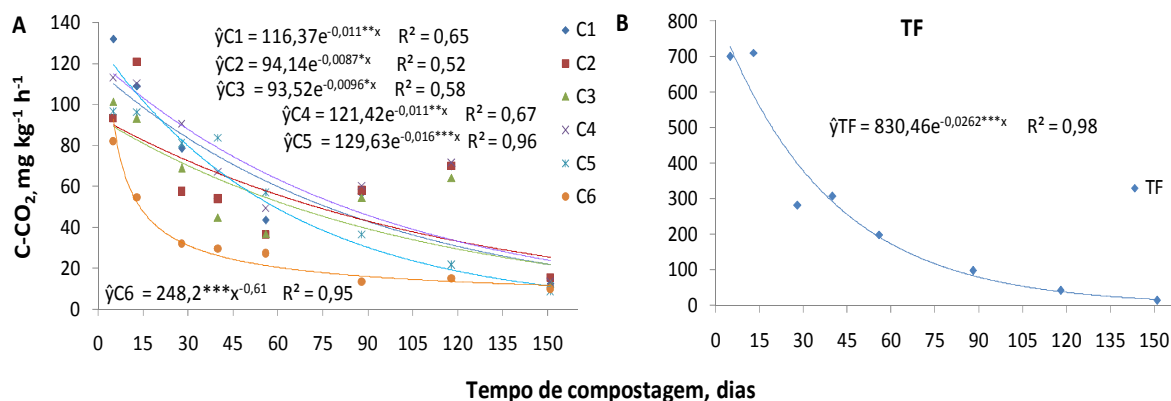


Figura 18. Atividade microbiana expressa pela evolução de C-CO₂ dos compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio (A) e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, *** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5, 1 e 0,1%.

As atividades microbianas média e final de cada composto não apresentaram relação linear com as concentrações crescentes de vinhaça, apesar do padrão de distribuição dos resultados desta última ter se ajustado a um modelo quadrático, onde o composto C5 apresentou menor atividade que os demais (Figura 19).

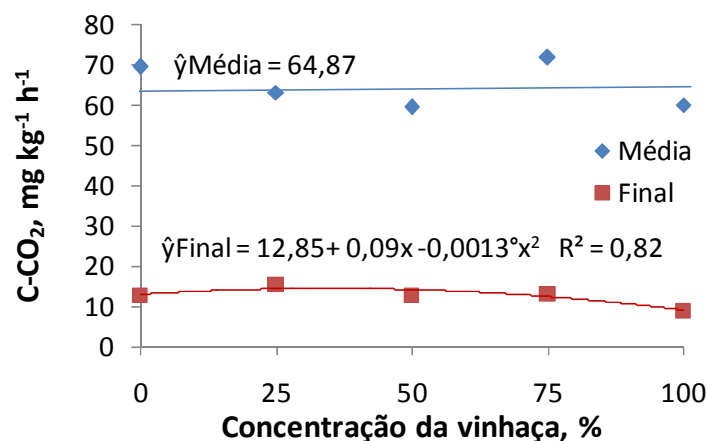


Figura 19. Atividade microbiana (evolução de C-CO₂) média e final de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de vinte e quatro repetições resultantes de oito coletas e de três repetições da última coleta). ° = significativo pelo teste F a 10%.

3.9. Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e relação CTC/C

A CTC mede a capacidade de compostos, minerais e matéria orgânica do solo de reter cátions trocáveis para equilibrar as cargas negativas do material. As fontes das cargas negativas no composto incluem a dissociação de grupos funcionais acídicos (principalmente os carboxílicos e fenólicos), cuja presença se dá em decorrência da oxidação de cadeias laterais de anéis aromáticos ou pela hidrólise de ésteres ou lactonas. Uma vez que tais processos estão associados ao avanço da compostagem, estes resultam no aumento da CTC do composto, cuja determinação tem sido usada na estimativa de seu grau de humificação (Lax et al., 1986).

Nos compostos, a CTC variou entre 159,9 e 209,8 mmol_c kg⁻¹ no início da compostagem, tendo dobrado até ao final do período (entre 350,5 e 526,7 mmol_c kg⁻¹), com o composto da leira C6 sendo aquele que apresentou os valores mais baixos (Figura 20). A torta de filtro, cuja CTC já iniciou com um valor relativamente mais alto que o dos compostos (495,7 mmol_c kg⁻¹), ao fim do período de processamento alcançou 755 mmol_c kg⁻¹. Considerando valores de CTC > 600 mmol_c kg⁻¹ como indicativos de maturidade do composto, conforme proposto por Harada e Inoko (1980), apenas a torta de filtro poderia ser considerada madura ao final do período considerado (152 dias). Dentre os compostos obtidos, apenas o C4 (irrigado com

vinhaça a 75%) e o C5 (irrigado com vinhaça pura) chegariam mais próximos deste limite (respectivamente 526,7 e 512,5 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$).

Inbar et al. (1989), analisando processo de compostagem da fração sólida resultante de esterco líquido bovino, observou que a CTC aumentou rapidamente nos primeiros 60 dias de compostagem. Ao final do período, foi observado um valor três vezes maior que o inicial (de 630 para 1810 $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$). Os autores observaram que o conteúdo de substâncias húmicas, a relação C/N e a CTC se mostraram altamente correlacionadas entre si.

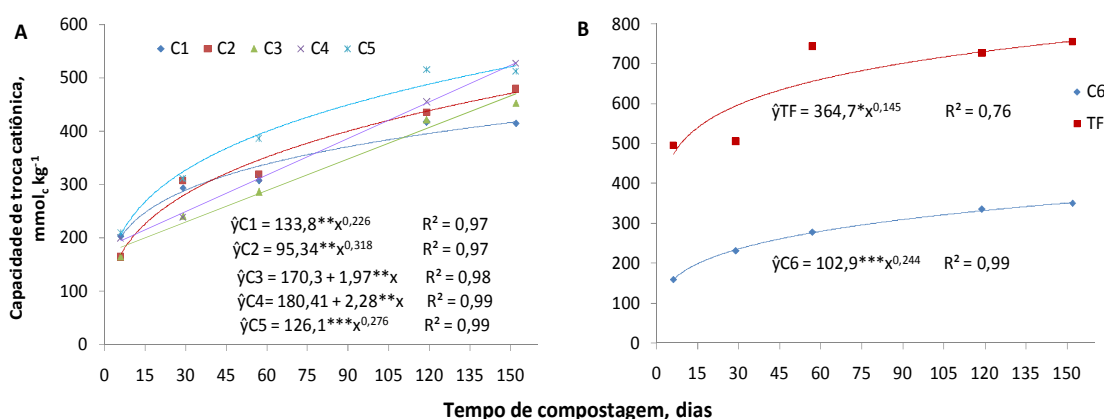


Figura 20. Capacidade de troca de cátions (CTC) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de duas repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, *** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5, 1 e 0,1%.

A relação CTC/C 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). Considerando a relação CTC/CO > 1,9 $\text{mmol}_c \text{g}^{-1}$ proposto por Iglesias-Jimenez & Perez-Garcia (1992) como parâmetro de maturidade, apenas os compostos que receberam vinhaça C3, C4 e C5, além da torta de filtro (respectivamente, 2,0, 2,1, 2,1 e 3,2 $\text{mmol}_c \text{g}^{-1}$) poderiam ser considerados maduros (Figura 21). Tal limite, no entanto é questionado por Paredes et al. (2001), em seu trabalho com a compostagem de resíduos agroindustriais com o uso de águas residuárias do processamento da oliva. Neste, o limite de 1,9 $\text{mmol}_c \text{g}^{-1}$ foi ultrapassado no início do experimento em todos os compostos, não podendo, portanto, ser usado como indicador de maturidade.

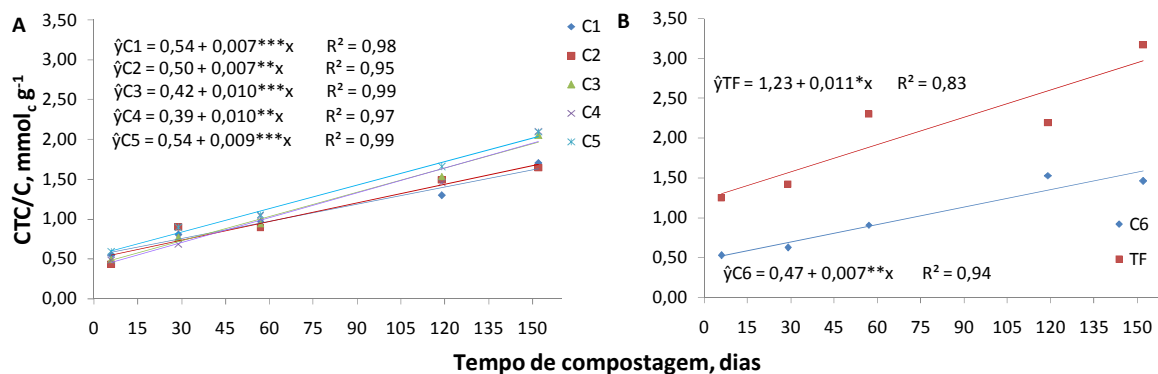


Figura 21. Relação CTC/C de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B), em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, *** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5, 1 e 0,1%.

A adição da vinhaça nos compostos influenciou mais a CTC final dos mesmos que sua CTC média (respectivamente, $r = 0,85$, $P < 0,05$ e $r = 0,71$, $P < 0,10$). Por sua vez, os valores das relações CTC/C final e média dos compostos se mostraram altamente correlacionados (respectivamente, $r = 0,87$, $P < 0,05$ e $r = 0,94$, $P < 0,01$) com a concentração crescente da vinhaça no líquido de irrigação das leiras C1 a C5 (Figura 22).

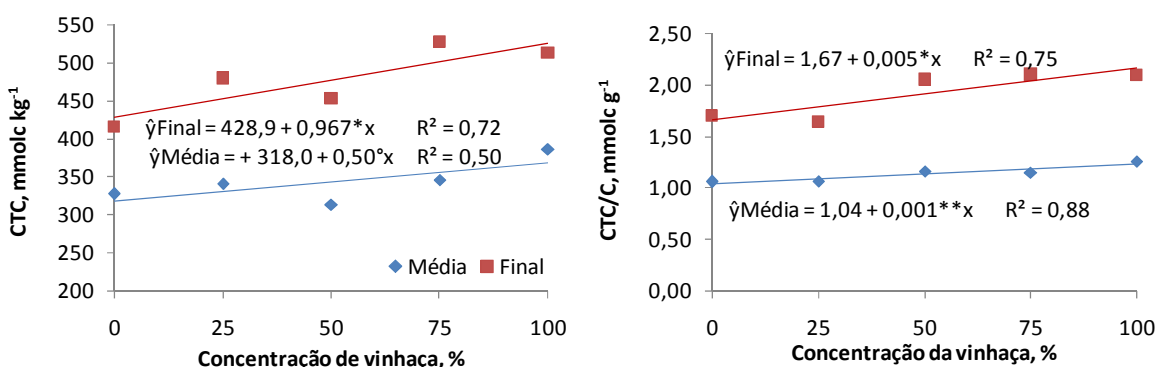


Figura 22. Capacidade de troca de cátions (CTC) e razão CTC/C médias e finais de compostos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de dezesseis repetições resultantes de oito coletas e duas repetições da última coleta). *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 10, 5 e 1%.

3.10. *Fracionamento da matéria orgânica (AH, AF e material particulado) e Índice de Humificação (IH)*

O estudo de evolução dos teores das frações húmicas durante o processo da compostagem é útil para o aumento da percepção das alterações sofridas pela matéria orgânica ao longo do processo. Neste sentido, a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ utilizada para fracionamento da matéria orgânica de compostos, possibilita a extração das frações AH e AF e o isolamento das frações não húmicas ou material particulado (MP)(Chen e Inbar, 1993).

A evolução temporal dos teores dos AH, AF e MP nos compostos e torta de filtro em estudo é apresentada na Figura 23. Os teores da fração AF e o MP mostram uma clara tendência de decréscimo, enquanto a fração AH apresenta teores crescentes, exceto aqueles dos compostos C3 e C6, cujos dados não apresentaram padrão de comportamento nítido ao longo do processo da compostagem. Veeken et al. (2000) ponderam que os teores crescentes de AH durante a compostagem representam o avanço do grau de humificação e maturidade do composto. Em geral, compostos frescos contêm níveis baixos de AH e altos níveis de FA. A medida que a compostagem avança, observa-se a tendência do aumento do teor de AH e da diminuição de AF (Drozd et al., 1997).

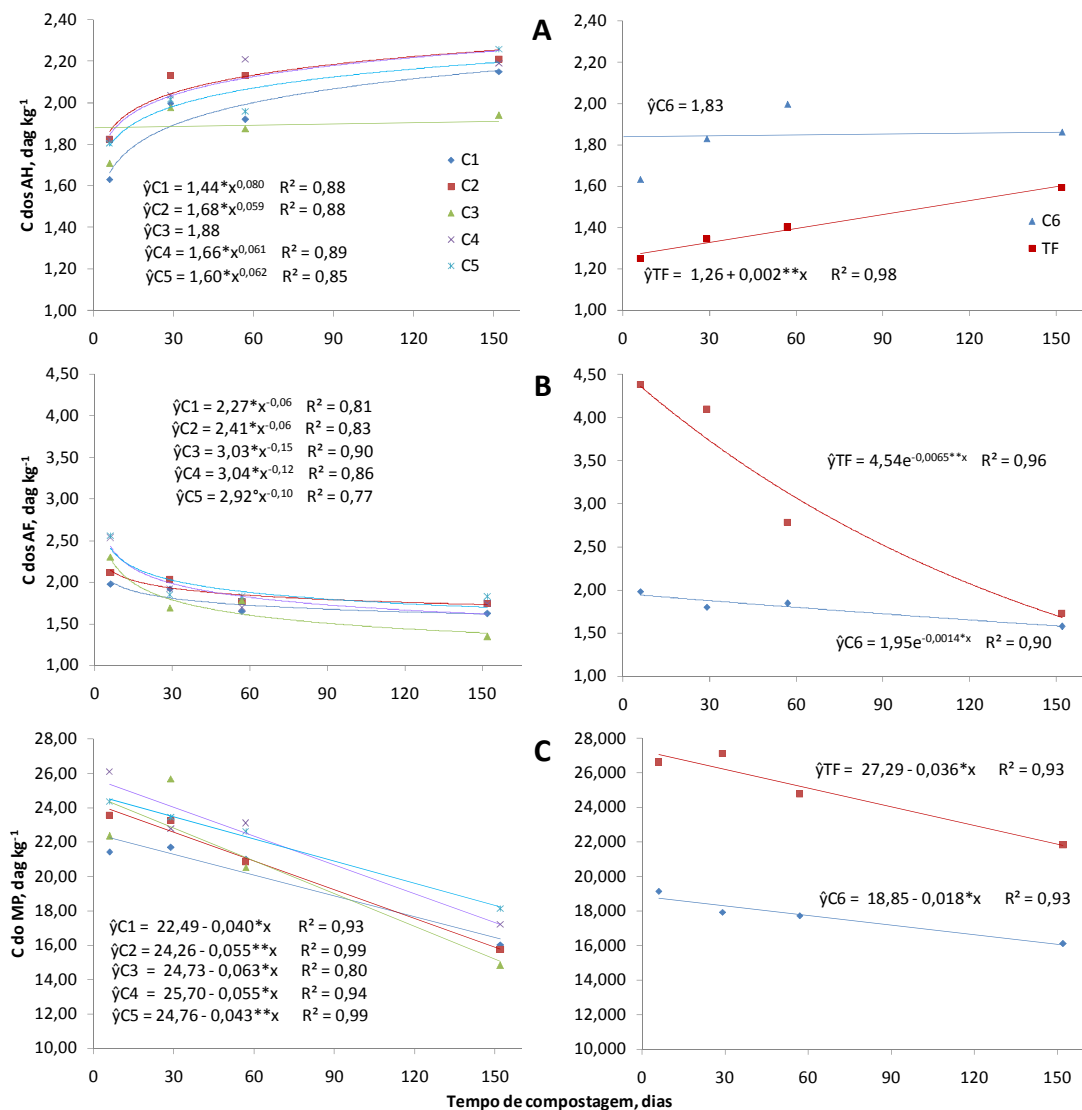


Figura 23. Teores de ácidos húmicos – AH (A), ácidos fúlvicos – AF (B) e material particulado – MP (C) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio e da torta de filtro, em função do tempo de compostagem (média de quatro repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. °, * = significativos pelo teste F, respectivamente, a 10 e 5%.

Quando relacionamos os teores de C das SH obtidas, aos teores de carbono resultantes da soma das frações extraídas, as tendências de comportamento ficam mais claras (Tabela 3). Em todos os tratamentos foi observada a tendência do aumento do teor do C dos AH em relação ao C orgânico total, o qual está de acordo com outros estudos de compostagem. Zbytniewski e Buszewski (2005) observaram que a presença do AH aumentou progressivamente durante o processo, a partir de

8,94% até 13,90% de C e o nível de AF gradualmente diminuiu de 11,56% para 8,38% do C no final da compostagem.

Tabela 3. Teor das frações ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e material particulado (MP) em relação ao carbono orgânico total de compostos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar aos 6 e 152 dias após o início do processo de compostagem.

Tratamento	AH		AF		MP	
	-----% de CO -----					
	6 d	152 d	6 d	152 d	6 d	152 d
C1	6,52	10,86	7,90	8,19	85,58	80,95
C2	6,63	11,21	7,68	8,82	85,69	79,98
C3	6,48	10,72	8,74	7,43	84,78	81,86
C4	5,99	10,36	8,33	8,22	85,68	81,42
C5	6,28	10,17	8,89	8,21	84,82	81,62
C6	7,18	9,53	8,70	8,05	84,12	82,42
TF	3,87	6,34	13,58	6,88	82,55	86,78

C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

Avaliou-se a influência do acréscimo da vinhaça no material de irrigação das leiras a partir dos valores médios e finais dos teores das frações extraídas em cada composto (Figura 24). Das frações húmicas consideradas, os teores médios de C dos AF se mostraram mais correlacionados com o acréscimo da vinhaça ($r_{\text{média}} = 0,75$, $P < 0,05$) que o dos AH, os quais não apresentaram relação linear significativa.

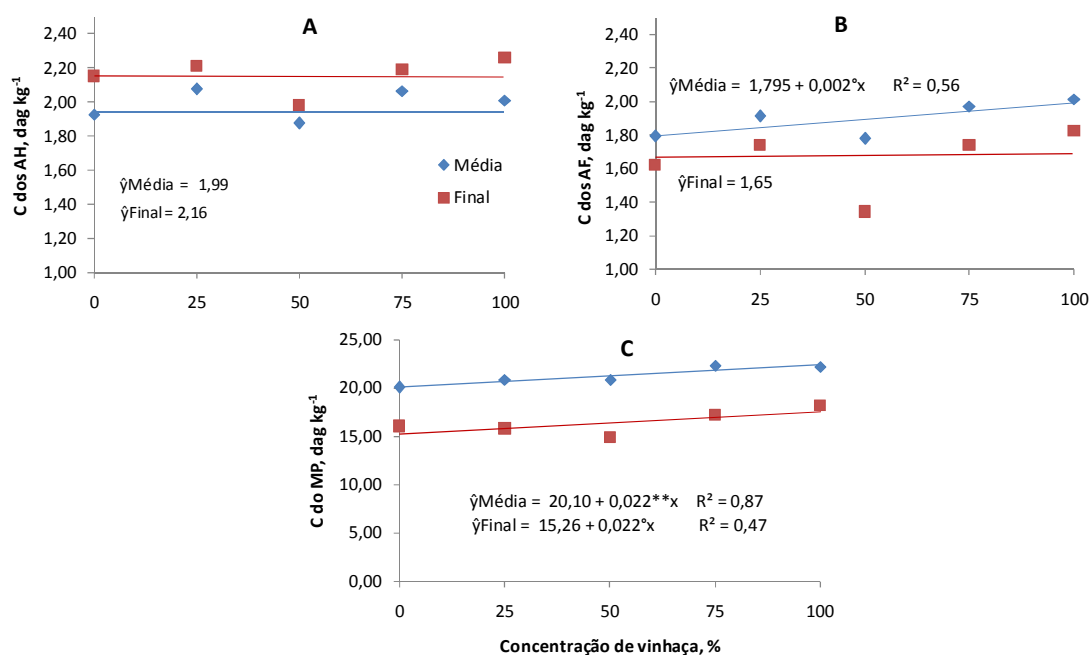


Figura 24. Teores de ácidos húmicos – AH (A), ácidos fúlvicos – AF (B) e material particulado – MP (C) médios e finais dos compostos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar, em função do aumento da concentração de vinhaça no líquido de irrigação das leiras. (C1, 0%; C2, 25%; C3, 50%; C4, 75%; C5, 100%) (respectivamente, médias de oito repetições resultantes de quatro coletas e duas repetições da última coleta). °, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 10 e 1%.

O índice de humificação ou grau de polimerização (AH/AF) é sensível ao processo de humificação e tem sido proposto por Sanchez-Monedero et al. (1999) e Tomati et al. (2000) como um índice de maturidade. O aumento desta relação ao longo do processamento do composto é explicada tanto pela formação de moléculas complexas (AH) como resultado da polimerização das moléculas simples (AF), quanto pela biodegradação dos componentes não-húmicos, ou facilmente decomponíveis da fração AF, seguida pela formação de estruturas húmicas mais policondensadas (Jouraiphy et al., 2005). Os valores da relação AH/AF dos compostos obtidos mostraram excelente ajuste matemático ao modelo de regressão potencial, caracterizando uma maior intensidade de polimerização no início do processamento do composto e a desaceleração do processo a partir dos 60 dias de compostagem (Figura 25). Os valores obtidos a partir das amostras da torta de filtro apresentaram comportamento linear crescente. Exceto por esta última, os demais materiais terminaram o período de 152 dias da compostagem com valores maiores que 1, ressaltando o predomínio da fração AH sobre a AF.

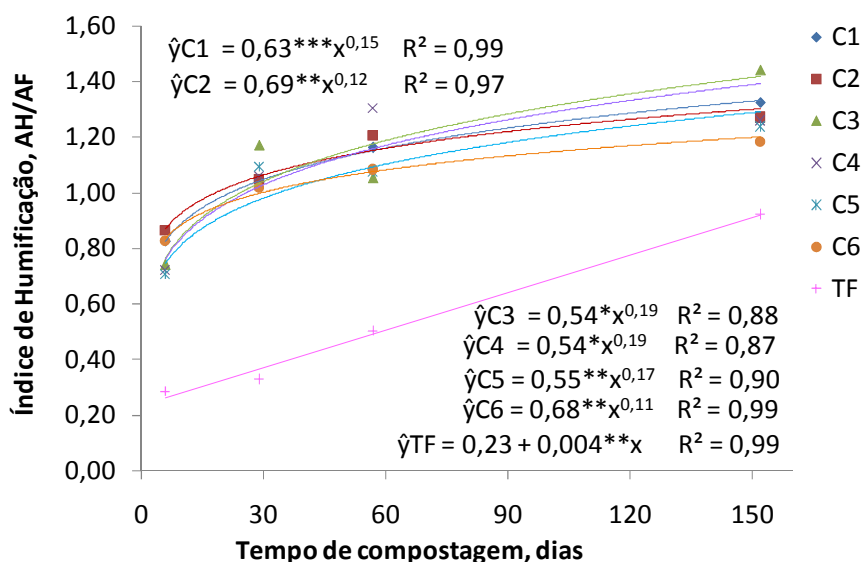


Figura 25. Índice de humificação (AH/AF) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça ou sulfato de potássio e da torta de filtro, em função do tempo de compostagem (média de duas repetições). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, *** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 5, 1 e 0,1%.

3.11. Análise elementar das substâncias húmicas

A análise elementar é a distribuição percentual dos átomos que compõem a rede estrutural das substâncias húmicas (Canellas et al., 2008) e, as relações atômicas dela calculadas, são freqüentemente usadas para identificar substâncias húmicas de diferentes procedências, bem como para monitorar mudanças estruturais advindas de condições ambientais (Xiaoli et al., 2007). A análise elementar, as relações atômicas e o índice de oxidação (ω) dos AH e AF estudados são mostrados na Tabela 4.

Os teores de C, H, N e O dos AH e de C, N e O dos AF estão dentro dos limites normalmente encontrados nas substâncias húmicas alcalino solúveis de origem não pedogenética (Senesi et al., 1996; Chien et al., 2003; Chai et al., 2007; Canellas et al., 2008; Campitelli e Ceppi, 2008), exceto pelos valores de H dos AF, os quais se mostraram mais baixos. Comparando os AH obtidos no início (aos 6 dias) e no final (152 dias) do período de compostagem, observou-se uma leve redução nos

teores de C, N e H e aumento do O. Entre os tratamentos, exceto pela torta de filtro, não foram notadas grandes variações.

De uma forma geral a relação C/N dos AH estudados foi um pouco mais elevada no final da compostagem, refletindo o proporcional maior decréscimo do N em relação ao C durante o período de processamento. Mikki et al. (1997) também observaram aumento contínuo da relação C/N durante o primeiro ano compostagem de resíduos domésticos e agroindustriais, o qual foi atribuído à mais rápida mineralização do N que a do C. O N remanescente tornou-se parte de estruturas mais estáveis não mais alterando a relação C/N durante o segundo ano do estudo. Dos tratamentos considerados, C3, C4, e principalmente, a TF, mostraram leve diminuição da relação C/N indicando a incorporação de nitrogênio na estrutura dos AH durante o processo de compostagem ou uma maior perda proporcional de carbono. Em média, a relação C/N dos AF foi 49% mais alta que a dos AH, onde, os maiores valores foram encontrados nos tratamentos que receberam vinhaça (exceto para o composto C3).

As relações atômicas H/C das SH nos compostos orgânicos estudados por Chien et al., (2003), Chai et al., (2007), Lima (2006) e Campitelli e Ceppi (2008), geralmente, variaram entre 1,07 a 1,43 para os ácidos húmicos e entre 1,09 a 2,55 para os ácidos fúlvicos. Steelink (1985) considera a relação H/C como uma medida indireta das características estruturais das SH. Quanto menor o valor da relação, mais acentuado é o seu grau de polimerização e o número de insaturações (maior caráter aromático do carbono). Contrariamente, as SH têm tanto mais alto conteúdo de carboidrato quanto mais alta for sua relação H/C.

Nos AH estudados foram determinadas relações H/C cuja média foi de 1,28 no início da compostagem e 1,25 ao final, estando inseridos no intervalo de valores tomados como referência. A relação H/C média dos AF foi de 1,26. Comparando os AH e os AF extraídos dos compostos ao final do período de processamento, de uma forma geral observou-se que as relações H/C dos AH foram menores que aqueles do AF, indicando seu maior grau de polimerização e maior conteúdo de compostos aromáticos. Dentre os AF extraídos, destacou-se situação peculiar observada com a torta de filtro cuja relação H/C se mostrou 17% menor que a média, sugerindo um caráter mais aromático que os demais tratamentos. Contrariamente, a relação H/C dos AH, 11% maior que a média (Tabela 4), ressaltou seu maior teor de carboidratos. O fenômeno observado parece estar associado à composição inicial da torta de filtro, cujos altos teores de carbono solúvel em água - CSA e alta atividade

microbiana associada parecem ter preservado os carboidratos menos solúveis presentes na fração mais estável do material.

A relação O/C dos AH não mostrou variação durante o tempo da compostagem nem diferenciou os tratamentos, no entanto, em relação aos AF mostrou em média valores 74% menores. A relação O/C é indicativa da presença de grupos O-alquil e ácidos carboxílicos na estrutura química das SH (Chai et al., 2007). A comparação desta relação entre os AH e os AF sugerem que estes últimos contêm maior proporção destes grupos funcionais que os AH. Nos trabalhos de referência considerados (Chien et al., 2003, Chai et al., 2007 e Lima, 2006), a relação atômica O/C nas substâncias húmicas de compostos orgânicos varia de 0,44 a 0,58 e os nos fúlvicos, de 0,68 a 2,19, englobando os valores encontrados nos compostos ora em estudo.

O grau de oxidação (ω) reflete indiretamente o grau de evolução das substâncias húmicas, podendo ser negativo ou positivo. Quando negativo se refere às substâncias no estado reduzido e significa a presença excessiva de átomos de hidrogênio (H) nas substâncias e quando positivo significa que as substâncias estão no estado oxidado, ou seja, substâncias que contêm oxigênios (O) adicionais (Lima, 2008). Tan (2003) citado por Lima 2008) postula que o valor de ω varia entre um mínimo de -4 e um máximo de +4, correspondendo à formação de grupamentos C-H e C-O, respectivamente. Valores menores na escala positiva indicam substâncias humificadas quimicamente mais evoluídas. Ácidos húmicos extraídos de fontes não pedogênicas, como compostos e vermicompostos apresentam geralmente valores negativos (Ruiz, 1986). Nos AH estudados os valores médios de ω aos 6 e 152 dias após o início da compostagem foi, respectivamente de -0,34 e -0,23, indicando o efeito do processo no aumento da oxidação das moléculas, excetuando-se a torta de filtro, onde observou-se o inverso. Os índices de oxidação dos AF foram todos positivos, indicando a maior presença de grupos funcionais oxigenados (OH e COOH) na fração solúvel da matéria orgânica presente no composto. Os AF dos compostos C2, C4, C5 e C1 apresentaram os menores valores positivos de ω , os quais sugerem seu maior estado de degradação química e maior evolução.

Tabela 4. Composição elementar, relação atômica e índice de oxidação de ácidos húmicos extraídos dos compostos e torta de filtro no início e final do processo de compostagem e ácidos fúlvicos da última coleta. C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

Tratamento	C	N	H	O	Relação Atômica			Índice de Oxidação (ω)
					dag kg ⁻¹			
					C/N	H/C	O/C	
<i>Ácidos Húmicos</i>								
C1 _{6d}	54,47	6,17	4,35	35,01	14,60	1,35	0,48	-0,38
C1 _{152d}	53,64	5,56	3,77	37,03	16,59	1,24	0,52	-0,20
C2 _{6d} *	53,49	4,65	4,7	37,16	13,27	1,04	0,52	0,01
C2 _{152d}	54,09	5,55	3,71	36,65	17,00	1,22	0,51	-0,21
C3 _{6d}	55,55	6,06	3,82	34,57	16,96	1,30	0,47	-0,37
C3 _{152d}	53,78	5,59	3,72	36,91	16,86	1,24	0,52	-0,21
C4 _{6d}	55,72	6,06	3,91	34,31	16,62	1,30	0,46	-0,37
C4 _{152d}	54,71	5,51	3,94	35,84	16,19	1,20	0,49	-0,22
C5 _{6d}	55,35	5,94	4,00	34,71	16,14	1,28	0,47	-0,34
C5 _{152d}	53,92	5,55	3,83	36,7	16,42	1,23	0,51	-0,20
C6 _{6d}	54,99	6,03	4,02	34,96	15,95	1,31	0,48	-0,35
C6 _{152d} *	41,05	4,47	2,94	51,54	16,28	1,30	0,94	0,59
TF _{6d}	54,93	5,29	5,54	34,24	11,56	1,15	0,47	-0,21
TF _{152d}	52,17	6,06	6,04	35,73	10,07	1,38	0,51	-0,36
<i>Média AH_{6d}</i>	55,17	5,93	4,27	34,63	15,31	1,28	0,47	-0,34
<i>Média AH_{152d}</i>	53,72	5,64	4,17	36,48	15,52	1,25	0,51	-0,23
<i>Ácidos Fúlvicos</i>								
C1 _{152d}	42,49	4,66	3,14	49,71	15,78	1,31	0,88	0,45
C2 _{152d}	43,31	5,06	1,78	49,85	28,37	1,39	0,86	0,34
C3 _{152d} *	28,42	3,74	1,99	65,85	16,65	1,57	1,74	1,91
C4 _{152d}	42,76	4,98	1,99	50,27	25,06	1,39	0,88	0,38
C5 _{152d}	42,6	4,82	2,01	50,57	24,72	1,35	0,89	0,43
C6 _{152d}	42,83	3,81	1,99	51,37	25,10	1,06	0,90	0,74
TF _{152d}	42,48	3,71	2,53	51,28	19,58	1,04	0,91	0,77
<i>Média AF_{152d}</i>	42,75	4,51	2,24	50,51	23,10	1,26	0,89	0,52

*Valores ou amostra não considerados na média

3.12. Análises espectroscópicas

3.12.1. *Espectroscopia na região do Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)*

Indistintamente, os espectros de FT-IR apresentam uma banda larga, intensa, com formato de sino, entre $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, característico de ligações O-H de álcoois e fenóis com interações intermoleculares, bem como água presente no material (Figura 26). Com o avançar do tempo de compostagem, o centro da banda tendeu a se deslocar de 30 a 90 cm^{-1} para a direita, sugerindo o aumento da formação de pontes de hidrogênio. As absorções em aproximadamente 1420 e 1330 cm^{-1} refletem as deformações angulares no plano das ligações C-O de álcoois e fenóis, confirmando sua presença (Barbosa, 2007). Também indistintamente observou-se a redução na intensidade das bandas situadas entre 2960 e 2850 que corresponde aos estiramentos C-H de grupos metílicos e metilênicos, sendo esta redução mais visível nos espectros do TF e C1. Bandas de absorção em 1712 e 1400 , que em muitos casos aparecem como ombros, vão se definindo e ficando mais largas a partir da quarta semana de compostagem podem ser atribuídas à formação de grupos carboxílicos, bem como à presença de ésteres, principalmente devido ao resíduo de celulose e hemicelulose presente no material (Mikki et al., 1997). Em aproximadamente 1600 e 1400 cm^{-1} ocorrem os estiramentos assimétricos e simétricos de carboxilatos, respectivamente. Entre 1600 e 1500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} também se relacionam ao estiramento C=C de anéis aromáticos principalmente à presença de lignina e produtos de síntese microbiana. Aminas (primárias, secundárias e terciárias) absorvem fortemente na região de 1200 cm^{-1} . Na região de absorção de $900-700 \text{ cm}^{-1}$, pode ser interpretada como uma deformação típica de C-H de grupos aromáticos. Todos os processos apresentaram uma nítida banda em 837 cm^{-1} , a qual vai perdendo intensidade a medida que o processo da compostagem avança, sugerindo que ocorre a síntese de anéis conjugados na estrutura. Na região característica de estiramento de C-O de polissacarídeos, entre 1300 a 1000 cm^{-1} (Canellas e Rumjanek, 2005), observaram-se bandas em 1166 , 1131 e 1030 cm^{-1} , as quais apresentaram leve decréscimo de intensidade com o avanço da compostagem.

Comparando os espectros obtidos ao final do período de 152 dias de compostagem, observa-se que estes não mostraram diferenças marcantes entre os tratamentos. Conforme esperado, os espectros da torta de filtro diferem dos demais pela forma, apesar de se assemelhar quanto à distribuição das bandas. Destas,

observa-se a maior intensidade da banda de 1655 cm^{-1} , característicos de ácidos carboxílicos e carboxilatos.

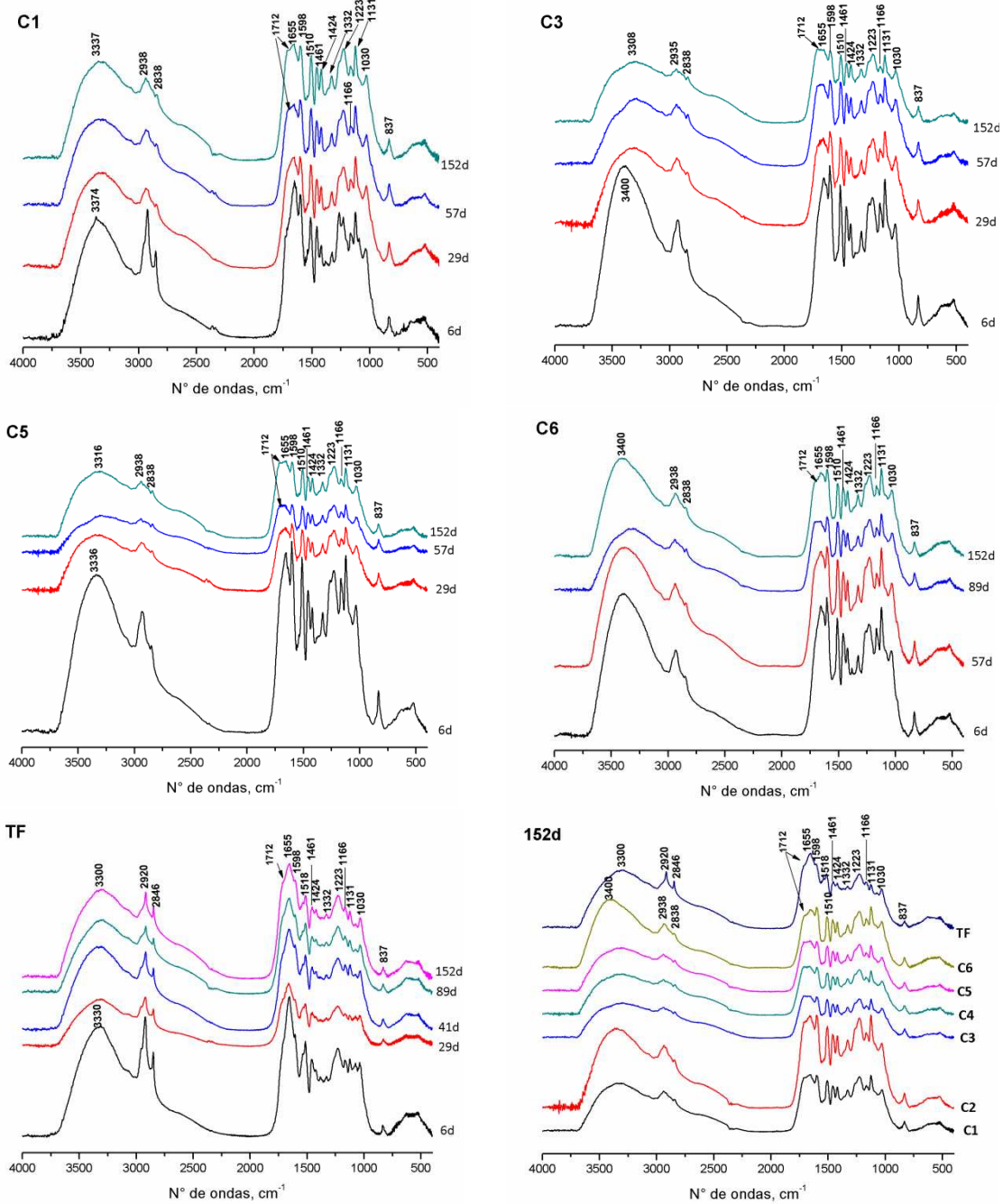


Figura 26. Espectros de FTIR dos AH extraídos dos compostos C1, C3, C5, C6 e TF ao longo do período de compostagem e comparação dos espectros de todos materiais compostados ao fim do período (152 dias). C1: bagaço-decana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

Os espectros de FT-IR dos AF extraídos nas amostras dos compostos ao final do período da compostagem mostraram maior distinção entre os tratamentos que os espectros de AH. As maiores diferenças ficaram por conta da presença de fortes bandas de absorção em torno de 1729 cm^{-1} atribuídos a vibrações de estiramento de C=O de grupos carboxílicos, bem como em torno de 1511 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} (amidas secundárias) e 1420 cm^{-1} (C-O de alcoóis e fenóis) presentes no composto C1 (sem adição de vinhaça) e na torta de filtro e ausente nos demais compostos (Figura 27). Estes materiais também diferiram pela maior intensidade observada nos sinais da região entre 1230 e 1000 cm^{-1} de onde emergem fortes bandas centradas em 1227 cm^{-1} e 1038 cm^{-1} na torta de filtro e 1211 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} no composto C1. As bandas próximas de 1230 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos C-O de ésteres, éteres e fenóis enquanto que as bandas situadas entre 1130 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} foram atribuídas a polissacarídeos, como celulose e hemicelulose. O espectro de FT-IR dos AF do composto C1 também mostrou banda de absorção em 802 cm^{-1} , ausente nos demais materiais. Por sua vez, nos espectros dos compostos C2, C3, C4, C5 e C6 destacam-se bandas de grande intensidade centradas em 1548 cm^{-1} , características carboxilatos, provavelmente devido à formação de complexos com íons metálicos provenientes da vinhaça.

Comparando as características dos AH e AF extraídos observa-se indicação da maior presença de grupos funcionais oxigenados nos AF que nos AH, o que entra em consonância com os maiores valores da relação O/C obtidos com a análise elementar das substâncias húmicas avaliadas. Uma vez que as regiões de ligação COOH e COO⁻ são as principais envolvidas nas reações com metais, (Chien et al., 2003), tal observação concorda com a maior reatividade dos AF em relação aos AH, demonstrando que boa parte da atividade complexante está na fração solúvel da matéria orgânica presente no composto.

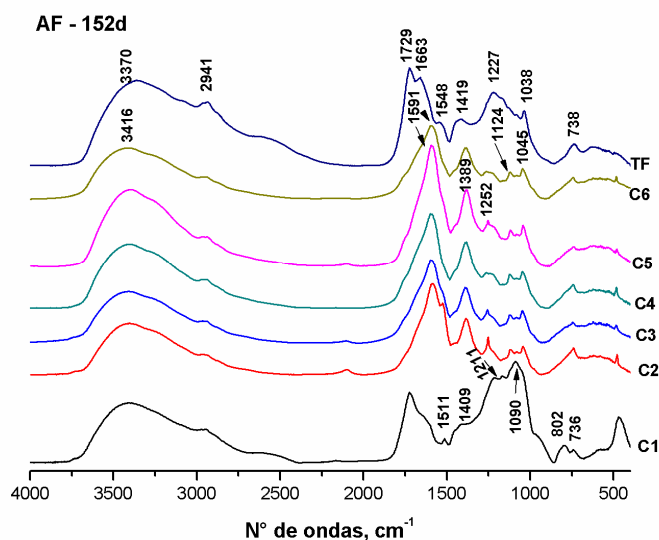


Figura 27. Espectros de FTIR dos AF extraídos dos compostos orgânicos e torta de filtro no final do período de compostagem (152 dias). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

3.12.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

A espectroscopia de RMN de ^{13}C (VACP/MAS) é uma poderosa técnica para análise das transformações químicas da MO durante a compostagem (Chefetz et al., 1996), envolvendo a identificação e quantificação dos diferentes grupos funcionais presentes (Rumjanek, 2005).

Todos os espectros apresentaram deslocamento químico (δ) nas áreas de ressonância dos grupos alifáticos – alcanos e ácidos graxos (0-45 ppm), N-alifáticos (proteína, peptídeo, aminoácidos) e metoxílicos (45-60 ppm), O-alifáticos – carboidratos, principalmente (60-110 ppm), aromáticos (110-140 ppm), O-aromáticos (140-160 ppm), carboxílicos (160-185 ppm) e carbonílicos (185-230 ppm) (Figura 28). Dentre as linhas de ressonância obtidas na região de cadeia de estrutura alifática (0-110 ppm), as mais intensas foram 14, 24, 29, 30, 32, 55, 73 e 104 ppm. As linhas em 14 e 50 ppm ocorrem devido, provavelmente, à forte presença de C alifático de ácidos graxos provenientes das ceras da cana-de-açúcar. Em Silva et al. (2009), tem-se que a torta de filtro concentra ceras provenientes da casca da cana-de-açúcar, cuja extração resulta num rendimento de 5 a 15 % em base seca, estando presentes fitoesteróis e o policosanol. A ressonância em 55 ppm é devida a

grupos metoxílicos, possivelmente pertencentes à lignina e carboidratos (Tomati et al., 2002), sendo a primeira, relativamente resistente à degradação microbiana. As linhas observadas em 73 e 104 ppm podem ser atribuídos a átomos de C de carboidratos, embora estruturas alifáticas trazendo grupos OH ou C-O-C podem também apresentar ressonância nesta área (Tomati et al., 2002). Na região dos compostos aromáticos (110-160 ppm), observaram-se δ mais intensos em 116, 122, 131, 133, 148 e 154 ppm, estando, os dois últimos na região de ressonância dos grupamentos fenólicos. O sinal que cobre a faixa de 160-180 ppm e apresenta linha em torno de 174 ppm é atribuído à presença de COOH e COO⁻ na estrutura.

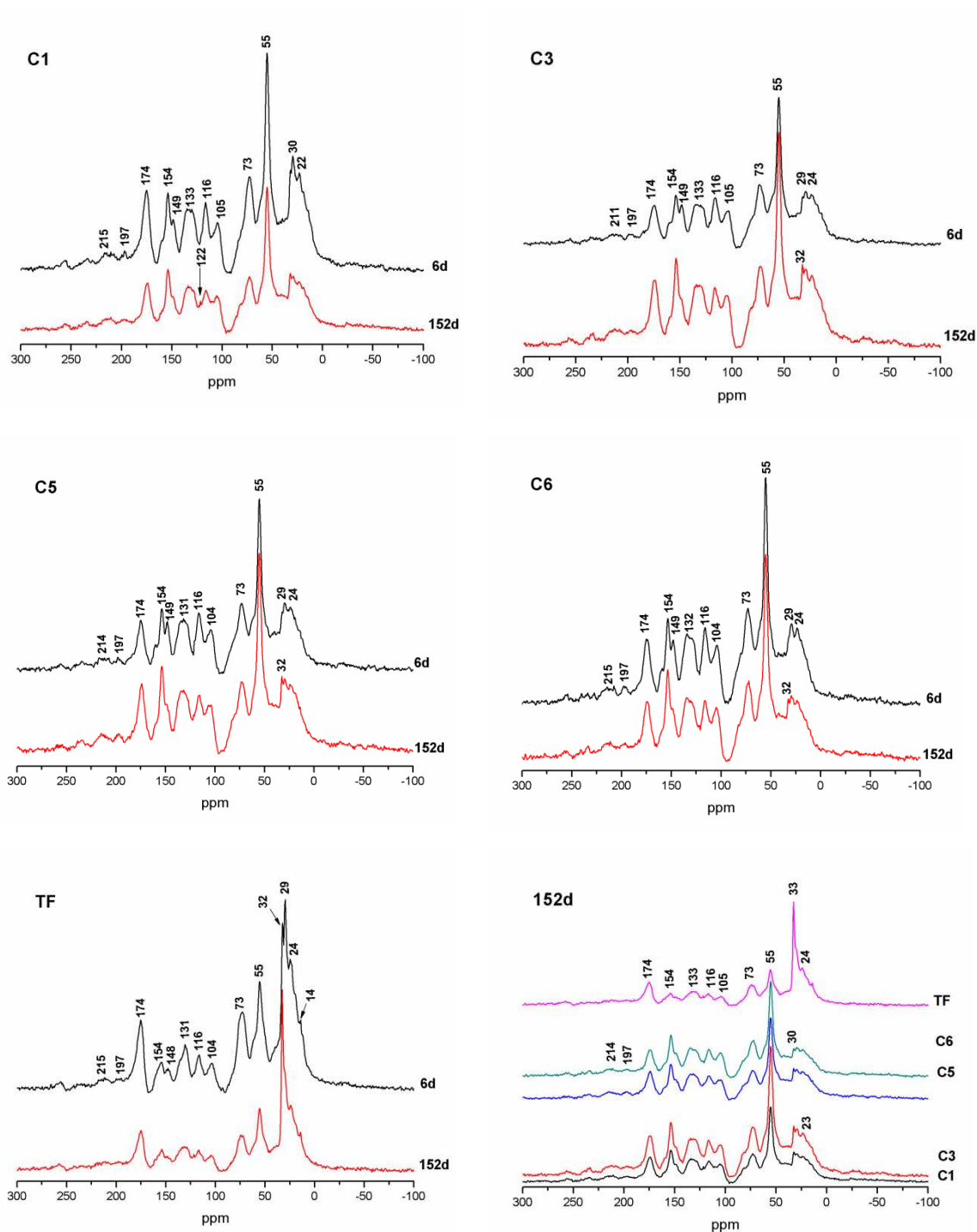


Figura 28. Espectros de RMN de ^{13}C (VACP/MAS) de amostras sólidas de AH extraídos dos compostos C1, C3, C5, C6 e TF ao longo do período de compostagem e comparação dos espectros ao fim do período (152 dias). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

Uma vez que a intensidade do sinal de RMN é proporcional ao número de átomos que geram aquele determinado sinal, a integração dos sinais é muito

importante para a análise quantitativa relativa (Rumjanek, 2005). Dos espectros obtidos aos 6 e 152 dias de compostagem, mediante a integração dos sinais, na Figura 29 são mostrados os percentuais dos grupos funcionais associados às bandas correspondentes aos grupos alifáticos (0-45 ppm), N-alifáticos e metoxílicos (45-60 ppm), O-alifáticos (60-110 ppm), aromáticos (110-140 ppm), O-aromáticos (140-160 ppm), carboxílicos (160-185 ppm) e carbonílicos (185-230 ppm).

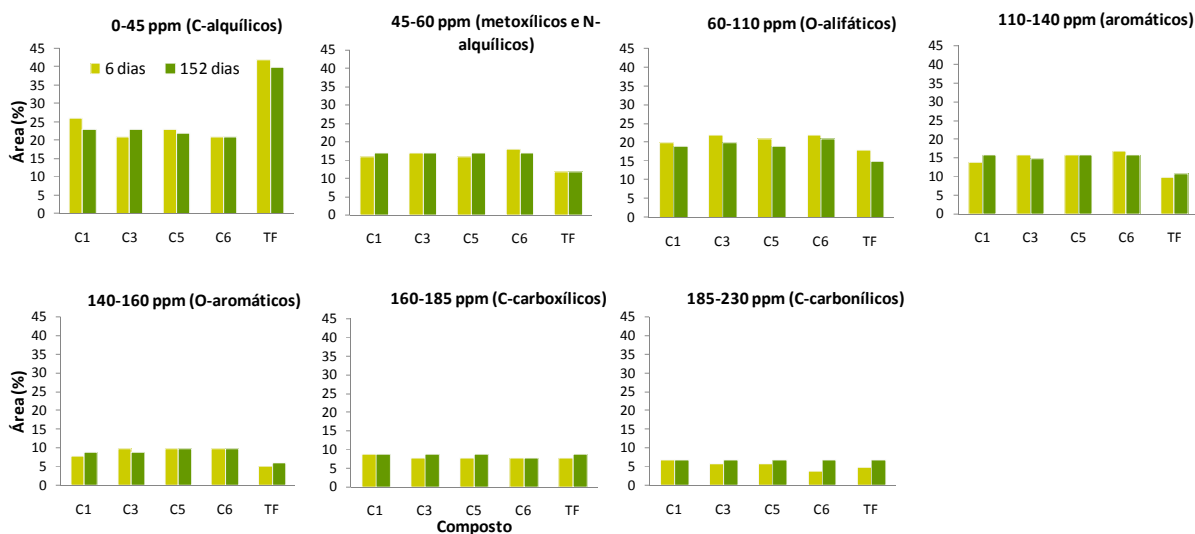


Figura 29. Intensidades relativas (% da área total 0 a 230 ppm) das bandas nos espectros de RMN de ^{13}C (VACP/MAS) de amostras sólidas de AH aos 6 e 152 dias de compostagem. C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C3: MB + vinhaça a 50%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

Combinando as informações contidas nas Figuras 28 (espectros) e 29 (distribuição percentual do C nos espectros), verifica-se que:

- A comparação dos espectros C1 mostra a diminuição das bandas na região alifática, principalmente onde se tem ressonância de grupos C-alifáticos (11%) e O-alifáticos (5%), relativos à degradação de ácidos graxos, carboidratos e polissacarídeos (possivelmente, celulose e hemicelulose); incremento de 14% na região de aromáticos e 12% nos O-aromáticos (grupamentos fenólicos), o que confere maior estabilidade e reatividade ao AH.
- Os espectros dos AH extraídos dos compostos que receberam vinhaça, C3 e C5, mostraram mais semelhança entre si, onde as maiores perdas foram observadas na região dos O-alifáticos (9%), C-alifáticos

(4%) e na região dos aromáticos e O-aromáticos. Por outro lado maiores incrementos foram observados nas regiões dos grupamentos carboxílicos (12%) e dos carbonílicos (em aldeídos e cetonas), principalmente no AH do C5 (40%).

- No C6, as maiores reduções foram verificadas na região de O-alifáticos (degradação de carboidratos e polissacarídeos, 5%), N- alifáticos (proteínas, peptídeos e aminoácidos) e metoxílicos (característicos de degradação da lignina, 6%), e nos aromáticos (6%), que podem ter contribuído para o aumento de 75% observado na região dos carbonílicos.
- Os AH da TF foram os que apresentaram maiores perdas nos sinais da região dos O-alifáticos, característicos da degradação de polissacarídeos (celulose e hemicelulose, principalmente) e carboidratos (17%), com perda também na região dos C-alquil (5%). Este aspecto parece ser reflexo da alta atividade microbiana observada nos primeiros 60 da compostagem. Por outro lado, incrementos de 10, 20, 12 e 40%, respectivamente, na região dos grupamentos aromáticos, fenólicos, carboxílicos e carbonílicos são os responsáveis pelo aumento da CTC e densidade de carga (CTC/C) detectados (Figuras 20 e 21).

Comparando-se os espectros dos AH dos diferentes materiais obtidos ao final do processo de compostagem (Figura 28, 152d), pode-se observar que as maiores distinções ficaram por conta da torta de filtro. Em relação à média dos demais compostos, os AH da TF apresentaram, respectivamente, 78 e 3% mais C alquílico e grupamentos carboxílicos. Por outro lado, apresentaram 29% menos C-metoxílico (ligado à lignina) e N-alifáticos (proteínas, peptídeos e outros), 24% menos carboidratos, além de 30 e 36% menos, respectivamente, grupamentos aromáticos e fenólicos.

Comparando agora o AH do composto C5 (irrigado com vinhaça) com o AH do composto C1 (irrigado com água) (Figura 28, 152d), observou-se que a distinção entre estes materiais se faz na existência de 4,35% a menos de grupamentos C-alquílico e 11% a mais de C-fenólicos no C5 que no C1, conferindo-lhe um caráter mais reativo, o que entra em concordância com os maiores valores de CTC obtidos com o acréscimo da vinhaça (Figura 20).

Os percentuais de alifaticidade e aromaticidade calculados a partir da área de 0-110 ppm (alifáticos) e 110-160 ppm (aromáticos) dos espectros são apresentados na Figura 30. No presente estudo, todos espectros de AH têm sua composição consideravelmente mais alifática que aromática, principalmente a TF. O aumento no grau de aromaticidade dos AH resultante do período da compostagem (152 dias) foi mais notório no composto C1 e na TF que nos demais tratamentos.

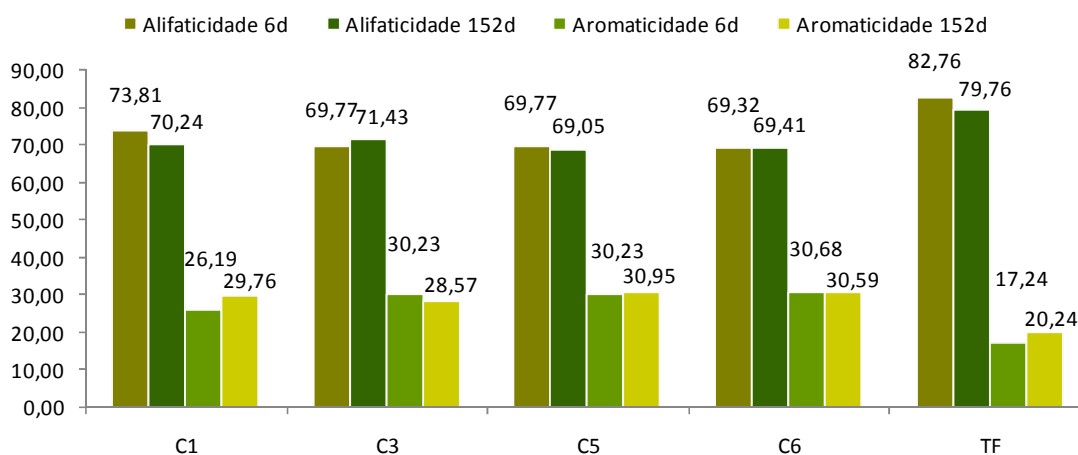


Figura 30. Percentagem de grupos alifáticos e aromáticos obtidas através de espectros de ^{13}C -RMN com VACP/MAS de amostras sólidas de AH de compostos orgânicos e de torta de filtro. C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C3: MB + vinhaça a 50%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- A qualidade dos compostos com vinhaça foi, em geral, semelhante ao do composto produzido com água, no entanto a adição do efluente resultou em características estruturais que lhe conferiram maior capacidade de troca catiônica.
- Todos os compostos obtidos apresentaram valores de N, C, pH e relação C/N dentro dos limites fixados pela Instrução Normativa 25, de 23/07/2009, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2011), não apresentando restrição legal para uso agrícola.

- Os ácidos húmicos dos compostos e, principalmente, da torta de filtro mostraram ter composição consideravelmente mais alifática que aromática.
- A torta de filtro apresentou maior CTC que os compostos, a qual é atribuída a características quantitativas e qualitativas dos ácidos fúlvicos presentes neste material.
- O aumento no grau de aromaticidade dos AH resultante do período da compostagem foi mais evidente no composto sem vinhaça e na torta de filtro que nos demais tratamentos.
- O processo de humificação da MO dos compostos obtidos com resíduos da agroindústria sucro-alcooleira foi melhor revelada pela análise dos espectros de FT-IR e RMN de ¹³C.

5. LITERATURA CITADA

ALEF, K.; NANNIPIERI, P. *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*. London: Academic Press, 1995.

AVNIMELECH, Y., BRUNER, M., EZRONY, I., SELA, R., KOCHBA, M. Stability indexes for municipal solid waste compost. **Compost Science and Utilization**, v.4, p.13–20, 1996.

BARBOSA, L.C.de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 2007. 180p.

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

CAMPITELLI, P.; CEPPI, S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. **Geoderma**, v.144, p.325–333, 2008.

CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; RUMJANEK, V.M.; SANTOS, G.A. Métodos Complementares. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S. da ; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Eds.). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. P. 277-292.

CANELLAS, L.P.; RUMJANEK, V.M. Espectroscopia na região do Infravermelho. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005. P.143-159.

CARICASOLE, P.; PROVENZANO, M.R.; HATCHER, P.G.; SENESI, N. Evolution of organic matter during composting of different organic wastes assessed by CPMAS ¹³C NMR spectroscopy. **Waste Management**, 2010a.

CHEFETZ, B.; HATCHER, P.G.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Characterization of Dissolved Organic Matter Extracted from Composted Municipal Solid Waste. **Soil Science Society of America Journal**, v.62, p.326-332, 1998.

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, p.776-785, 1996.

CHEN, Y.; INBAR, Y., Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity. In: HOITINK, H.A.J., KEENER, H.M. (Eds.), **Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects**. Worthington: Renaissance Publications, 1993. P. 551–600

CHICA, A., MOHEDO, J.J., MARTIN, M.A., MARTIN, A. Determination of the stability of MSW compost using a respirometric technique. **Compost Science and Utilization**, v.11, p.169–175, 2003.

CHIEN, S.W.C.; HUANG, C.C.; WANG, M.C. Analytical and spectroscopic characteristics of refuse compost-derived humic substances. **International Journal of Applied Science and Engineering**, v.1, n.1, p.62-71, 2003.

DOELSCH, E.; MASON, A.; CAZEVIEILLE, P.; CONDOM, N. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. **Waste Management**, v.29, p.1929–1935, 2009.

DOMEIZEL, M.; KHALIL, A.; PRUDENT, P. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. **Bioresource Technology**, v.94, p.177–184, 2004.

DROZD, J., JAMROZ, E., LICZNAR, M., LICZNAR, S.E., WEBER, J., 1997. Organic matter transformation and humic indices of compost maturity stage during composting of municipal solid wastes. In: DROZD, J., GONET, S.S., SENESI, N., WEBER J. (Eds.), *Proceedings of the 8th Meeting of the IHSS: The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, Wrocaw, Poland, pp. 855–863.

EKLIND, Y; KIRCHMANN, H. [Composting and storage of organic household waste with different litter amendments. II: nitrogen turnover and losses](#). *Bioresource Technology*, v.74, n.2, p.125-133, 2000.

FERREIRA, L.F.; AGUIAR, M.; POMPEU, G.; MESSIAS, T.G.; MONTEIRO, R.R. Selection of vinasse degrading microorganisms. **World J. Microbiol Biotechnol**, v.26, p.1613–1621, 2010.

FERREIRA, L.F.R. Biodegradação de vinhaça proveniente do processo industrial da cana por fungos. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ, 2009. 134p. (Tese de Doutorado).

FIALHO, L.L.; SILVA, W.T.L. DA, MILORI D.M.B.P.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, v.101, p.1927–1934, 2010.

GALLI, E.; PASETTI, L.; FIORELLI, F.; TOMATI, U. Olive-mill wastewater composting: microbiological aspects. **Waste Management & Research**, v.15, p.323–330, 1997.

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

GUENET, B.; LELOUP, J. Negative priming effect on mineralization in a soil free of vegetation for 80 years. **European Journal of Soil Science**, v.61, n.3, p.384–391, 2010.

HARADA, Y.; INOKO, A. Relationship between cation Exchange capacity and degree of maturity of city refuse composts. *Soil Science and Plant Nutrition*, v.26, n.3, p.353–362, 1980.

IANNOTTI, D.A., M.E. GREBUS, B.L. TOTH, L.V. MADDEN, AND H.A.J. HOITINK. Oxygen respirometry to assess stability and maturity of composted municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, 23:1177–1183, 1994.

IGLESIAS-JIMÉNEZ, E.; PÉREZ-GARCIA, V. Composting of domestic refuse and sewage sludge. II. Evolution of carbon and some "humification" indexes. **Resources, Conservation and Recycling**, v.6, p.243–257, 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, n.6, p.1695–1701, 1989.

IYENGAR, S.R.; BHAVE, P.P. In-vessel composting of household wastes. *Waste Management*, v.26, p.1070–1080, 2006.

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

KIEHL, E.J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. 4.ed. Piracicaba, SP: E.J. Kiehl, 2004. 173p.

KUZYAKOV, Y.; FRIEDEL, J.K.; STAHR, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. **Soil Biology & Biochemistry**, v.32, p.1485–1498, 2000.

LAX, A.; ROIG, A.; COSTA, F. A method for determining the cation-exchange capacity of organic materials. **Plant and Soil**, v.94, p.349–355, 1986.

LIANG, C.; DAS, K.C.; MCCLENDON, R.W. The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. **Bioresource Technology**, v.86, p.131–137, 2003.

LIMA, C.C.de. **Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006. 167p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

LIMA, W.L. de. **Metabolismo do nitrogênio e atividade de bombas de prótons em raízes trangênicas com ácido húmico e simbiose micorrízica arbuscular**. Rio de Janeiro: UFRRJ, 2008. 173f. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MACHADO, K.M.V. Biodegradação de pentaclorofenol por fungos basidiomicetos lignocelulolíticos em solos contaminados com resíduos industriais. 1998, 172p. (Doutorado em Microbiologia Agrícola), Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 1998.

MC PHIE, P. Enzyme purification and related techniques: dialyses. In: JACOBY, W.B. (ed.). *Methods in enzymologist*. vol.22, cap.14. New York:Academic Oress, 1971. P.23-32.

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

MIKKI, V.; SENESI, N.; HÄNNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. Part 2. Spectroscopic evaluation of humic acids structures. *Chemosphere*, v.34, n.8, p.1639-1651, 1997.

MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. **Methods of soil analysis**. 2. Ed. Madison: Am. Soc. Of Agronomy, (Part 2: Chemical and microbiological properties), 1982.

NOVOTNY, E.H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L.A.; MARTIN NETO, L. Effect of residual vanadylon the spectroscopic analysis of humic acids. *Organic Geochemistry*, v.37, p.1562-1572, 2006.

PAREDES, C.; BERNAL, M.P.; ROIG, A.; CEGARRA; J. Effects of olive mill wastewater addition in composting of agroindustrial and urban wastes. **Biodegradation**, v.12, p.225–234, 2001.

PAREDES, C.; BERNAL, M.P.; ROIG,A.; CEGARRA, J.; SANCHÉZ-MONEDERO, M.A.; Influence of the Bulking Agent on the Degradation of Olive-Mill Wastewater Sludge During Composting. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 205-210, 1996.

PEREIRA, S. Y. Impactos da aplicação da vinhaça na água subterrânea. In: HAMADA, E. (Ed.). **Água, agricultura e meio ambiente no Estado de SãoPaulo: avanços e desafios**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003. cap. II, 1 CD-ROM.

PUGLISI, E.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; TREVISAN, M.; DEL RE, A.A.M. Conformational Distribution of Dissolved Organic Matter Released from Compost by Repeated Water Extractions. *Compost Science & Utilization*, v.18, n. 2, p.105-110, 2010.

- RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, v.51, n.3, p.556-562, 1994.
- ROIG, A.; LAX, A.; CEGARRA, J.; COSTA, P.; HERNANDEZ, M. T. Cation Exchange Capacity As A Parameter for Measuring the Humification Degree of Manures. **Soil Science**, v.146, n.5, p.311-316, 1988.
- RUIZ, E.V. **Evaluación de algunos parámetros químico-físicos de cinco tipos de vermicompost producidos em Cuba**. La Havana, ICAFR, 1996. 67p. Dissertação (Master). Instituto Superior de Ciências Agrícolas Frutífero Rodríguez, La Habana, 1996.
- RUMJANEK, V.M. Ressonância Magnética Nuclear. In: CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005. 160-184p.
- SAID-PULLICINO, D.; KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; GIGLIOTI, G. Changes in the chemical composition of water-extractable organic matter during composting: Distribution between stable and labile organic matter pools. *Chemosphere*, v.66, p.2166–2176, 2007b.
- SAID-PULLICINO, D.; ERRIQUENS, F.G.; GIGLIOTI, G. Changes in the chemical characteristics of water-extractable organic matter during composting and their influence on compost stability and maturity. *Bioresource Technology*, v.98, p.1822–1831, 2007a.
- SANCHEZ-MONEDERO, M.A., ROIG, A., PAREDES, C., BERNAL, M.P. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology*, v.78, p.301–308, 2001.
- SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; CEGARRA, J.; BERNAL, M.P. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. **Bioresource Technology**, v.70, p.193–201, 1999.
- SENESI, N.; MIANO, T.M.; BRUNETTI, G. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. (Ed.), **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 531–593.
- SILVA, J.W.P.; BORGES, D.O.; SILVA, N.A.; FERREIRA, R.A.dos R.; DINIZ, R.C.P.; LOBATO, F.M.; RENOVATO, K.A.; SANTOS, C.F. Estudo sobre reaproveitamento de subprodutos das Indústrias sucroalcooleiras. VIII Jornada Científica da FAZU, 2009. Uberaba, MG: Faculdades Associadas de Uberaba, 2009. P.25-37
- SILVA, M.A.S.; GRIEBELER, N.P.; BORGES, L.C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, n.1, p.108–114, 2007.
- STEELINK, C. Implications of Elemental Characteristics of Humic Substances. In: AIKEN, G.R. (ed.). *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. New York, NY: John Wiley and Sons, 1985. p 457-476.

STROM, P. Effect of temperature on bacterial species diversity in thermophilic solid-waste composting. *Applied and Environmental Microbiology*, v.50, n.4, p.899-905, 1985.

SWIFT, R.S. Organica matter characterization. In: SPARKS, D.L. ed. *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods*. Soil. Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil. Sci. Soc. Am. Madison, 1996. P.1018-1020.

TOMATI, U.; BELARDINELLI, M.; ANDREU, M.; GALLI, E.; CAPITANI, D.; PROIETTI, N. & De SIMONE, C. Evaluation of commercial compost quality. **Waste Management and Research**, 20:389-397, 2002.

TOMATI, U.; GALLI, E.; Fiorelli, F.; PASETTI, L.; Fertilizers from Composting of Olive-Mill Wastewaters. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.38, n.3-4, p.155-162, 1996.

TOMATI, U.; GALLI, E.; PASETTI, L.; VOLTERRA, E. Bioremediation of olive-mill wastewaters by composting. *Waste Management & Research*, v.13, p.509–518, 1995.

TOMATI, U.; MADEJON, E.; GALLI, E. Evolution of humic acid molecular weight as an index of compost stability. **Compost Science & Utilization**, v.8, n.2, p.108-115, 2000.

TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITÄVAARA, M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, v.72, p.169–183, 2000.

ÚNICA. UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. São Paulo. Produção de etanol do Brasil. Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Consultado em 05/12/2010.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1, Feb 2007. 30p. 1998. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> acessado em 14 de janeiro de 2011.

VEEKEN, A.H.M.; NIEROP, K.; WILDE, V. DE; HAMELERS, H.V.M. **Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste** *Bioresource Technology* 72 (2000) - p. 33 - 41 .

WILLIAMS, S. (Ed.). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. 14. Ed. Arlington: AOAC, 1984. 1141p.

WU, L.; MA, L.Q.; MARTINEZ, G.A. Comparison of methods for evaluating stability and maturity of biosolids compost. *Journal of Environmental Quality*, v. 29, p.424-429, 2000.

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

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. *Commun. In Soil Sci. Plant. Anal.*, v.19, p.14-67-1476, 1988.

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

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

CAPÍTULO II

***Influência de diferentes compostos orgânicos sobre a
qualidade da matéria orgânica do solo e produtividade da
cana-de açúcar***

CAPÍTULO II - Influência de diferentes compostos orgânicos sobre a qualidade da matéria orgânica do solo e produtividade da cana-de-açúcar

RESUMO

A avaliação das mudanças no solo provocadas pelo uso de compostos orgânicos é uma questão fundamental para a qualidade e fertilidade do solo e para o manejo do composto. Mediante a condução de experimento de campo durante três ciclos de cultivo, estudaram-se os efeitos de seis compostos orgânicos e torta de filtro sobre a fertilidade e substâncias húmicas de um Argissolo Amarelo Distrocoeso típico, bem como sobre a produtividade da cana-de-açúcar. Os tratamentos foram constituídos pela aplicação de quatro doses (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹) dos compostos elaborados com bagaço de cana/torta de filtro/esterco/fosfato de Gafsa e concentrações crescentes de vinhaça (0, 25, 50, 75 e 100%) na irrigação das leiras. Os tratamentos incluíram também a torta de filtro compostada, um composto enriquecido com sulfato de potássio (sem vinhaça), uma testemunha com fertilização mineral e uma testemunha absoluta. Os resultados mostraram que: houve elevação do pH do solo e incrementos nos teores de Ca, Mg, K, MO e, principalmente, P, com os maiores efeitos tendo sido proporcionados pela torta de filtro e os menores, pelo composto enriquecido com sulfato de potássio; os compostos que receberam vinhaça e o que recebeu sulfato de potássio aumentaram os teores de carbono solúvel em água na camada de 0-10 cm de profundidade, enquanto que a torta de filtro aumentou os teores de nitrato até os 40 cm; os ácidos húmicos do solo com torta de filtro mostrou indícios de incorporação de C-alquílico e grupamentos carboxílicos em sua estrutura, conferindo-lhe maior resistência à degradação e reatividade; os ácidos húmicos do composto irrigado com vinhaça pura apresentaram a incorporação de grupamentos fenólicos os quais têm impacto positivo sobre a CTC. A produtividade da cana refletiu o estado geral da fertilidade do solo proporcionado pelo uso dos compostos orgânicos e torta de filtro em estudo, resultando em valores (80 a 96 Mg ha⁻¹), estatisticamente semelhantes ao do tratamento com fertilização mineral (79 Mg ha⁻¹).

Termos de indexação: Fertilizantes orgânicos, manejo de solos tropicais, substâncias húmicas, espectroscopia.

1. INTRODUÇÃO

A produção de resíduos orgânicos durante o processamento agroindustrial da cana-de açúcar, dá suporte ao extensivo aproveitamento não agrícola destes resíduos, como é o caso do seu uso para a geração de energia. Os grandes volumes produzidos abrem também espaço para melhoria do processo de ciclagem de nutrientes no sistema solo-planta, onde a compostagem é considerada uma das formas mais adequadas na conversão de resíduos orgânicos em produtos benéficos ao desenvolvimento vegetal (Stantiford, 1987; Meunchang et al., 2005, Satisha e Devarajan, 2007).

A avaliação das alterações no solo provocadas pelo uso de compostos orgânicos, no entanto, é uma questão fundamental para a qualidade e fertilidade do solo, bem como para o manejo do composto. Os efeitos que o composto pode causar no solo são dependentes de vários parâmetros, como por exemplo, de sua qualidade, da dose aplicada, da frequência e método de aplicação, do tipo de solo e das condições ambientais. A qualidade do composto, por sua vez, depende de uma multiplicidade de fatores, sendo os principais, a natureza da matéria compostada, a disponibilidade de oxigênio na pilha de compostagem e o tempo de compostagem (Bernal et al., 1998).

A aplicação no solo de resíduos orgânicos estabilizados ou parcialmente humificados, de qualquer natureza e origem, afeta a composição, estrutura e a química das substância húmicas (SH) do solo. Essas alterações parecem ser mais efetivas e duradouras na fração ácido fúlvico (AF) que na fração ácido húmico (AH) do solo que recebeu o resíduo. Em particular, estruturas proteináceas, portadoras de S, ligninas e estruturas alifáticas contidas na substância húmica do adubo orgânico são extensivamente incorporadas nas SH nativas, em formas relativamente resistentes a decomposição (Senesi et al., 1996). Em geral, as SH dos compostos têm caráter mais alifático, menor conteúdo de oxigênio e grupamentos carboxílicos e menos radicais livres que os materiais húmicos nativos do solo. Os compostos, com o tempo, se transformarão em materiais húmicos do solo, mas a velocidade da transformação depende das quantidades aplicadas, da origem e composição do material compostado e do solo adubado (Clapp et al., 2007). Tais modificações se refletirão, em última instância, na capacidade do solo de dar suporte à produção agrícola, bem como de favorecer ao aumento do estoque de C no solo.

O presente capítulo é focado nos efeitos de doses crescentes de compostos de diferentes resíduos e níveis de adição de vinhaça e de torta de filtro sobre a fertilidade e ácidos húmicos do solo, bem como sobre o desempenho produtivo de cultivo da cana-de-açúcar.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Local de estudo

O presente experimento foi instalado em área agrícola pertencente à Cooperativa Pindorama, no município de Coruripe - AL, na Mesorregião do Leste Alagoano. A área experimental está situada 10°10'22,3" S e 36°23'37" W, a cerca de 120 km da capital, Maceió. O clima é, segundo classificação de Köppen, tropical chuvoso com verão seco, com pluviosidade média anual de 1400 mm e temperatura média de 24,4°C. Na Figura 1 são apresentados os dados meteorológicos pertinentes ao período de estudo, onde é possível observar que os valores máximos e mínimos da temperatura, e médios da umidade relativa do ar e da precipitação pluvial.

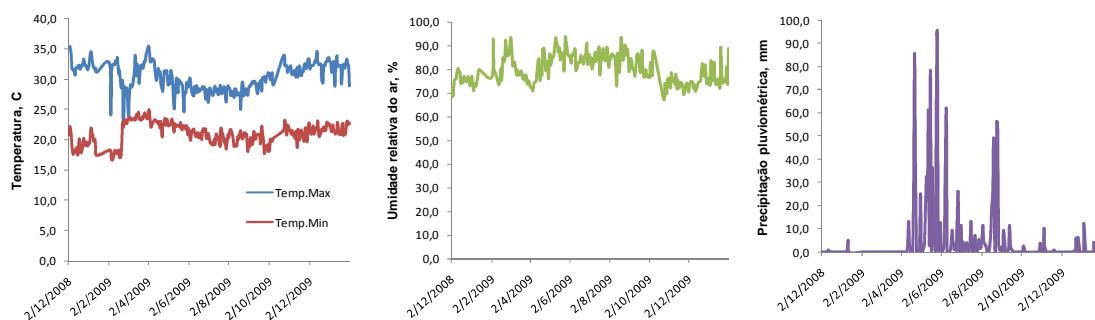


Figura 1. Temperatura máxima e mínima, umidade relativa do ar e precipitação pluviométrica do Município de Coruripe, AL, no período de dezembro de 2008 a janeiro 2010. Fonte: Estação Solarimétrica / Meteorológica de Coruripe/Laboratório de Agrometeorologia e Radiometria Solar – LARAS/Universidade Federal de Alagoas.

O solo, com histórico anterior de cultivo de cana-de-açúcar, foi descrito como ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso típico, com textura franco-arenosa no horizonte Ap, com 3% de declividade. Suas principais características químicas e físicas estão resumidas na Tabela 1 e a descrição completa do perfil se encontra no Anexo 1.

Tabela 1. Características químicas e físicas do ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso típico, da área experimental.

Horizonte		Composição granulométrica da terra fina, g/kg				Argila dispersa em água, g/kg	Grau de floculação, %	Relação Silte/Argila	Densidade g/cm ³		Porosidade cm ³ /100cm ³
Símbolo	Profundidade cm	Areia grossa 2-0,20 mm	Areia fina 0,20-0,05 mm	Silte 0,05-0,002 mm	Argila < 0,002 mm				Solo	Partículas	
Ap	0-15	331	416	73	180	0	100	0,40	1,46	2,51	43
Bt1	15-35	261	273	124	342	20	94	0,36	1,52	2,54	49
Bt2	35-65	219	256	123	402	20	95	0,31	1,39	2,58	48
Bt3	65-120	190	205	142	463	20	96	0,31	1,31	2,61	54
Bt4	120-160	164	215	178	443	20	95	0,40	1,19	2,61	50

Horizonte	pH (1:2,5)					Complexo Sortivo, cmol _c /kg					
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S (soma)	Al ³⁺	H ⁺	Valor T	Valor V (sat. por bases) %
Ap	6,20	5,70	2,33	1,52	0,03	0,06	3,94	0,00	1,10	5,04	78
Bt1	4,70	4,20	0,71	0,81	0,01	0,00	1,54	0,39	0,82	2,47	56
Bt2	4,60	4,10	0,71	0,71	0,01	0,00	1,44	0,44	0,88	2,76	52
Bt3	4,60	4,10	0,92	0,71	0,01	0,00	1,64	0,60	0,94	3,18	52
Bt4	4,50	4,00	0,61	0,81	0,01	0,00	1,44	0,69	0,74	2,87	50

Horizonte	C (orgânico) g/kg	N g/kg	C/N	100.Na ⁺ T %	100.Al ³⁺ S + Al ³⁺ %	P assimilável mg/kg	Pasta saturada	
							C.E. do extrato, mS/cm 25°C	Água %
Ap	27,96	2,10	13,29	1,19	0,00	35	0,68	22
Bt1	3,52	0,40	8,75	0,00	20,21	5	0,32	28
Bt2	1,61	0,30	5,33	0,00	23,40	3	0,34	32
Bt3	1,51	0,30	5,00	0,00	26,79	2	0,26	42
Bt4	0,40	0,20	2,00	0,00	32,39	2	0,32	38

Montagem do experimento

O experimento foi instalado em outubro de 2006, tendo sido conduzido sem irrigação suplementar, durante três ciclos de desenvolvimento (cana-planta e duas socas) e encerrado em janeiro de 2010. O preparo do solo foi o convencionalmente adotado pela Cooperativa, com uma gradagem para destruição dos resíduos

culturais, previamente dessecados com herbicida e incorporação do calcário, seguida da abertura dos sulcos de plantio. O plantio do cultivar de cana-de-açúcar RB 92579 foi realizado manualmente, utilizando-se colmos com três gemas por rebolo, e distribuídos nos sulcos de plantio de modo que atingissem 18 gemas por metro.

O delineamento experimental foi o de blocos completos casualizados em esquema fatorial, com três repetições, parcelas de 24m² com cinco linhas de cana-de-açúcar de 6 m de comprimento, espaçadas em 1,0 m. A área útil da parcela abrangeu as três linhas centrais. Os tratamentos (Tabela 2) consistiram da aplicação de doses de seis compostos orgânicos (C1 a C6) e torta de filtro compostada (Tabela 1, Capítulo 1, pág. 26), processados conforme descrito no capítulo anterior. A caracterização química dos compostos se encontra na Tabela 3. Por ocasião do estabelecimento da cana planta, os compostos e torta de filtro (processados entre fevereiro a maio/2006), foram aplicados em quatro doses (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹ano⁻¹, em base seca), no sulco de plantio. No segundo e terceiro ciclos de desenvolvimento da cana (primeira e segunda soca), os materiais orgânicos (processados, respectivamente, entre fevereiro e maio/2008 e novembro/ 2008 e abril/ 2009) foram aplicados em cobertura, junto à linha de cultivo (junho/2008 e maio/2009). A adubação do tratamento testemunha com fertilização mineral (Fmin) foi realizada conforme resultado de análise do solo, tendo-se, para a cana planta, aplicado no fundo do sulco de plantio 40 kg ha⁻¹ de N, 50 kg ha⁻¹ de P₂O₅ e 120 kg ha⁻¹ de K₂O. As adubações nos anos subsequentes foram feitas a lanço.

Tabela 2. Descrição dos tratamentos utilizados.

Trat.	Composto	Dose, Mg ha ⁻¹ MS	Trat.	Composto	Dose, Mg ha ⁻¹ MS	Trat.	Composto	Dose, Mg ha ⁻¹ MS
T1	C1	9	T10	C4	9	T19	TF	9
T2		18	T11		18	T20		18
T3		27	T12		27	T21		27
T4	C2	9	T13	C5	9	T22		Testem.
T5		18	T14		18	T23		Test+Fmin
T6		27	T15		27			
T7	C3	9	T16	C6	9			
T8		18	T17		18			
T9		27	T18		27			

Tabela 3. Composição química dos compostos utilizados.

Características	C1	C2	C3	C4	C5	C6	TF
pH-CaCl ₂ ^{1/}	6,6	6,5	6,8	6,6	6,8	6,4	6,8
CE (mS cm ⁻¹) ^{1/}	1,3	1,7	1,7	2,2	2,8	3,5	2,0
Ca ²⁺ (g kg ⁻¹) ^{2/}	41,22	30,07	59,56	31,23	47,81	49,53	50,57
Mg ²⁺ (g kg ⁻¹) ^{2/}	2,70	1,47	4,66	2,89	2,51	2,31	2,34
K ⁺ (g kg ⁻¹) ^{2/}	4,29	3,77	3,99	2,80	5,87	15,89	7,98
P (g kg ⁻¹) ^{2/}	18,76	16,69	17,35	17,09	21,39	19,24	20,83
Na (g kg ⁻¹) ^{2/}	2,46	1,89	1,05	1,46	2,30	2,18	2,07
C Total (g kg ⁻¹) ^{3/}	185,01	173,15	215,25	204,91	175,49	220,63	239,25
N Total (g kg ⁻¹) ^{4/}	15,71	14,63	14,17	14,75	16,64	11,05	40,41
Relação C/N	11,78	11,83	15,19	13,89	10,55	19,96	5,92
CSA (dag kg ⁻¹) ^{5/}	0,22	0,27	0,23	0,32	0,41	0,29	0,14
AH (dag kg ⁻¹) ^{6/}	10,86	11,81	10,72	10,36	10,17	9,53	6,34
AF (dag kg ⁻¹) ^{6/}	8,19	8,22	7,34	8,22	8,21	8,05	6,88
AH/AF	1,33	1,27	1,44	1,26	1,24	1,18	0,92
CTC6 ^{7/}	417,07	435,71	421,88	454,83	514,81	336,19	726,43

^{1/} Relação sólido: solução 1:10.; ^{2/} Mineralização das amostras pelo método 3051A (USEPA, 1998); ^{3/}Yeomans e Bremner (1988); ^{4/} Kjeldahl (Miller e Keeney, 1982); ^{5/} Mendonça e Matos (2005); ^{6/}AH: ácido húmico e AF: ácido fúlvico relativos ao C total (Swift, 1996); ^{7/} Capacidade de Troca Catiônica (Rodella e Alcarde, 1994).

Coletas e análises das amostras de solo

Todas as avaliações realizadas foram pertinentes ao último ciclo de desenvolvimento da cana-de-açúcar (dezembro 2008 a dezembro de 2009).

Realizaram-se as seguintes coletas de material de solo:

- Coleta I (abril de 2009): coleta prévia à aplicação dos tratamentos (08/05/2009), realizada nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm.
- Coleta II (julho de 2009): coleta realizada aos 60 dias após a aplicação dos tratamentos, realizada nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm nos tratamentos relativos às maiores doses de cada composto (T3, T6, T9, T12, T15, T18 e T21), bem como as testemunhas (T22 e T23, absoluta e a com fertilização mineral, respectivamente).
- Coleta III. (janeiro de 2010): coleta realizada aos 240 dias após a aplicação dos tratamentos. Todas as parcelas fora amostradas nas profundidades de 0-10, 10-20, 20-40cm. Os tratamentos T3, T6, T9, T12, T15, T18 e T21, bem como as testemunhas T22 e 23 foram amostrados também nas profundidades de 40-60, 60-80 e 80-100 cm.

Todas as amostras foram secas a 60°C, trituradas e passadas por peneira de 2,0 mm. Foram determinados o pH, Ca, Mg, K e Al trocáveis, H+Al extraíveis, P assimilável, C orgânico, CTC efetiva conforme EMBRAPA (1997). Nas amostras coletadas até 100 cm de profundidade determinou-se o teor do carbono solúvel em água (CSA) conforme adaptação do método de Bartlett e Ross (1988) descrita por Mendonça e Matos (2005), bem como o teor de nitrato extraível em água, conforme metodologia de Yang et al. (1998) adaptado por Mendonça e Matos (2005).

Utilizando-se o programa SAEG (Sistema de Análises Estatísticas e Genéticas) da Universidade Federal de Viçosa, avaliou-se o efeito das doses dos compostos e torta de filtro por meio de análise de regressão, tendo-se submetido os dados a análise de correlação de Pearson. Os dados pertinentes ao CSA e nitrato obtidos nas amostras coletadas até os 100cm de profundidade foram submetidos à análise de variância. As figuras foram construídas com os teores médios das propriedades do solo, obtidos em razão das doses dos materiais orgânicos, tendo-se utilizado o Software Excel, da Microsoft.

Procedeu-se a extração e purificação dos ácidos húmicos das amostras de solo coletadas na camada de 0-10 cm de profundidade dos tratamentos que receberam a dose de 27 Mg ha⁻¹ (T3, T6, T9, T12, T15, T18, T21) bem como das testemunhas (T22 e T23). Utilizou-se a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) conforme descrito por Swift (1996). Realizou-se a extração dos AH e AF das amostras de solo (0-10 cm de profundidade) coletadas aos 60 e 240 dias após a aplicação dos tratamentos. Procedeu-se conforme descrito no item Material e Métodos do Capítulo 1.

Os materiais extraídos foram submetidos à espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN e fluorescência de UV-Vis. As análises espectroscópicas foram realizadas na Embrapa Instrumentação e Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas IQB/UFAL, para a determinação do grau de humificação da matéria orgânica, composição, estrutura e propriedades. Os espectros foram tratados por meio do programa OriginPro-8, da OriginLab Corporation.

Análises espectroscópicas

Espectroscopia de fluorescência de luz UV-Vis

Na literatura há algumas metodologias bem estabelecidas para determinação de humificação de substâncias húmicas do solo por meio da fluorescência de UV-Vis. No presente estudo consideraram-se as metodologias descritas por Zsolnay et al. (1999), Kalbitz et al. (1999) e Milori et al. (2002). Foram utilizados os AH e AF extraídos das amostras de solo. Para as medidas de fluorescência, soluções de 20 mgL⁻¹ de ácido húmico foi preparado em solução de 0,05 M de NaHCO₃. Os espectros dos AH foram obtidos em espectrômetro de luminescência Perkin Elmer LS-50B, pertencente à Embrapa Instrumentação (São Carlos, SP), com varredura de 500 nm min⁻¹, usando 10 nm de abertura das fendas de entrada e saída, enquanto os AF foram obtidos em um equipamento Shimadzu RF-5301PC pertencente ao Laboratório Central Analítico do IQB-UFAL. Os seguintes índices foram obtidos:

- i. *Índice Zsolnay*: espectros de emissão foram coletados entre 300 e 600 nm, com comprimento de onda de excitação de 240 nm, usando o método proposto por Zsolnay et al. (1999). Esse espectro foi dividido em quatro regiões e a razão entre o último quarto (510-585 nm) e o primeiro quarto (300-375 nm) foram calculados. Esta razão, nominada como A₄/A₁ foi proposto por Zsolnay et al. (1999) como um bom indicador do grau de humificação, uma vez que a medida que moléculas fluorescentes tornam-se mais condensadas, seu espectro de emissão tende a mudar para comprimentos de onda mais longos (Senesi et al., 1991).
- ii. *Índice Milori*: Milori et al. (2002) propuseram usar comprimentos de onda azul como fonte de excitação. Espectros de emissão foram coletados no intervalo de 480 a 600 nm, usando um comprimento de excitação de 465 nm e a área total desse espectro foi calculada (A₄₆₅).
- iii. *Índice Kalbitz*: Espectros de varredura sincronizada foram medidos num intervalo de 300 a 520 nm, conforme proposto por Kalbitz et al. (1999), através da medida de intensidade com a varredura simultânea entre comprimentos de excitação e emissão deixando uma diferença constante de 55 nm ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc} = 55 \text{ nm}$). Entre as possíveis relações de comprimentos de onda propostos pelo autor, utilizou-se a razão entre as intensidades de fluorescência obtidos em 380 e 470 nm (respectivamente, comprimentos de onda correspondentes a fluoróforos relativamente simples e núcleos condensados aromáticos e altamente conjugados).

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C – RMN ^{13}C

Foram obtidos espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e amplitude variável (“Variable Amplitude Cross-Polarization” - VACP) e rotação segundo o ângulo mágico (“Magic Angle Spinning” - MAS) dos AH extraídos das amostras de solo (0-10 cm de profundidade) coletadas aos 90 e 270 dias após a aplicação dos tratamentos. Os espectros foram, obtidos conforme descrito no item *Material e Métodos* do Capítulo 1.

Avaliação da produtividade da cana-de-açúcar

A produção de biomassa foi medida por ocasião da colheita da segunda soca, realizada em dezembro de 2009. Os colmos produzidos na área útil das parcelas foram pesados e contados e os dados de produtividade ajustados a funções de resposta por meio do programa SAEG, tendo-se calculado a dose de máxima eficiência agrônômica (DMEA) e a estimativa das produções esperadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Alterações nas características químicas do solo

3.1.1. Fertilidade do solo

3.1.1.1. pH em água

Semelhante ao observado por Lima (2006), o pH do solo, aos 240 dias após a aplicação das doses crescentes dos compostos e torta de filtro, mostrou resposta linear, exceto os compostos C3, C4 e C6, cuja dispersão dos dados, não permitiu o ajuste de uma linha de tendência (Figura 2). Os valores variaram de 5,9 no tratamento testemunha até 6,4 no tratamento TF (torta de filtro. O pH na testemunha com fertilizante mineral (Fmin) foi de 5,7.

Pequenos aumentos no pH do solo com a aplicação de composto de lixo urbano foram observados por Mantovani et al. (2005), os quais obtiveram aumentos de 0,1 unidade de pH (em CaCl_2) para cada 30 Mg ha^{-1} de adubo orgânico aplicado. Citando Pavan et al. (1997), os autores atribuem esse efeito no pH do solo, inclusive em profundidade, à presença de ânions orgânicos solúveis (R-COO^- e R-O^-) nos resíduos orgânicos, detectados nos espectros de FTIR e RMN do materiais ora em

estudo (Capítulo 1, Figuras 26, 27 e 28). Ao serem liberados, podem adsorver H^+ da solução do solo por meio de reação de troca, envolvendo, principalmente, íons Ca^{2+} .

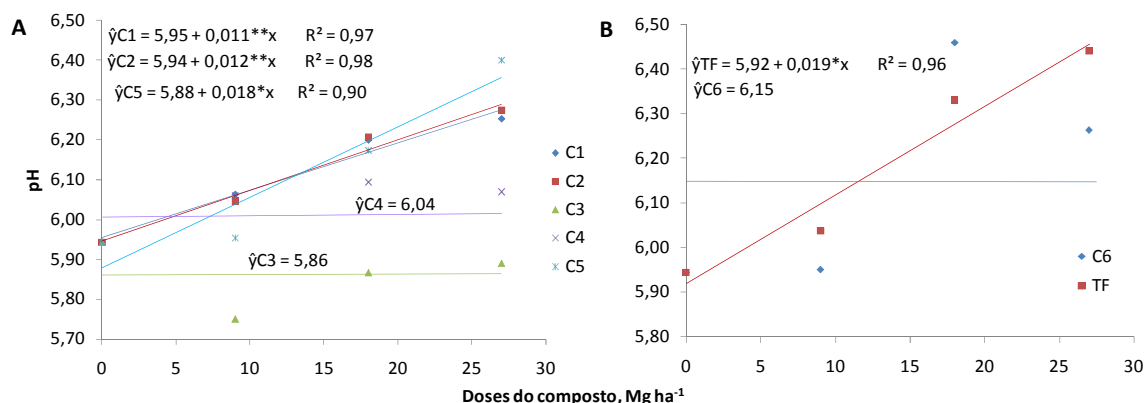


Figura 2. pH do solo na camada de 0-10 cm de profundidade, aos 240 dias após a aplicação de doses crescentes (0, 9, 18 e 27 $Mg\ ha^{-1}$, base seca) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 1 e 5%.

3.1.1.2. Cálcio, magnésio, potássio e fósforo

A elevação dos teores de Ca, Mg, P e K no solo oito meses após a aplicação de doses crescentes dos compostos e torta de filtro em estudo e colheita da cana, encontra-se nas Figuras 3, 4 e 5.

Para o Ca e Mg, a disponibilidade a partir de fertilizantes orgânicos está associada não só aos teores mineralizados durante o processamento do composto, mas também à mineralização subsequente à aplicação. Em esterco compostado, Eghball et al (2002) encontraram disponibilidade de Ca e Mg superiores a 55%. Respectivamente, os teores no solo obtidos a partir da aplicação dos tratamentos variaram de 2,07 e 0,94 (testemunha) até 4,94 (TF) e 2,26 $cmol_c\ dm^{-3}$ (C5).

Quanto à elevação dos teores de Ca observados no solo, a torta de filtro foi o tratamento mais efetivo, dobrando seu teor ao final do período do estudo, tendo também afetado os teores de Mg.

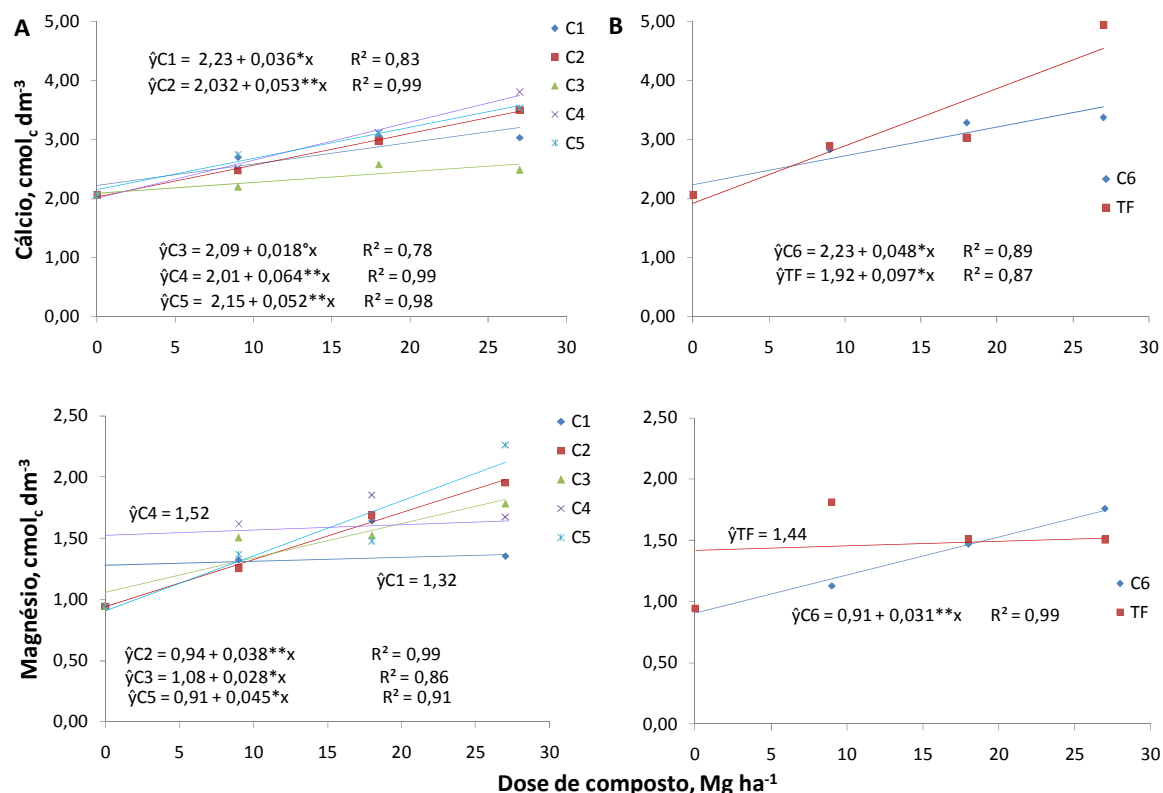


Figura 3. Concentrações de cálcio e magnésio trocáveis no solo, na camada de 0-10 cm de profundidade, aos 240 dias após a aplicação de doses crescentes (0, 9, 18 e 27 Mg ha^{-1} , base seca) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = significativos pelo teste F, respectivamente, a 1 e 5%.

O K em esterco compostado é altamente disponível, podendo ser manejado em aplicações similares às utilizadas para fertilizantes minerais (Eghball et al., 2002) e sua disponibilidade está associada ao seu conteúdo no composto fonte. Dos materiais compostados em estudo, destacou-se o composto C6, cujo enriquecimento da sua formulação inicial com sulfato de potássio, foi determinante para a elevação em cerca de quatro vezes o teor inicialmente existente no solo: o teor médio de K no solo do tratamento testemunha foi de $39,9 \text{ mg dm}^{-3}$ e de $157,13 \text{ mg dm}^{-3}$ no tratamento T18 (27 Mg ha^{-1} MS do composto C6). As alterações resultantes dos demais compostos foram discretas.

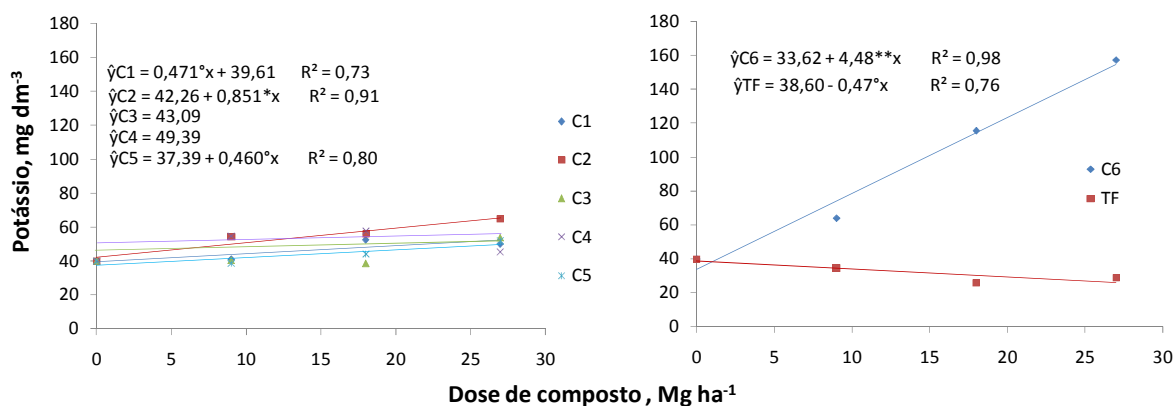


Figura 4. Concentrações de potássio trocável no solo, na camada de 0-10 cm de profundidade, aos 240 dias após a aplicação de doses crescentes (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹, base seca) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, ° = estatisticamente significativos pelo teste F, respectivamente, a 1, 5 e 10%.

Estudando a lixiviação de frações de P seguidas à aplicação de esterco fresco ou compostado, Eghball (2002), observou que a maior parte do P em estercos compostados é inorgânico (> 80%), tendo-se assim a indicação de que a disponibilidade do P seguida após a aplicação, é esperada ser alta, como aquela observada por meio dos resultados obtidos na presente pesquisa.

As altas concentrações de P no solo obtidas mediante as doses aplicadas sugerem a revisão e redimensionamento do percentual de P utilizado na formulação do composto (adição de 3% de fosfato natural de Gafsa), o qual se mostrou excessivo. A acumulação deste nutriente no solo pode vir a resultar em problemas como antagonismos com Zn (Araújo e Machado, 2006) ou, aumento da predisposição a perdas por lixiviação e contaminação de lençol freático em solos com baixa capacidade de adsorção de P (Eghball, 2002). No entanto, há que se considerar que, sendo o fosfato de Gafsa, a principal fonte de P nos compostos em estudo, e que os teores de P no solo foram extraídos pelo método Mehlich-1, tais valores podem ter sido superestimados. Segundo Raij et al. (1982), em solos que receberam aplicação de fosfatos naturais recentemente, os extratores ácidos podem extrair P ainda não solubilizado, tendendo a superestimar a disponibilidade de P para as plantas.

No caso específico da torta de filtro, uma vez que a elevação observada advém de sua composição original, a estratégia de manejo frente ao excesso de P

disponibilizado, passa pela necessidade de dimensionamento da dose em função, prioritariamente, de seu teor de P e não de N ou matéria seca, como geralmente se procede.

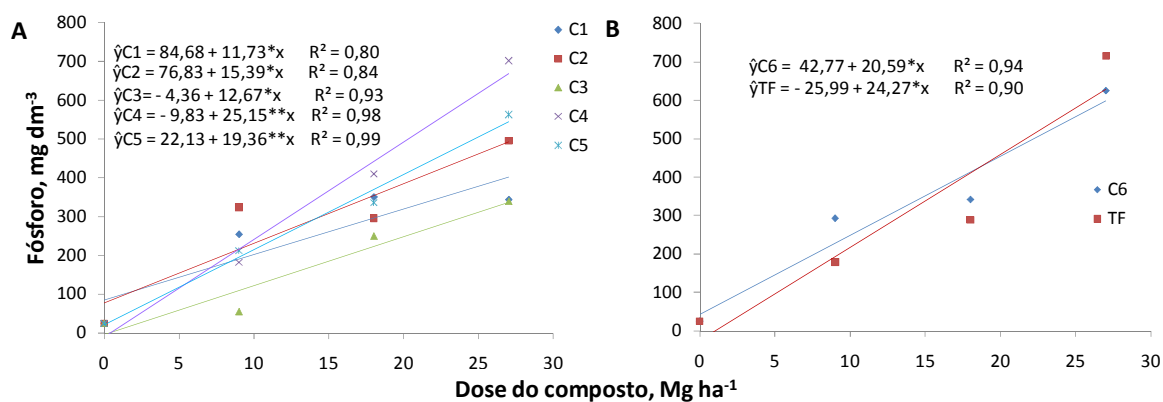


Figura 5. Concentrações de fósforo disponível no solo, na camada de 0-10 cm de profundidade, aos 240 dias após a aplicação de doses crescentes (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹, base seca) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = estatisticamente significativos pelo teste F, respectivamente, a 1 e 5%.

3.1.1.3. Teores de matéria orgânica

Ao final do período experimental, observou-se que os teores de matéria orgânica do solo apresentaram aumentos lineares em função das doses aplicadas dos compostos e torta de filtro (Figura 6), embora os dados do composto C1 tenha apresentado um fraco ajuste. Avaliando os efeitos de aplicações sucessivas de composto de lixo urbano (doses de 20 a 72 Mg ha⁻¹), sobre os teores de carbono orgânico do solo, Oliveira et al. (2002) obtiveram aumentos que variaram de 18 a 55%, um ano após a segunda aplicação dos compostos. Considerando-se a seqüência de tratamentos C1 a C6 e TF, os aumentos obtidos com a aplicação da dose de 27 Mg ha⁻¹, respectivamente, corresponderam a 24, 73, 38, 61, 67, 71 e 67% em relação à testemunha (dose 0). Chama-se a atenção, no entanto, que os aumentos refletem as três aplicações sucessivas dos tratamentos ao longo dos três anos de condução da pesquisa.

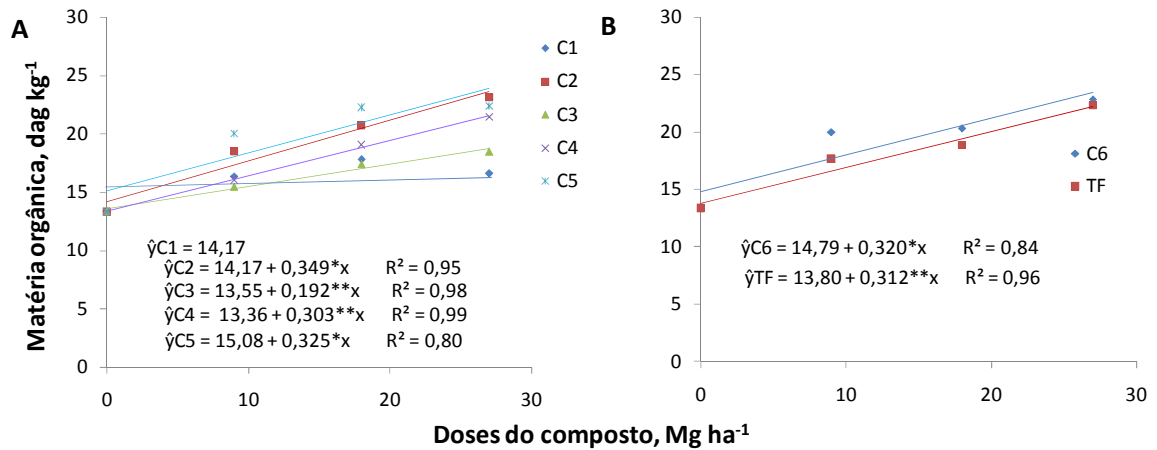


Figura 6. Teores de matéria orgânica do solo, na camada de 0-10 cm de profundidade, aos 240 dias após a aplicação de doses crescentes de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, ** = estatisticamente significativos pelo teste F, respectivamente, a 1 e 5%.

3.1.1.4. Capacidade de troca de cátions - CTC

Os resultados da determinação indireta da CTC por cálculo, obtidos pela soma dos cátions trocáveis, nos fornece um indicativo do aumento das cargas no solo. Neste sentido, a aplicação dos compostos possibilitou o aumento da CTC do solo conforme pode ser observado na Figura 7.

A maior parte da CTC de solos dominados por caulinita e óxidos amorfos está associado com a matéria orgânica do solo (MOS) e não com os componentes minerais. Assim, a manutenção da MOS para fornecer CTC é mais importante em solos altamente intemperizados dos trópicos que nas regiões de clima temperado (Zech et al., 1997).

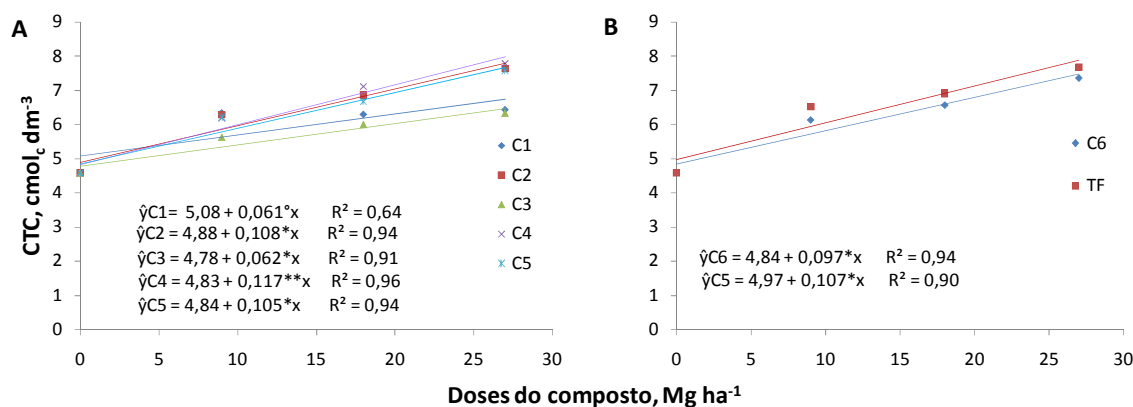


Figura 7. Capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, na camada de 0-10 cm de profundidade, aos 240 dias após a aplicação de doses crescentes (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹, base seca) de compostos orgânicos formulados com resíduos da agroindústria da cana-de-açúcar e adicionados de vinhaça (A) ou sulfato de potássio e da torta de filtro (B). C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, ° = estatisticamente significativos pelo teste F, respectivamente, a 1, 5 e 10%.

3.1.1.5. Carbono solúvel em água (CSA) ao longo do perfil

As alterações observadas na concentração do CSA foram determinadas até os 100 cm de profundidade, aos 60 e 240 dias após a aplicação da dose de 27 Mg ha⁻¹ (base seca) dos compostos orgânicos e de torta de filtro (Figura 8). A análise da variância dos dados mostrou que, diferenças estatisticamente significativas só foram identificadas no CSA na camada de 0-10 cm de profundidade nas amostras coletadas aos 240 dias. Nestas, as concentrações do CSA nos tratamentos que receberam os compostos C3, C4, C5 e C6 (respectivamente, tratados com solução aquosa de vinhaça a 50, 75 e 100% e sulfato de potássio) não diferiram significativamente entre si ($P < 0,05$), foram mais elevadas que os demais tratamentos e variaram entre 189 e 167 dag kg⁻¹. Os teores de CSA nos tratamentos C1 (irrigado com água), C2 (com vinhaça 25%), TF (torta de filtro), Fmin (testemunha com fertilização mineral) e testemunha variaram entre 151 e 105 dag kg⁻¹.

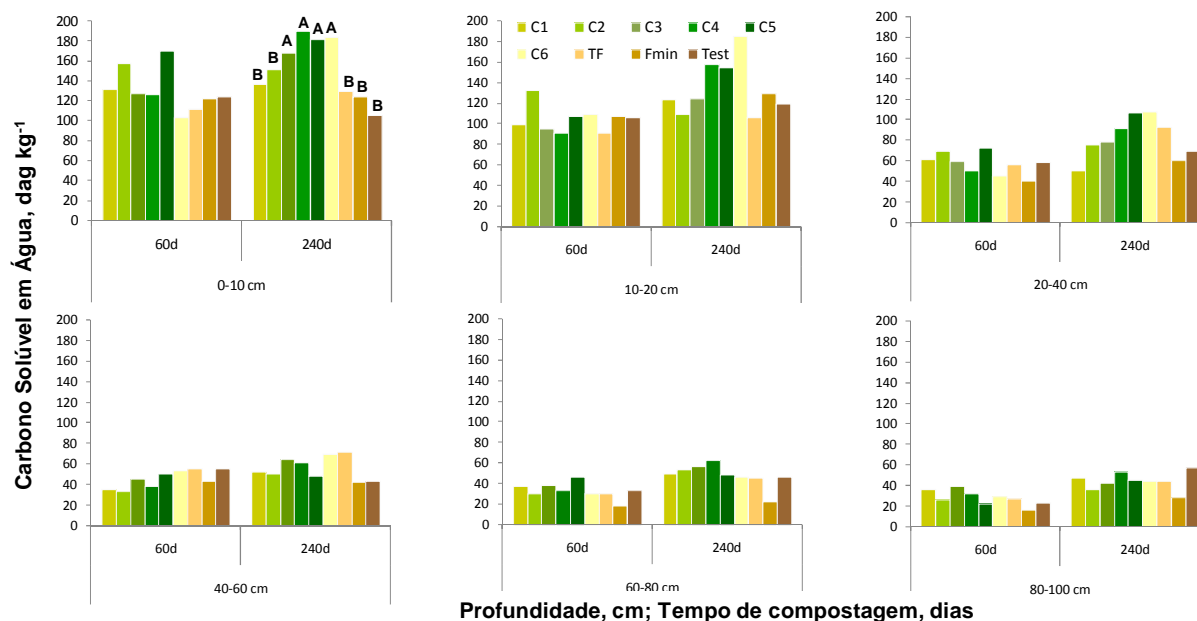


Figura 8. Carbono solúvel em água extraído do solo até os 100 cm de profundidade, aos 60 e 240 dias após a aplicação 27 Mg ha⁻¹ (base seca) de compostos orgânicos e de torta de filtro. Colunas de uma mesma seqüência de dados seguidas pela mesma letra e dados de mesma seqüência desprovidos de letras não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de agrupamento de Scott-Knott. C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro; Fmin: fertilização mineral e, Test.: Testemunha sem fertilização.

Conforme Royer et al. (2007) e Wright et al. (2005), aumento do C orgânico do solo pode contribuir para o aumento da concentração do CSA, bem como para o aumento da solubilidade e movimentação de zinco e outros nutrientes no solo. No entanto, os dados obtidos apenas mostraram fraca correlação entre a CSA e os teores de C orgânico do solo nas camadas de 0-10 e 20-40 cm na segunda época de coleta (respectivamente, $r = 0,61$ e $r = 0,69$, $P < 0,05$).

Não foi observada correlação também entre os teores de CSA e o teor de C orgânico dos compostos. O Índice de Solubilidade de Carbono (ISC), o qual reflete a relação entre o teor de CSA do composto e seu teor de C orgânico total, mostrou-se melhor correlacionado com o CSA das amostras coletadas aos 240 dias nas camadas de 0-10 e 10-20 cm de profundidade, com $r = 0,86$ ($P < 0,01$) e $r = 0,73$ ($P < 0,05$), respectivamente. Por outro lado, o fato de ter-se observado em todas profundidades, uma tendência geral de os teores de CSA serem maiores aos 240 dias que aos 60 dias, nos sugere que não só o ISC explicaria o fato observado. A aplicação de composto ao solo está associada à geração de um fluxo líquido de matéria orgânica dissolvida (MOD) por meio de eventos de chuva, lixiviação e crescente ataque microbiano (Puglisi et al., 2010). Dessa forma, o aumento

verificado parece estar associado às reações de decomposição, mineralização, adsorção e precipitação às quais os compostos, em maior ou menor grau, estariam sujeitos (Dawson e Smith, 2007). Os resultados obtidos por Borken et al. (2004) mostraram que apesar da baixa atividade microbiana do composto maduro utilizado, a adubação aumentou a respiração do solo aumentando a quantidade acumulada de CSA na profundidade de 10 a 100 cm de seis florestas temperadas durante um período de 32 meses.

Uma preocupação corrente pelo uso de compostos orgânicos é que sua aplicação tende a aumentar o risco de lixiviação de metais e nutrientes (Ashworth e Alloway, 2004) como íons complexados com a matéria orgânica dissolvida, a qual pode prontamente se mover através do solo (Kaschl et al. 2002). No presente estudo, os dados obtidos não refletem tal risco, possivelmente favorecido pela profundidade do perfil (Anexo 1), pelo aumento dos teores da fração argila em profundidade e desta ser dominada pela caulinita, as quais favoreceriam o aumento da capacidade de retenção do CSA no solo (Jardine et al., 1989).

3.1.1.6. Nitrato ao longo do perfil

O nitrogênio disponibilizado da aplicação de fertilizantes orgânicos inclui o N inorgânico (N-NO₃ e N-NH₄) além do N de formas orgânicas mineralizado após a aplicação. A mineralização do N difere entre os fertilizantes orgânicos uma vez que as frações inorgânica/orgânica e qualidade dos materiais fonte diferem entre si. A mineralização do N orgânico após aplicação no solo é esperada ser baixa em materiais compostados (aproximadamente 18%) e alta em esterco de suínos e aves (aproximadamente 55%) (Eghball et al., 2002).

A Figura 9 mostra a distribuição do nitrato no perfil do solo, até a profundidade de 100 cm, aos 240 dias após a aplicação da dose mais elevada dos compostos (dose de 27 Mg ha⁻¹). Observa-se que até os 20 cm de profundidade, os teores disponibilizados pela torta de filtro se destacam, chegando a quase três vezes a concentração observada nos demais tratamentos.

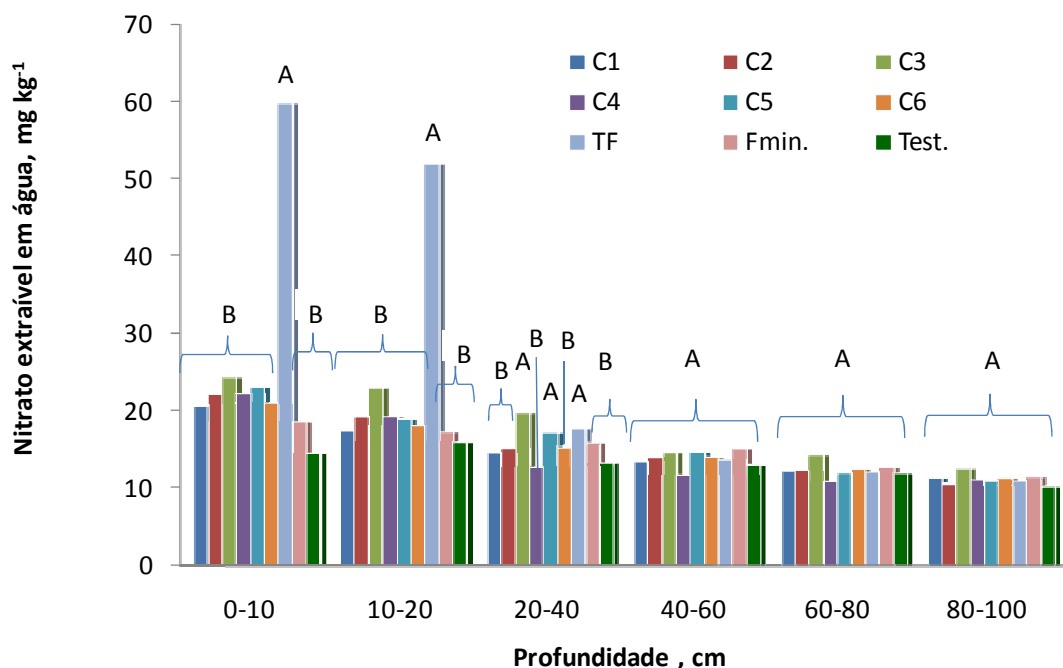


Figura 9. Nitrato do solo extraído até os 100 cm de profundidade aos 240 dias após a aplicação 27 Mg ha^{-1} (base seca) de compostos orgânicos e de torta de filtro. Colunas de uma mesma seqüência de dados seguidas pela mesma letra não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de agrupamento de Scott-Knott. C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro; Fmin: fertilização mineral e, Test.: Testemunha sem fertilização.

3.1.2. Substâncias húmicas

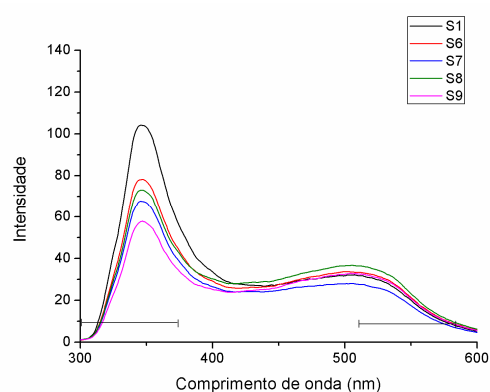
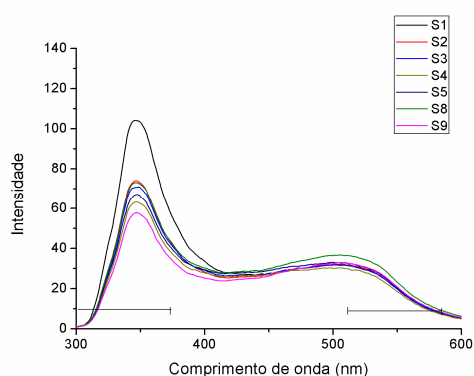
3.1.2.1. Espectroscopia de Fluorescência de UV-Vis

O grau de humificação dos ácidos húmicos extraídos do solo foi estimado segundo as metodologias de Zsolnay et al. (1999), Kalbitz et al. (1999) e Milori et al. (2002). Os espectros obtidos a partir de amostras de solo coletadas aos 60 e 240 dias após a aplicação dos compostos orgânicos, com cada uma das metodologias citadas encontram-se, respectivamente, nas Figuras 10, 11 e 12. No âmbito de cada método utilizado, obtiveram-se perfis extremamente homogêneos, tendo-se variação apenas quanto à intensidade dos picos.

Os espectros de emissão com excitação em 240 nm medidos para calcular o índice A_4/A_1 (Figura 10) como proposto por Zsolnay et al. (1999), excitam muitos tipos de estruturas fluorescentes (Milori et al, 2002). Todos espectros obtidos, apresentaram uma intensa banda centrada em 346 nm, Comparando os espectros obtidos dos AH aos 60 dias após o início da compostagem, observa-se que a maior

intensidade de fluorescência foi emitida pelo solo que recebeu o composto C1 (S1) e que o AH do solo com fertilização mineral (S9), foi o que emitiu sinal de menor intensidade. Os espectros dos compostos que receberam vinhaça mostraram intensidade semelhante entre si. Nos espectros dos AH do solo coletados aos 240 dias, observou-se o aumento da intensidade do pico centrado em 345 nm, sugerindo o aumento de estruturas mais simples na composição dos AH extraídos. Os valores dos índices de humificação calculados variaram de 0,260 a 0,660, com os maiores valores sendo observados no tratamento testemunha e no fertilizado com adubo mineral (Tabela 4). Utilizando o método em foco, Milori et al. (2002) obtiveram índices A_4/A_1 onde os valores mais baixos ocorreram para solos não cultivados (0,085 a 0,159) e os valores mais altos para os solos sob manejo convencional (0,226 a 0,372).

60 dias



240 dias

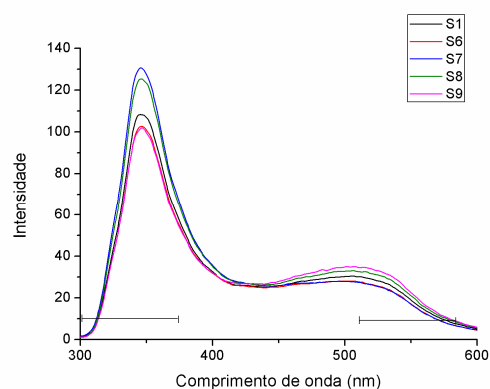
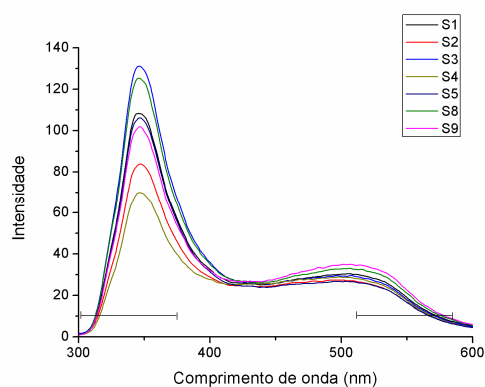
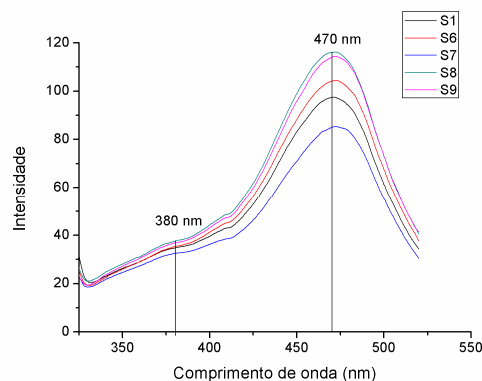
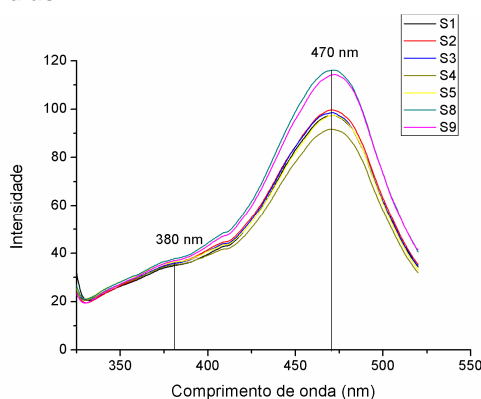


Figura 10. Espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 240$ nm dos ácidos húmicos (AH) extraídos de amostras de solo obtidas aos 60 e 240 dias após a terceira aplicação anual de 27 Mg ha^{-1} de composto ou torta de filtro (base seca). S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S2 = aplicação do composto C2; S3 = aplicação do C3; S4 = aplicação do C4; S5 = aplicação do C5; S5 = aplicação do C6; S7 = aplicação da torta de filtro (TF); S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral.

Os espectros de varredura sincronizada com $\Delta\lambda = 55\text{nm}$, obtidos conforme Kalbitz et al (1999), são apresentados na Figura 11, tendo-se identificados um pico principal centrado em 470 nm e um ombro centrado em 380nm, os quais foram utilizados para o cálculo do índice I_{470}/I_{380} . Nas duas épocas avaliadas, os espectros das testemunhas (absoluta e fertilizada com adubo mineral) ocuparam um nível de mais alta intensidade de emissão de fluorescência e o do solo que recebeu a torta de filtro (S7), o de mais baixa intensidade. Dos valores calculados, os mais altos ocorreram em AH extraídos do solo sob as testemunhas (3,17) e os mais baixos (2,12) ocorreram no solo com torta de filtro (Tabela 4). Nos espectros obtidos por Milori et al. (2002), os picos identificados foram em 465 e 399 nm e os valores dos índices I_{465}/I_{399} variaram de 0,630 a 1,189 para os solos não cultivados e de 0,926 a 1,844, para os solos cultivados.

60 dias



240 dias

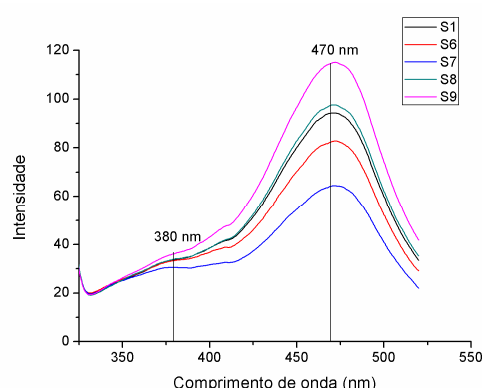
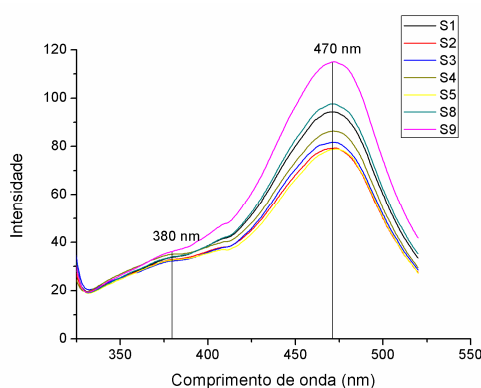


Figura 11. Espectros de varredura sincronizada com $\Delta\lambda = 55\text{ nm}$ dos ácidos húmicos (AH) extraídos de amostras de solo obtidas aos 60 e 240 dias após a terceira aplicação anual de 27 Mg ha^{-1} de composto ou torta de filtro (base seca). S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S2 = aplicação do composto C2; S3 = aplicação do C3; S4 = aplicação do C4; S5 = aplicação do C5; S5 = aplicação do C6; S7 = aplicação da torta de filtro (TF); S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral.

Os espectros de emissão com excitação em 465 nm conforme preconizado por Milori et al. (2002) são apresentados na Figura 12. Os autores ressaltam que neste comprimento de onda são excitados fluoróforos de estruturas mais complexas, cuja concentração aumenta durante o processo de humificação. Assim como os espectros obtidos com o método de Kalbitz, aqui também os espectros das testemunhas ocuparam níveis de maior intensidade, acontecendo o inverso com os dos AH da torta de filtro (Figura 12). O grau de humificação variou entre 9.133 e 5.078 ua (respectivamente para os AH de S8 e S7). Milori et al. (2002) observaram que os mais altos valores de A_{465} (unidades arbitrárias) ocorreram no AH do solo preparado convencionalmente (9.841 a 22.940 ua) comparado com o AH do solo sem preparo (6.409 a 14.333 ua), com o de solos florestais (4.287 a 6.628 ua) e com os de solo de pastagem (6.900 a 10.085 ua).

Utilizando apenas este método, foram obtidos espectros dos AF extraídos das mesmas amostras de onde foram extraídos os AH (Figura 12). Dois aspectos chamaram atenção quando comparados aos espectros de AH. A intensidade de fluorescência foi muito mais alta, ressaltando o que foi postulado por Senesi (1990), de que a fluorescência das amostras são altamente dependentes de um grande número de parâmetros, como por exemplo, origem e peso molecular, concentração, pH, força iônica, temperatura, potencial redox do meio e interação com íons metálicos e químicos orgânicos. O segundo aspecto curioso, diz respeito à inversão da posição dos espectros dos AF das testemunhas, que neste caso, são os que apresentam intensidade de fluorescência mais baixa.

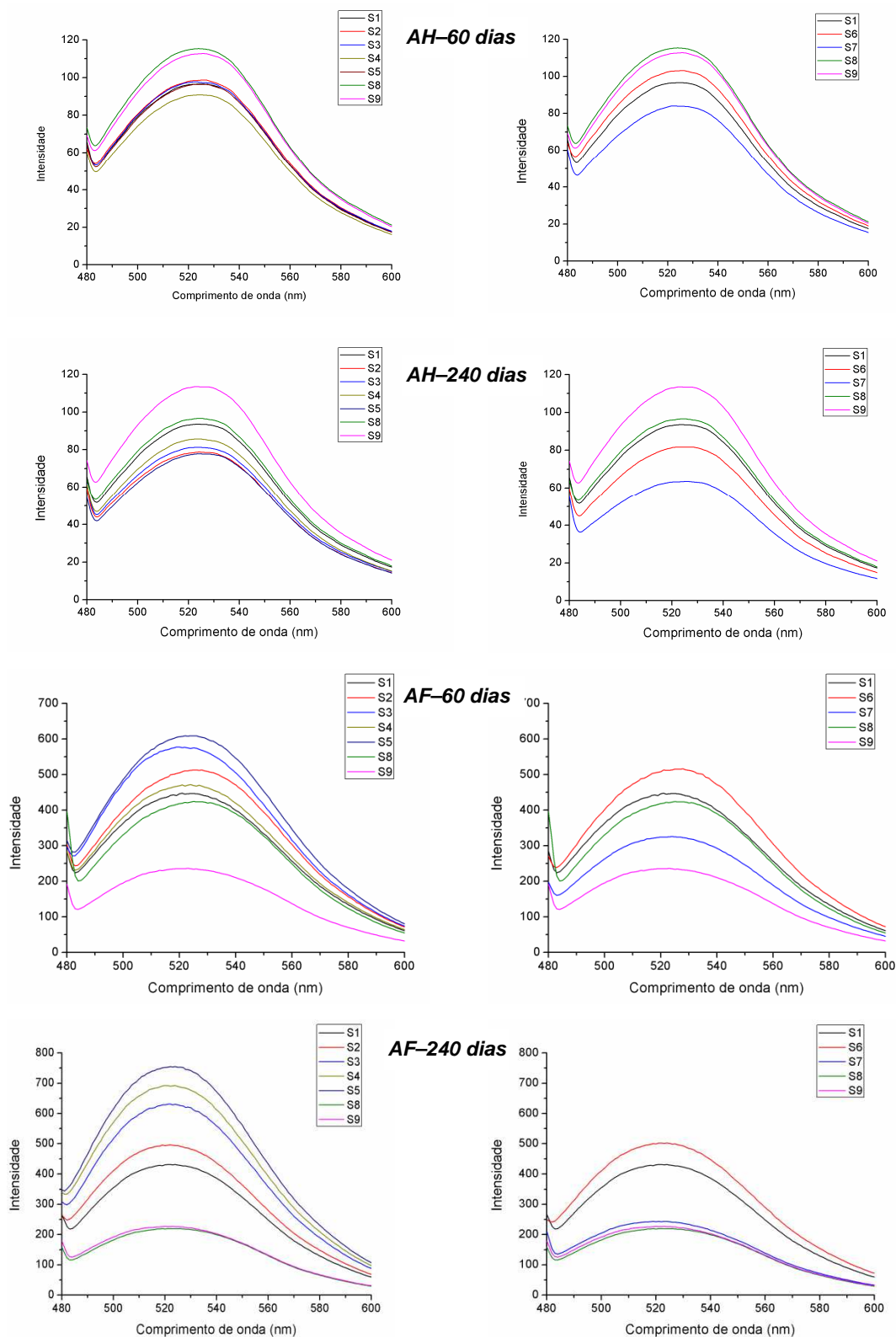


Figura 12. Espectros de emissão com $\lambda_{exc} = 465$ nm dos ácidos húmicos (AH) extraídos de amostras de solo obtidas aos 60 e 240 dias após a terceira aplicação anual de 27 Mg ha^{-1} de composto ou torta de filtro (base seca). S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S2 = aplicação do composto C2; S3 = aplicação do C3; S4 = aplicação do C4; S5 = aplicação do C5; S5 = aplicação do C6; S7 = aplicação da torta de filtro (TF); S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral.

A comparação dos índices de humificação dos ácidos húmicos e fúlvicos obtidos pelas diferentes técnicas de fluorescência é mostrada na Tabela 4, tendo-se encontrado uma alta correlação entre os índices A_{465} e I_{470}/I_{380} ($r = 0,95$ e $0,98$, com $P < 0,001$, respectivamente para os AH das amostras coletadas aos 60 e 240 dias), o que não ocorreu com o índice A_4/A_1 . Todos os índices, no entanto, foram concordantes ao mostrar a redução do grau de humificação dos AH do solo coletados aos 240 dias em relação àqueles coletados aos 60 dias. Vale ressaltar, no entanto, que tal redução também foi verificada nos índices obtidos para os AH do solo testemunha, tendo-se a indicação de que o fato é alheio aos tratamentos empregados. De uma forma geral, pelos índices calculados observa-se que: o AH do solo dos tratamentos testemunha teriam maior grau de humificação e os AF, os menores; os AH e os AF do solo adubado com a torta de filtro, teriam os menores graus de humificação, só superando aqueles dos AF das testemunhas; os índices obtidos para os demais compostos elaborados à base de bagaço de cana-de-açúcar, não os diferenciou entre si, sugerindo que os AH e AF possuem graus de humificação semelhantes.

Tabela 4. Índices de humificação de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) extraídos de amostras de solo obtidas aos 60 (t_{60}) e 240 dias (t_{240}) após a terceira aplicação anual de 27 Mg ha⁻¹ de composto ou torta de filtro (base seca).

Tratamento*	A_4/A_1^a		I_{470}/I_{380}^b		A_{465}^c			
	AH						AF	
	t_{60}	t_{240}	t_{60}	t_{240}	t_{60}	t_{240}	t_{60}	t_{240}
S1	0,356	0,326	2,81	2,79	7.618	7.426	35.017	33.911
S2	0,497	0,369	2,78	2,40	7.788	6.251	40.068	38.757
S3	0,510	0,260	2,73	2,53	7.715	6.496	44.362	49.118
S4	0,541	0,462	2,62	2,44	7.155	6.757	36.639	54.119
S5	0,561	0,291	2,68	2,41	7.600	6.158	47.099	58.937
S6	0,503	0,313	2,97	2,47	8.168	6.484	40.247	39.374
S7	0,473	0,243	2,62	2,12	6.663	5.078	25.528	19.312
S8	0,583	0,312	3,09	2,85	9.133	7.662	33.137	17.486
S9	0,660	0,410	3,09	3,17	8.914	8.912	18.655	18.084

*Tratamentos: S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S2 = aplicação do composto C2; S3 = aplicação do C3; S4 = aplicação do C4; S5 = aplicação do C5; S5 = aplicação do C6; S7 = aplicação da TF; S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral.

^a Índice Zsolnay: razão de áreas do último quarto (510-585 nm) e primeiro quarto (300-375 nm) do espectro de emissão com $\lambda_{exc} = 240$ nm.

^b Índice Kalbitz: razão das intensidades em 470 e 380 nm do espectro de varredura sincronizada ($\Delta\lambda=55$ nm).

^c Índice Milori: área sob o espectro de emissão com $\lambda_{exc} = 465$ nm.

3.1.2.2. Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear - RMN.

Os espectros de RMN ¹³C dos AH do solo extraídos a partir de amostras coletadas aos 60 e 240 dias após a terceira aplicação anual dos tratamentos são apresentados na Figura 13. Observaram-se as mesmas bandas características, em determinados deslocamentos químicos (δ), para os AH em todos os tratamentos considerados (Figura 14).

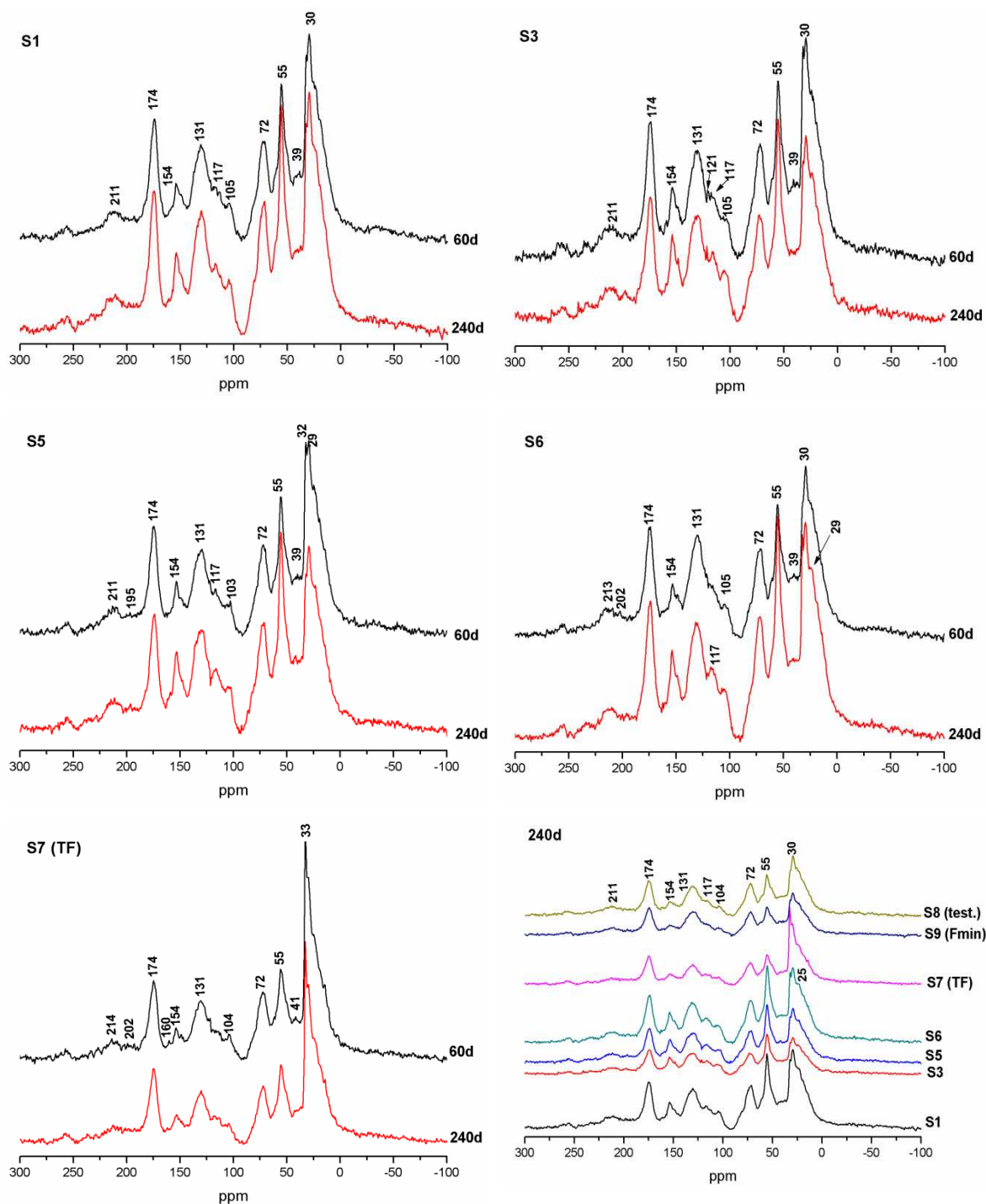


Figura 13. Espectros de RMN de ^{13}C (VACP/MAS) de amostras sólidas de AH extraídos do solo aos 60 e 240 dias após a terceira aplicação anual de 27 Mg ha^{-1} de composto ou torta de filtro e comparação dos espectros dos AH de todos tratamentos ao final do período (240 dias). S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S2 = aplicação do composto C2; S3 = aplicação do C3; S4 = aplicação do C4; S5 = aplicação do C5; S5 = aplicação do C6; S7 = aplicação da torta de filtro (TF); S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral (Fmin).

A partir das áreas dos espectros foram calculadas as intensidades relativas (Figura 13) dos grupos alifáticos não substituídos (C-alquílicos, 0-45 ppm), metoxil e

N-alifáticos (ligados a ligninas, proteínas, peptídeos, 45-60 ppm), O-alifáticos (carboidrato e polissacarídeos, como celulose e hemicelulose, 60-110 ppm), aromáticos (110-140 ppm), O-aromáticos (fenólicos, 140-160 ppm), carboxílicos (160-185 ppm) e carbonílicos (185-230 ppm) (Stevenson, 1994).

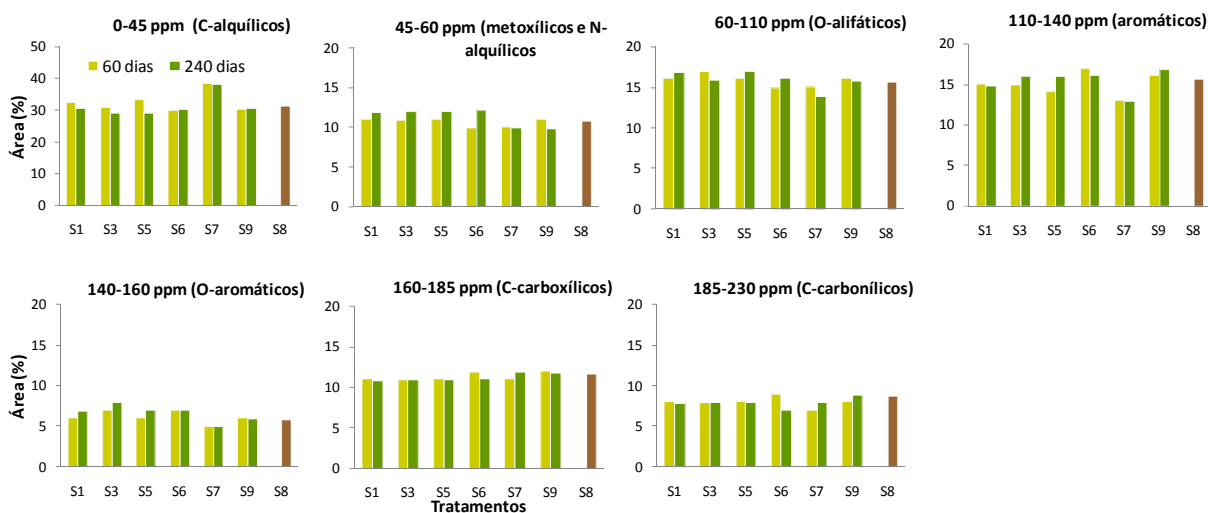


Figura14. Intensidades relativas (% da área total 0 a 230 ppm) das bandas nos espectros de RMN de ^{13}C (VACP/MAS) de amostras sólidas de AH aos 60 e 240 dias após a aplicação de compostos orgânicos e torta de filtro. S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S3 = aplicação do C3; S5 = aplicação do C5; S6 = aplicação do C6; S7 = aplicação da torta de filtro (TF); S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral (Fmin).

Combinando-se as informações contidas nas Figuras 13 e 14, e comparando-se as alterações ocorridas entre os dois tempos considerados (60 e 240 dias), percebe-se que as mesmas foram discretas. Exceto pelos tratamentos que receberam a torta de filtro e composto C6, os demais (C1, C3 e C5) apresentaram redução da presença de C alifático não substituído (C-alquil, 0-45 ppm), tendo essa redução, sido mais pronunciada no AH do solo que recebeu o composto C5 (13%). Uma vez que o AH do solo nestes tratamentos mostrou incrementos na região dos aromáticos (110-140 ppm) e dos O-aromáticos (140-160 ppm), os quais variaram, respectivamente de 14 a 15,5% e de 7 a 13% (o C1 apresentou decréscimo nesta última) pressupõe-se que estruturas alifáticas contidas nas substâncias húmicas dos compostos aplicados tenham sido incorporadas nos AH em formas relativamente mais resistentes à degradação (Senesi et al., 1996).

Ao se comparar o AH do solo que recebeu a torta de filtro (S7), com a composição média dos AH dos solos que receberam composto (S1, S3, S5 e S6),

todos amostrados no final do experimento, observa-se que aquele tem 27% mais C-alquil (C alifático em alcanos e ácidos graxos), 16,67 % menos grupamentos metoxílicos e N-alifáticos (proteínas, aminoácidos, peptídeos), 15% menos carboidratos, 17 % menos aromáticos, 31% menos fenólicos , 9% mais grupamentos carboxílicos e 3,25 mais carbonílicos. Quadro semelhante foi observado ao se comparar o AH do tratamento S7 (torta de filtro) ao da testemunha (S8). O AH do solo que recebeu a torta de filtro parece ter incorporado em sua estrutura, 21 e 2 % de C-alquil e grupamentos carboxílicos, respectivamente, provenientes dos AH neoformados durante a maturação da torta. Revisando a literatura pertinente, Lorenz et al. (2007), verificaram que os precursores dessas biomacromoléculas recalcitrantes são glicerídeos, ceras e terpenóides e que a estabilidade bioquímica intrínseca dessas biomacromoléculas podem melhorar a estocagem terrestre do CO₂ atmosférico.

De forma a se verificar o possível efeito da vinhaça, comparou-se primeiro o AH extraído do solo que recebeu o composto C1 (tratamento S1) com aquele que recebeu o composto C5 (tratamento S5). A composição de ambos se mostrou semelhante, embora os AH do tratamento S5 possuam 5,5% menos C-alquil e seja 7,73% mais rico em C-aromático. Por fim, comparou-se o AH do S5 com aquele do tratamento que não recebeu qualquer entrada de material orgânico (testemunha). O AH do S5 possui 7,56% menos C-alquil, 11,27% grupos metoxílicos e N-alifáticos, 8% mais carboidratos, 2% mais grupamentos aromáticos e 19% mais agrupamentos O-aromáticos (fenólicos). Por outro lado é mais pobre em carboxílicos (6,5%) e carbonílicos (9,3%). Canellas et al. (2002) investigando características de ácidos húmicos extraídos de um Argissolo e de um Latossolo com cultivo de cana-de-açúcar e eucalipto, observaram a diminuição do conteúdo de C alquílico e o aumento no C aromático em função do aumento da profundidade do perfil. Esses autores concluíram que a quantificação dos grupos funcionais por RMN de ¹³C pode servir como um importante indicador do processo de humificação da matéria orgânica do solo.

Na Figura 15 são apresentados os percentuais de alifaticidade e aromaticidade dos AH extraídos das amostras do solo, calculados a partir da área de 0-110 ppm (alifáticos) e 110-160 ppm (aromáticos) dos espectros. Assim como os AH extraídos dos compostos aplicados em seus respectivos tratamentos, observou-se o caráter fortemente alifático dos AH do solo. Comparando-se os AH das amostras coletadas aos 60 dias após o recebimento dos compostos, com aquelas

coletadas aos 240 dias, observa-se que, exceto pelo AH do S6, todos mostraram o decréscimo das estruturas alifáticas e aumento das aromáticas. O AH do solo submetido à aplicação de torta de filtro não mostrou variação significativa, tendo mostrado um caráter alifático pouco mais forte que os demais.

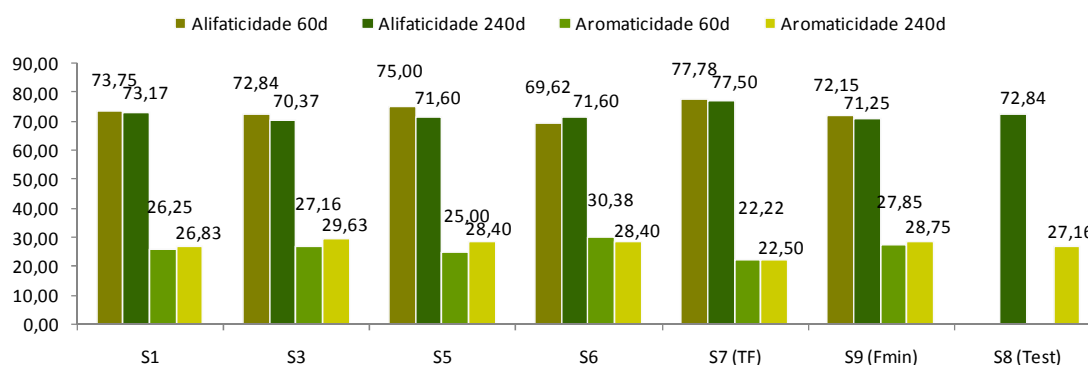


Figura 15. Alifaticidade e aromaticidade de AH extraídos do solo aos 60 e 240 dias após a aplicação 27 Mg ha^{-1} de compostos orgânicos e de torta de filtro obtidas a partir de espectros de ^{13}C -RMN com VACP/MAS de amostras sólidas. S1 = solo submetido à aplicação do composto C1; S3 = aplicação do C3; S5 = aplicação do C5; S6 = aplicação do C6; S7 = aplicação da torta de filtro (TF); S8 = solo da testemunha sem composto; S9 = solo da testemunha com fertilizante mineral (Fmin).

3.2. Efeito sobre a produtividade da cana-de-açúcar

Houve resposta da produtividade de biomassa de colmos da soqueira, em função o uso das doses dos compostos orgânicos e torta de filtro em estudo, as quais não diferiram estatisticamente da produtividade apresentada pelo tratamento com fertilização mineral (79 Mg ha^{-1}).

A produção refletiu o estado geral da fertilidade do solo, com as maiores produtividades tendo sido obtidas com a dose de 27 Mg ha^{-1} dos compostos C4 (97 Mg ha^{-1}) e C5 (98 Mg ha^{-1}), os quais receberam irrigação com vinhaça a 75 e 100%, respectivamente. As menores produtividades resultaram dos compostos C6 (79 Mg ha^{-1}) e C1 (80 Mg ha^{-1}). Uma abordagem quantitativa mais completa pode ser feita por meio do ajuste de funções de resposta. Na Figura 16 são apresentadas as curvas de regressão ajustadas.

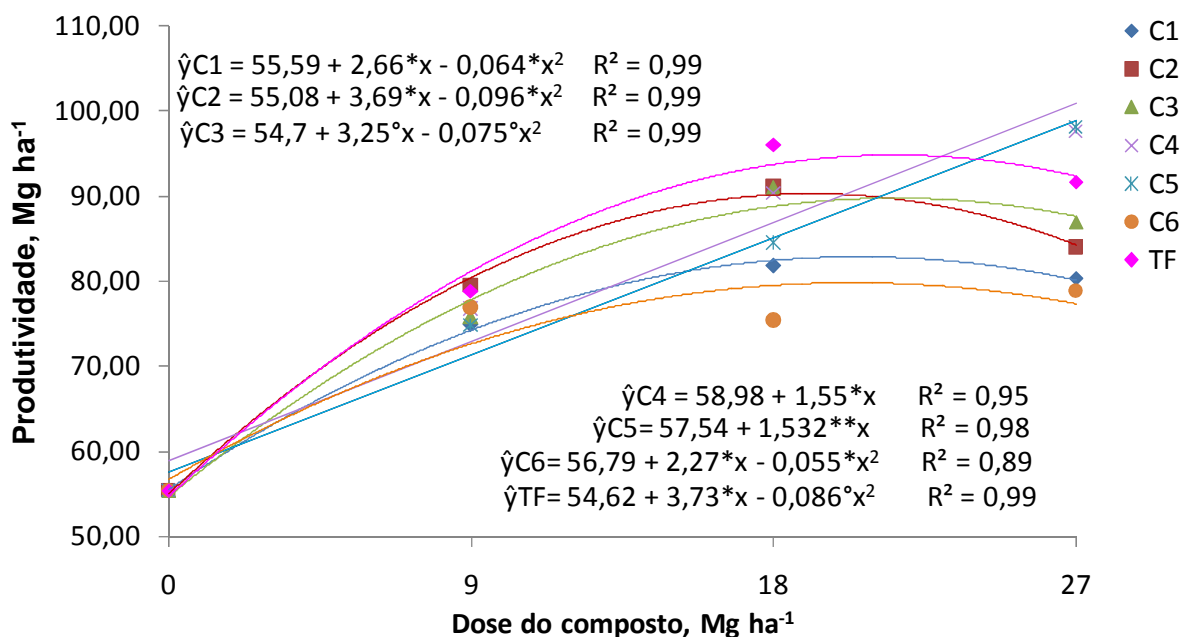


Figura 16. Produtividade de biomassa de colmos da cana-de-açúcar em função da aplicação de doses crescentes (0, 9, 18 e 27 Mg ha⁻¹, base seca) de compostos orgânicos e da torta de filtro. C1: bagaço-de-cana + torta de filtro + esterco bovino (MB) irrigado com água; C2: MB irrigado com solução de vinhaça a 25%; C3: MB + vinhaça a 50%; C4: MB + vinhaça a 75%; C5: MB + vinhaça; C6: MB + água + sulfato de potássio; TF: torta de filtro. *, **, ° = estatisticamente significativos pelo teste F, respectivamente, a 1, 5 e 10%.

Verificou-se a adequação dos dados de produção obtidos a partir dos tratamentos que receberam doses dos compostos C1, C2, C3, C6 e TF, ao modelo polinomial de segundo grau. Com os polinômios foi possível o cálculo da dose de máxima eficiência agrônômica (DMEA) e da estimativa das produções esperadas (Tabela 5).

Para os dados dos tratamentos que receberam os compostos C4 e C5, embora tenham se ajustado ao modelo polinomial (quadrático), o cálculo da DMEA extrapolou o intervalo experimental considerado (0 a 27 Mg ha⁻¹ de matéria seca), descartando-se então a função ajustada. Alternativamente, os dados foram ajustados ao modelo de regressão linear, sugerindo-se que haveria resposta para doses dos compostos C4 e C5 superiores à máxima empregada.

Tabela 5. Estimativa das doses de máxima eficiência agrônômica (DMA) e produtividade máxima da cana-de-açúcar em função de cada material orgânico considerado (Cooperativa Pindorama, Coruripe, AL, safra 2009/2010)

Tratamento		R ²	DMA (Mg ha ⁻¹ em base seca)	Produtividade máxima (Mg ha ⁻¹)
C1 (s/ vinh.)	$\hat{y}_{C1} = 55,6 + 2,66*x - 0,065*x^2$	0,998	20,53	82,87
C2 (vinh. 25%)	$\hat{y}_{C2} = 55,1 + 3,69*x - 0,096*x^2$	0,997	19,20	90,48
C3 (vinh. 50%)	$\hat{y}_{C3} = 54,7 + 3,23*x - 0,075*x^2$	0,987	21,62	89,83
C4 (vinh. 75%)	$\hat{y}_{C4} = 59,0 + 1,26*x$	0,951	-	-
C5 (vinh. 100%)	$\hat{y}_{C5} = 55,5 + 1,53*x$	0,981	-	-
C6 (K ₂ SO ₄)	$\hat{y}_{C6} = 56,79 + 2,27*x - 0,055*x^2$	0,889	20,64	80,23
TF (Torta de filtro)	$\hat{y}_{TF} = 54,6 + 3,73*x - 0,086*x^2$	0,988	21,59	94,92
Geral*	$\hat{y}_G = 55,8 + 2,77*x - 0,059*x^2$	0,995	23,46	88,29

* Estimado em função da análise de variância não ter detectado diferença significativa entre os materiais testados, tendo sido detectada apenas entre as doses testadas (Teste F, $P < 0,01$).

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- A aplicação dos compostos ao solo possibilita a elevação do pH do solo, bem como os teores de Ca, Mg, K, MO e, principalmente P. Os maiores efeitos foram proporcionados pela torta de filtro e os menores, pelo composto enriquecido com sulfato de potássio;
- A aplicação dos compostos que receberam vinhaça e do que recebeu sulfato de potássio contribuíram para a elevação dos teores de carbono solúvel em água na camada de 0-10 cm de profundidade, enquanto que a torta de filtro contribuiu para o aumento dos teores de nitrato até os 40 cm de profundidade;
- Os ácidos húmicos presentes na torta de filtro aplicada ao solo apresentam características tais que favorecem a incorporação de C-alquílico e grupamentos carboxílicos na estrutura dos ácidos húmicos nativos do solo, conferindo-lhe maior reatividade e resistência à degradação.

- A adição de vinhaça ao composto orgânico possibilitou a formação de AH com maiores quantitativos de grupamentos fenólicos, o que contribui para a elevação da CTC do solo.
- A produção de biomassa de colmos refletiu o estado geral da fertilidade do solo proporcionado pelo uso dos compostos orgânicos e torta de filtro em estudo, resultando em uma produtividade de 80 a 96 Mg ha⁻¹, não deferindo estatisticamente do tratamento com fertilização mineral, cuja produtividade foi de 79 Mg ha⁻¹.

5. LITERATURA CITADA

ARAÚJO, A.P.; MACHADO, C.T.deT. Fósforo. In: FERNANDES, M.S. **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2006. P.253-280.

ASHWORTH, D.J.; ALLOWAY, B.J. Soil mobility of sewage sludge derived dissolved organic matter, copper, nickel, and zinc. **Environmental Pollution**, v.127, p.137–144, 2004.

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

BORKEN, W.; XU, Y.J.; BEESE, F. Ammonium, nitrate and dissolved organic nitrogen in seepage water as affected by compost amendment to European beech, Norway spruce, and Scots pine forests. **Plant and Soil**, v.258, p. 121–134, 2004.

CANELLAS, L.P.; VELLOSO, A.C.X.; RUMJANEK, V.M.; GURIDI, F.; OLIVARES, F.L.; SANTOS, G.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 Latinoamericana**, v.20, n.4, p.371-381, 2002.

CLAPP, C.E.; HAYES, M.H.B.; CIAVATTA, C. Organic wastes in soil: biochemical and environmental aspects. **Soil Biology and Biochemistry**, v.39, p.1239-1243, 2007.

DAWSON, J.J.C.; SMITH, P. Carbon losses from soil and its consequences for land-use management. **Science of the Total Environment**, v.382, p.165–190, 2007.

EGHBALL, B.; WIENHOLD, B.J.; GELLEY, J.E.; EIGENBERG, R.A. Miinerelization of manure nutrients. **Journal of Soil and Water Conservation**. V.57, n.6, p.470-473, 2002.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. Ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA,. 212 p. 1997.

JARDINE, P.M.; WEBER, N.L.; MCCARTHY, J.F. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil. **Soil Science Society of America Journal**, v.53, p.1378-1385, 1989.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - A reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v.47, p.219-238, 1999.

KASCHL, A.; ROMHELD, V.; CHEN, Y. The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. **Science of Total Environment**, v.291, p.45-57, 2002.

LIMA, C.C.de. **Caracterização química de resíduos da produção de biodiesel compostados com adição mineral**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2006. 167p. (Tese de Doutorado).

LORENZ, K.; LAL, R.; PRESTON, C.M.; NIEROP, K.G.J. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. **Geoderma**, v.142, p.1-10, 2007.

MANTOVANI, J.R.; FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. DA; BARBOSA, J.C. Alterações nos atributos de fertilidade em solo adubado com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.817-824, 2005.

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

MEUNCHANG, S.; PANICHSAKPATANA, S.; WEAVER, R.W. Co-composting of filter cake and bagasse; by-products from a sugar mill. **Bioresource Technology**, v.96, p.437-442, 2005.

MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. **Methods of soil analysis**. 2. Ed. Madison: Am. Soc. Of Agronomy, (Part 2: Chemical and microbiological properties), 1982.

MILLORI, D.M.B.P.; MARTIN NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUCK, J. & BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, 167:739-749, 2002.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ABREU Jr., C.H. Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.37, p.529-538, 2002.

PUGLISI, E.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; TREVISAN, M.; DEL RE, A.A.M. Conformational distribution of dissolved organic matter released from compost by repeated water extractions. **Compost Science & Utilization**, v.18, n.2, 105-110, 2010.

RAIJ, B. van; ROSAND, P.C.; LOBATO, E. Adubação fosfatada no Brasil: apreciação geral, conclusões e recomendações. In: EMBRAPA: DID. Adubação fosfatada no Brasil. 1982. 326p. (Documentos, 21).

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

ROYER, I.; ANGERS, D.A.; CHANTIGNY, M.H.; SIMARD, R.R.; CLUIS, D. Dissolved organic carbon in runoff and tile-drain water under corn and forage fertilized with hog manure. **Journal of Environmental Quality**, v.36, p.855–863, 2007.

SATISHA, G.C; DEVARAJAN, L. Effect of amendments on windrow composting of sugar industry pressmud. **Waste Management**, v.27, p.1083–1091, 2007.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interaction with metal ions and organic chemicals, Part I. The fluorescence spectroscopy approach. **Anal. Chim. Acta**, v.232, p.77-106, 1990.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Characterization, Differentiation, and Classification of Humic Substances By Fluorescence Spectroscopy, **Soil science**, v 152, n.4, p 259-271, 1991.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; BRUNETTI, G. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. (Ed.), **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 531–593.

STANTIFORD, E.I. Recent Developments in Composting. In: DEBERTOLDI, M., FERRANTI, M.L., HERMITE, P., ZUCCONI, F. (Eds.), **Compost, production, quality and use**. Elsevier, London, UK, pp. 52–60, 1987.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York, J. Willey, 1994. 456p.

SWIFT, R.S. Organic Matter Characterization. In: **Methods of Soil Analysis**. Part 3. SSSA, Madison: 1011-1069. (Book Series n. 5). 1996.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1, Feb 2007. 30p. 1998. Disponível em <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> acessado em 14 de janeiro de 2011.

WRIGHT, A.L., PROVIN, T.L., HONS, F.M., ZUBERER, D.A., WHITE, R.H. Dissolved organic C in compost-amended bermudagrass turf. **HortScience**, v. 40, p.830–835, 2005.

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. Commun. In Soil Sci. Plant. Anal., v.19, p.14-67-1476, 1988.

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

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v.38, p.45-50, 1999.

ANEXO

PERFIL Nº 03

DATA: 09/11/2010

PROJETO: MP1 - Cana x composto.

NÚMERO DE CAMPO:

CLASSIFICAÇÃO: ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso típico.

UNIDADE DE MAPEAMENTO:

LOCALIZAÇÃO: Vila Operária, cooperativa Pindorama, Coruripe-AL.

COORDENADAS: 36° 23' 37" W 10° 10' 22,3" S

ALTITUDE (GPS): Aproximadamente 80 metros.

SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Trincheira aberta, em área plana, no topo de tabuleiro, com ligeiro declive (0 – 3%) em sentido a um vale localizado a cerca de 500 metros.

LITOLOGIA E CRONOLOGIA: Sedimentos do Grupo Barreiras do Período Terciário.

MATERIAL ORIGINÁRIO: Sedimentos argilo-arenosos.

PEDREGOSIDADE: Ausente, presença de concreções ferruginosas abaixo de 1,50 m de profundidade.

ROCHOSIDADE: Ausente.

RELEVO LOCAL: Plano.

RELEVO REGIONAL: Suave ondulado.

EROSÃO: Laminar ligeira.

DRENAGEM: Moderadamente a bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA: Floresta subperenifólia.

USO ATUAL: Cana-de-açúcar.

CLIMA:

DESCRITO E COLETADO POR: José Coelho, Aldo Pereira Leite, Tâmara Cláudia de Araújo Gomes e José Carlos Santos

PROJETO: MP1 - Cana x composto

PERFIL: N° 03

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Ap 0-15 cm; bruno-escuro (10YR 3/3, úmido) e bruno acinzentado (10YR 5/2, seco); franco arenosa; fraca, pequena a média blocos subangulares; duro a muito duro; muito friável, ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; transição plana e clara..
- Bt1 15-35 cm; bruno amarelado (10YR 5/6, úmido) e amarelo-brunado (10YR 6/6, seco) mosqueado; comum, pequeno, distinto, bruno-forte (7,5YR 5/8); franco-argilo-arenosa; maciça, extremamente dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- Bt2 35-65 cm; amarelo brunado (10YR 6/6, úmido); argilo-arenosa; maciça, friável, plástica e pegajosa; transição plana e gradual.
- Bt3 65-120 cm; amarelo-avermelhado (7,5YR 6/6, úmido); mosqueado pouco, médio, proeminente, vermelho (2,5YR 4/6); argila; fraca, média blocos angulares e subangulares; friável, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
- Bt4 120-160 cm; amarelo avermelhado (10YR 6/6, úmido); mosqueado pouco, médio, proeminente, vermelho (2,5YR 4/6); argila; fraca, pequena a média blocos angulares e subangulares; muito friável, plástico e pegajoso; transição plana e abrupta.
- F 160-180+ cm; material ferruginoso consolidado composto de blocos entre 15 e 30 cm de tamanho médio.
- Pouco material do horizonte sobrejacente infiltrado – horizonte litoplântico.

RAÍZES: Comuns finas no horizonte Ap; poucas finas nos demais horizontes, exceto no litoplântico.

OBSERVAÇÕES: - O solo apresenta-se úmido a partir dos 35 cm.

- Porosidade poucos poros pequenos e médios no Ap; poros comuns pequenos e muito pequenos no Bt1, Bt2 e Bt3; muitos poros pequenos e poucos médios no Bt4.

- O horizonte F abaixo de 150 cm não influenciou na classificação.

Análises Físicas e Químicas

Análises Físicas e Químicas														
Perfil: 3					Data: 13/12/2010					Nº de Campo: 03				
Amostras de Laboratório: AGROLAB (Análises Ambientais Ltda.) - 3230-3231-3232-3233-3234														
Solo: ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso típico														
Horizonte	Frações da amostra total g/kg				Composição granulométrica da terra fina g/kg				Argila dispersa em água g/kg	Grau de floculação %	Relação Silte/Argila	Densidade g/cm ³		Porosidade cm ³ /100cm ³
	Símbolo	Profundidade cm	Calhaus > 20 mm	Cascalho 20-2 mm	Terra fina < 2 mm	Areia grossa 2-0,20 mm	Areia fina 0,20-0,05 mm	Silte 0,05-0,002 mm				Argila < 0,002 mm	Solo	
Ap	0-15	0,00	0,00	1000	331	416	73	180	0	100	0,40	1,46	2,51	43
Bt1	15-35	0,00	0,00	1000	261	273	124	342	20	94	0,36	1,52	2,54	49
Bt2	35-65	0,00	0,00	1000	219	256	123	402	20	95	0,31	1,39	2,58	48
Bt3	65-120	0,00	0,00	1000	190	205	142	463	20	96	0,31	1,31	2,61	54
Bt4	120-160	0,00	0,00	1000	164	215	178	443	20	95	0,40	1,19	2,61	50

Horizonte	pH (1:2,5)		Complexo Sorvito cmol _c /kg								Valor V (sat. por bases) %	$\frac{100 \cdot Al^{3+}}{S + Al^{3+}}$ %	P assimilável mg/kg
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S (soma)	Al ³⁺	H ⁺	Valor T			
Ap	6,20	5,70	2,33	1,52	0,03	0,06	3,94	0,00	1,10	5,04	78	0,00	35
Bt1	4,70	4,20	0,71	0,81	0,01	0,00	1,54	0,39	0,82	2,47	56	20,21	5
Bt2	4,60	4,10	0,71	0,71	0,01	0,00	1,44	0,44	0,88	2,76	52	23,40	3
Bt3	4,60	4,10	0,92	0,71	0,01	0,00	1,64	0,60	0,94	3,18	52	26,79	2
Bt4	4,50	4,00	0,61	0,81	0,01	0,00	1,44	0,69	0,74	2,87	50	32,39	2

Horizonte	C (orgânico) g/kg	N g/kg	C/N	Ataque sulfúrico g/kg						Relações Moleculares			Fe ₂ O ₃ livre g/kg	Equivalente de CaCO ₃ g/kg
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Ki)	SiO ₂ /R ₂ O ₃ (Kr)	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		
Ap	27,96	2,10	13,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bt1	3,52	0,40	8,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bt2	1,61	0,30	5,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bt3	1,51	0,30	5,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bt4	0,40	0,20	2,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Horizonte	$\frac{100 \cdot Na^+}{T}$ %	Pasta saturada		Sais solúveis cmol _c /kg							Constantes hídricas g/100g				
		C.E. do extrato mS/cm 25°C	Água %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Umidade			Água disp. máx.	Equiv. de Umid.
											0,01MPa	0,033Mpa	1,5 MPa		
Ap	1,19	0,68	22	-	-	-	-	-	-	-	-	10,50	7,70	2,80	-
Bt1	0,00	0,32	28	-	-	-	-	-	-	-	-	22,50	13,70	8,80	-
Bt2	0,00	0,34	32	-	-	-	-	-	-	-	-	29,60	17,20	12,40	-
Bt3	0,00	0,26	42	-	-	-	-	-	-	-	-	32,00	19,50	12,50	-
Bt4	0,00	0,32	38	-	-	-	-	-	-	-	-	34,20	19,90	14,30	-

Relação textural: