**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

**Obtenção e Caracterização de Biofertilizantes a partir de
Técnicas de Compostagem Sólida**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de mestre
em Ciências – Química Analítica.

Exemplar revisado.
**O exemplar original encontra-se
disponível no Serviço de Pós-
Graduação do IQSC-USP.**

Orientada: Daniely Forgerini

Orientadora: Profa. Dra. Maria
Olímpia de Oliveira Rezende.

**São Carlos
2012**

***Dedico este trabalho aos meus pais,
que sempre me apoiaram e acreditaram
em mim e a quem eu devo tudo o que sou
e serei.***

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende, pela oportunidade dada, pela orientação, conselhos e amizade;

A Dra. Maria Diva Landgraf, por todo apoio dado durante o trabalho, pelo conhecimento transmitido e pelo carinho e atenção com que sempre trata a todos;

Aos professores do IQSQ e aos professores do IBILCE, que muito contribuíram para minha formação profissional e pessoal.

Ao professor Dr. Eduardo Azevedo, pelas valiosas dicas dadas durante a qualificação que muito contribuíram para a finalização e melhoria deste trabalho;

Ao professor Dr. Washington Luiz de Barros Melo da Embrapa Instrumentação Agropecuária, por ter cedido seu laboratório e sua atenção para a realização das análises de espectroscopia de fotoacústica;

Ao pessoal do CAQI, BIBLIOTECA, SEÇÃO de PÓS-GRADUAÇÃO pela colaboração e atenção e também a CAPES pelo financiamento concedido para realização do trabalho.

Agradeço a todos os colegas de trabalho do LQA que se tornaram meus amigos de coração, Isequiel, Lívia Pedrino, Régis, Paulo, Túlio, Leandro, Rachide e Lívia Favoretto, por toda a colaboração, pelo companheirismo e por todos os bons momentos passados juntos. Agradeço especialmente a Fernanda Benetti, pelo carinho e por estar presente em todos os momentos que precisei (obrigada Fer!!).

Agradeço aos amigos da Secretaria do Meio Ambiente, pelo apoio e por compreenderem as minhas ausências durante a realização deste trabalho;

Aos meus pais Jaime e Aparecida, pelo amor, confiança e respeito que sempre me dedicam, por acreditarem em mim e por serem meu apoio e porto seguro;

Aos meus irmãos e cunhado, Minho, Mari e Fabian, pelo amor, pela amizade e por estarem sempre presentes e torcendo por mim;

A todos os amigos que a vida me deu de presente. Amigos de infância, de faculdade, de república, de trabalho, enfim, todos que fui encontrando pela vida e que nela permaneceram, por todos os bons momentos, pelo imenso carinho que recebo de vocês, por serem meus anjos da guarda, pela força que sempre me dão e por estarem sempre presentes, mesmo quando estão longe.

A Deus, por todas as etapas vencidas e por estar comigo em todas as horas me ouvindo e me dando forças para prosseguir;

***“...Segura na mão de Deus
Pois ela, ela te sustentará
Não temas, segue adiante
E não olhes para trás
Segura na mão de Deus e vai
Se a jornada é pesada
E te cansa, a caminhada
Segura na mão de Deus e vai...” (Carmem Silva)***

***“Nunca deixe que digam que não vale a pena acreditar nos
sonhos que se tem ou que seus planos nunca vão dar certo, ou que
você nunca vai ser alguém... Se você quiser alguém em quem
confiar, confie em si mesmo...quem acredita sempre alcança”.***
(Renato Russo)

RESUMO

A matéria orgânica (MO) encontrada no solo pode ser dividida em dois compartimentos, o primeiro é composto pela fração não humificada, representada pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas) e o segundo é formado pelas substâncias húmicas (SH), produtos da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos. A MO funciona como um reservatório de nutrientes do solo, sendo então responsável pela fertilidade deste. O cultivo intensivo tende a reduzir a quantidade de MO. A utilização de fertilizantes orgânicos, também chamados de biofertilizantes, é considerada uma alternativa sustentável de recuperar a fertilidade do solo, pois além de repor adequadamente os nutrientes perdidos ainda reutiliza resíduos orgânicos que se dispensados na natureza causariam impactos ambientais negativos. Neste trabalho foram obtidos dois biofertilizantes de esterco bovino, utilizando os processos de vermicompostagem e o de compostagem sólida acrescentada de microrganismos provenientes do produto comercial denominado **Microgeo®**. Para fins de caracterização e comparação, foram realizadas análises físico-químicas nesses biofertilizantes, cujos resultados demonstraram que ambos se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos pelo Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), para a comercialização de fertilizantes orgânicos e que houve uma maior incorporação de nutrientes no esterco após a realização dos dois processos. Para a determinação do grau de humificação dos biofertilizantes, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de fotoacústica e ultravioleta - visível, que apresentaram a mesma tendência de absorção, tendo absorção máxima, próximo a 300nm, e a técnica de espectroscopia de infravermelho que apresentou bandas de absorção tipicamente encontradas em estruturas de ácidos húmicos, para ambos os biofertilizantes. Foram realizados também, testes de germinação com os biofertilizantes obtidos, utilizando sementes de alface, que apresentaram boa germinação e bom crescimento de biomassa para os dois biofertilizantes. Concluiu-se então com este trabalho que os dois produtos obtidos apresentam características similares e podem ser utilizados com eficiência na recuperação da fertilidade de solos.

Palavras Chave: Compostagem, vermicompostagem, biofertilizantes, ácidos húmicos.

ABSTRACT

The organic matter (OM) in the soil can be divided into two compartments. The first is composed of non humified fraction, represented by the organic compounds with defined biochemical category (proteins, sugars, waxes, greases, resins) and the second compartment is formed by humic substances, which are products of intense transformation of the organic matter and biomass by polymerization of the organic compounds. The OM acts as a reservoir of soil nutrients and it is responsible for soil fertility. The intensive agriculture tends to reduce this amount of OM. The use of organic fertilizers, also called biofertilizers, is considered a sustainable alternative to restore soil fertility, as well as restore lost nutrients properly by reusing organic waste which if released in the environment could cause negative environmental impacts. In this work two biofertilizers were obtained from cattle manure, using the vermicomposting and solid composting processes. In the solid composting process it was added microorganisms from the commercial product called **Microgeo®**. For purposes of characterization and comparison, physical-chemical analysis were performed in these biofertilizers, showing that both are within the parameters established by the Ministry of Agriculture Livestock and Supply, for the marketing of organic fertilizers and a greater incorporation of nutrients in the cattle manure after the completion of the two processes occurs. To determine the degrees of humification of the produced biofertilizers both photoacoustic and ultraviolet – visible spectroscopic techniques were used, showing the same trend of absorption and maximum absorption near 300 nm. The infrared spectroscopy which showed absorption bands typically found in structures of humic acids for both fertilizers was also used. The germination tests were performed using lettuce seeds planted in soil mixed with the biofertilizers. The results pointed out to a good germination and growth of biomass for two biofertilizers. The conclusion of this work was that both biofertilizers have similar characteristics and both can be used effectively in the recovery of soil fertility.

Key words: Composting, vermicomposting, biofertilizers, humic acids.

Lista de Figuras

Figura 1 - Quantidade de fertilizantes comercializados por hectare plantado entre 1992 e 2008 (adaptado de IBGE, 2010).....	22
Figura 6 Simulação da cinética de crescimento celular e produção de metabólitos ao longo da fermentação aeróbia do biofertilizante no processo de CLC (Adaptado de: MEDEIROS, WANDERLEY & WANDERLEY, 2003).	30
Figura 2 - Modelo de estrutura de AH proposta por Schulten e Schinitzer (1993) (Rezende, 1999).....	36
Figura 3 - Grupos cromóforos encontrados nas SH (Stevenson, 1994).	39
Figura 4 - Esquema do princípio de funcionamento da espectroscopia de Fotoacústica (a) e dos equipamentos que formam um espectrofotômetro de fotoacústica (obtido de http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html . Último acesso em 15/04/2012).	41
Figura 5 - Principais tipos de vibrações moleculares (Stuart, 1996).	42
Figura 7 - Curva analítica usada para a determinação de carbono total nas amostras dos produtos obtidos através da compostagem e vermicompostagem.	51
Figura 8 - Esquema do espectrômetro fotoacústico montado na Embrapa Instrumentação Agropecuária (a); Espectrofotômetro de fotoacústica montado na Embrapa Instrumentação Agropecuária (MELO et al., 2009).	60
Figura 9 -Caixa de compostagem líquida contínua (a) e (b); caixa de compostagem sólida para a formação do composto (c) e (d).	65
Figura 10-Caixas de vermicompostagem (a); visão da ação da minhoca <i>Eisenia foetida</i> na mistura com esterco na produção do vermicomposto (b) e (c). Minhocas unidas para cópula (mostrando que o ambiente era favorável à reprodução destas)(d).	66
Figura 11 - Gráfico da umidade durante o período de vermicompostagem.....	67
Figura 12 - Gráfico da umidade durante o período de compostagem.	68
Figura 13 - Gráfico da variação de temperatura durante o período de compostagem.	70
Figura 14 -Espectros de UV-Vis com três repetições do AH de vermicomposto (a) e do AH de composto (b); Os itens (c) e (d) referem –se às medidas de (a) e (b) respectivamente.	74
Figura 15 - Espectros de fotoacústica com cinco repetições do vermicomposto (a) e do composto (b); Os itens (c) e (d) referem – se às medidas de (a) e (b) respectivamente.	75

Figura 16 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras de ácidos húmicos extraídos do vermicomposto (a) e do composto (b). Sobreposição dos espectros (c). 78

Figura 17 – Crescimento das alfaces após quinze dias de plantio. 81

Figura 18 – Crescimento das alfaces após trinta dias de plantio. 82

Figura 19 - Crescimento das alfaces após quarenta e cinco dias de plantio. 83

Figura 20 – Crescimento das alfaces após sessenta dias de plantio. 84

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição média dos esterco na base seca (KIEHL, 1985) 27

Tabela 2 - Parâmetros Físico-Químicos estabelecidos pela legislação para fertilizantes orgânicos comparados com os resultados obtidos. Entre parêntesis, o desvio-padrão para n = 3 (Brasil, 2009)..... 71

Tabela 3 - Concentração de micro e macronutrientes obtidos no esterco, no vermicomposto e no composto. Entre parêntesis, o desvio-padrão para n = 3. 72

Tabela 4 - Razões E_4/E_6 calculadas a partir dos espectros de UV-Vis e dos espectros de fotoacústica dos ácidos húmicos extraídos do composto e do vermicomposto. 76

Tabela 5 - Índices de aromaticidade e hidrofobicidade calculados a partir dos espectros de infravermelho dos AH extraídos do composto e do vermicomposto. 80

Tabela 6- Índices de massa fresca (MF) e massa seca (MS) das alfaces plantadas em vasos contendo somente solo, solo e vermicomposto e solo e composto. Entre parêntesis, o desvio-padrão para n = 3 85

Sumário

1.0 APRESENTAÇÃO	14
2.0 INTRODUÇÃO	17
2.1 SOLO E MATÉRIA ORGÂNICA.....	17
2.2 FERTILIZANTES.....	18
2.3 BIOFERTILIZANTES	23
2.4 ESTERCO COMO BIOFERTILIZANTE.....	25
2.5 COMPOSTAGEM	28
2.6 COMPOSTAGEM LÍQUIDA CONTÍNUA (CLC)	29
2.7 VERMICOMPOSTAGEM	31
2.7 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	33
2.8 CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	37
2.8.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VÍSEL (UV-Vis)	38
2.8.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA.....	40
2.8.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	41
3.0 OBJETIVOS.....	44
4.0 METODOLOGIA	45
4.1 MATÉRIA-PRIMA.....	45
4.2 VERMICOMPOSTAGEM	45
4.3 COMPOSTAGEM COM “PREPARADO BIODINÂMICO”	46
4.3.1 OBTENÇÃO DO PREPARADO BIODINÂMICO	46
4.3.2 COMPOSTAGEM SÓLIDA	47
4.3.3 MONITORAMENTO DURANTE OS PROCESSOS	48
4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	49
4.4.1 DETERMINAÇÃO DE pH	49

4.4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA.....	50
4.4.3 DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT.....	50
4.4.4 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA – CTC	51
4.4.5 RELAÇÃO CTC/C.....	53
4.4.6. DETERMINAÇÃO DE MACRO E MICRO NUTRIENTES.....	54
4.4.7 RELAÇÃO C/N	57
4.4.8 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	58
4.5 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS	59
4.5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COMPOSTO E VERMICOMPOSTO	59
4.5.2 CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS.....	61
4.6 TESTE DE GERMINAÇÃO	63
5.0 RESULTADOS e DISCUSSÃO	65
5.1 MONITORAMENTO DE UMIDADE e TEMPERATURA.....	67
5.1.1 TEOR DE UMIDADE.....	67
5.1.2 TEMPERATURA	69
5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	70
5.2.1 RESULTADOS E LEGISLAÇÃO.....	70
5.2.2 ANÁLISE DE MACRO E MICRO NUTRIENTES.....	72
5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	73
5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA E ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA.....	73
5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	77
5.4 TESTE DE GERMINAÇÃO	80
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

“O Dr. Franklin Hiram King, no seu livro clássico “Agricultores de Quarenta Séculos: Agricultura Permanente na China, Coreia e Japão” (só publicado em 1926), relatou em 1904 suas observações sobre como, nesses países, os camponeses tinham cultivado os mesmos campos durante 4.000 anos sem destruir a fertilidade do solo. Dr. King chegou a uma conclusão bastante simples: a chave da sustentabilidade desses sistemas ancestrais de produção agrícola é a reciclagem do desperdício” (Bley Junior et al., 2009).

1.0 APRESENTAÇÃO

Em meados do século XIX e início do século XX com o processo chamado “Revolução Verde”, criou-se o que hoje chamamos de agricultura convencional, que é caracterizada principalmente pelo uso de práticas agrícolas que utilizam sementes melhoradas geneticamente, irrigação, insumos industriais (agrotóxicos e fertilizantes) e a prática da monocultura. A Revolução Verde aumentou a produção de alimentos e diminuiu os custos de produção, porém, foi responsável por impactos como a degradação do solo, desmatamentos ilegais, perda de solo por erosões, contaminação da água e dos alimentos, intoxicação de agricultores e trabalhadores rurais pelo uso indevido de agrotóxicos, além do impacto social causado pela maior concentração de renda por poucos produtores (KAMIYAMA, 2011).

Buscando solução para todos esses impactos causados, sem, no entanto, deixar de produzir surge o conceito de sustentabilidade dentro da agricultura. A definição mais aceita de agricultura sustentável é dada pela FAO.

“Agricultura sustentável é o manejo e a conservação da base de recursos naturais e a orientação tecnológica e institucional, de maneira a assegurar a obtenção e a satisfação contínua das necessidades humanas para as gerações presentes e futuras. Tal desenvolvimento sustentável (agricultura, exploração florestal e pesca) resulta na conservação do solo, da água e dos recursos genéticos, além de não degradar o ambiente, ser tecnicamente apropriada, economicamente viável e socialmente aceitável.”
(FAO, citado por Ehlers, 1999).

A agricultura sustentável se divide em várias vertentes, como agricultura orgânica, agricultura biodinâmica, agricultura natural e permacultura. Sendo a agricultura orgânica a vertente mais difundida no mundo (KAMIYAMA, 2011).

No Brasil, segundo informações do último Censo Agropecuário realizado em 2006, a agricultura orgânica é praticada por 1,8% dos estabelecimentos agrícolas e o valor da produção orgânica no país foi de R\$ 1,2 bilhão, sendo crescente a demanda por produtos orgânicos. Percebe-se que o mercado de produtos orgânicos, de um modo geral, é bastante expressivo e apresenta-se como uma proposta duradoura e autossustentável, privilegiando a qualidade de vida dos produtores, consumidores e a preservação ambiental (IBGE, 2006 e CUENCA *et al.*, 2007).

A agricultura orgânica se baseia em princípios agroecológicos de conservação de recursos naturais. O principal fundamento da agricultura orgânica é o do respeito à natureza, em que o agricultor deve ter em mente que a dependência de recursos não renováveis e as próprias limitações da natureza devem ser reconhecidas, sendo a ciclagem de resíduos orgânicos de grande importância no processo. Outro fundamento muito importante é o da independência em relação a insumos agroindustriais dependentes de energia fóssil que oneram os custos e comprometem a sustentabilidade (RICCI *et al.*, 2006).

Nesse contexto explica-se a importância deste trabalho que teve como objetivo realizar processos de compostagem, utilizando como matéria-prima o esterco bovino e dessa forma obter produtos ricos em nutrientes passíveis de

serem utilizados como fertilizante orgânico (biofertilizante) em culturas agrícolas.

A utilização do esterco compostado como adubo orgânico, além de diminuir a dependência dos fertilizantes minerais pelos agricultores, ainda tem a vantagem de permitir um destino sustentável para o grande volume de esterco produzido, já que segundo o IBGE a pecuária é a atividade econômica principal na maior parte dos estabelecimentos agropecuários e representa 44% do total destes estabelecimentos (IBGE, 2006).

Neste trabalho foram realizadas as caracterizações físico-químicas dos biofertilizantes obtidos e a caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos extraídos desses biofertilizantes. Buscando-se, assim, verificar as características de cada um e compará-los para a identificação da melhor técnica a ser utilizada para a obtenção de adubo orgânico.

2.0 INTRODUÇÃO

2.1 SOLO E MATÉRIA ORGÂNICA

O solo é dividido em três fases: a líquida, a gasosa e a sólida. A fração de cada fase varia para cada tipo de solo, e para um mesmo tipo de solo as relações entre as fases também podem sofrer alterações. Um solo considerado ideal apresenta em média 5% de matéria orgânica (MO), a qual, apesar da pequena quantidade em relação aos constituintes inorgânicos (em torno de 45%), desempenha papéis fundamentais para a manutenção do solo, como a regulação de processos químicos e a influência nas características físicas do solo, que dão a ele importante proteção mecânica (REZENDE, 1999 e GLIESSMAN, 2001).

A MO existente nos solos consiste em uma mistura de produtos animais e vegetais em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química, biológica e da atividade sintética dos microrganismos. O termo MO inclui os materiais de alta massa molecular (como os polissacarídeos e proteínas), as substâncias comparativamente mais simples (como açúcares, aminoácidos e outras substâncias de menor massa molecular) e as substâncias húmicas (LANDGRAF, MESSIAS e REZENDE, 2005). Pode-se dizer que a MO funciona como um reservatório de nutrientes do solo, pois nela estão presentes os microrganismos que participam diretamente dos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes e dessa forma mediam a retenção destes nutrientes no solo e as suas disponibilidades para as plantas, sendo a MO então responsável pela fertilidade do solo (BALOTA *et al.*, 1998).

A acumulação de MO está relacionada com a instalação das matas, que estabelecem o equilíbrio do conteúdo de MO no solo. Com a derrubada destas para formação de culturas agrícolas, há um desequilíbrio no sistema devido às perdas contínuas de MO, sendo que cerca de metade da quantidade encontrada no solo de mata virgem se perde em 20 a 30 anos de cultivo, quando o manejo é inadequado (KIEHL, 1985).

Em práticas agrícolas típicas da agricultura convencional, o preparo intensivo do solo é combinado com rotações de curta duração, dessa forma, as áreas são aradas ou cultivadas diversas vezes durante o ano e, em muitos casos, essa prática deixa o solo sem qualquer cobertura por longos períodos. O cultivo intensivo, então, tende a degradar a qualidade do solo, pois reduz a quantidade de MO, devido à falta de cobertura. A perda de MO reduz a fertilidade do solo e degrada sua estrutura, aumentando a probabilidade de mais compactação, iniciando, assim, um ciclo sem fim de uso de insumos melhoradores temporários para o cultivo de novas culturas (GLIESSMAN, 2001).

2.2 FERTILIZANTES

A denominação “Fertilizante” é dada a todos os produtos que influenciam diretamente no balanço de nutrientes do solo, buscando uma maior produtividade agrícola. Os fertilizantes, portanto, buscam repor as quantidades de nutrientes retirados do solo durante o manejo agrícola, principalmente os macronutrientes para o desenvolvimento de plantas (GOMES et al., 2008).

São chamados de macronutrientes os três nutrientes de que as plantas necessitam em maior quantidade, que são o nitrogênio, o potássio e o fósforo.

Na maioria dos solos, mais de 90% do nitrogênio contido é orgânico, produto da biodegradação de plantas e animais mortos. Ele é eventualmente hidrolisado a NH_4^+ (nitrogênio inorgânico), o qual pode ser oxidado a NO_3^- (nitrogênio inorgânico) pela ação das bactérias presentes no solo. O nitrogênio confinado no solo é especialmente importante para manter a fertilidade do solo. Existem cinco processos naturais que transformam o nitrogênio da MO e do ar de uma forma à outra: fixação, amonificação, síntese, nitrificação e desnitrificação. No processo de fixação, o nitrogênio é retirado da atmosfera e transformado por bactérias fixadoras de nitrogênio por um processo bioquímico:

No entanto, as bactérias fixadoras de nitrogênio não fornecem nitrogênio suficiente para manter a fertilidade do solo. O nitrogênio inorgânico, proveniente de fertilizantes é perdido, em grande parte, pela lixiviação. O húmus do solo, porém, serve como um reservatório do nitrogênio de que as plantas necessitam. Plantas e cereais cultivados em solos ricos em nitrogênio não somente rendem mais, como também são frequentemente ricos em proteínas e, conseqüentemente, mais nutritivos (NATURAL RESOURCES CONSERVATION SERVICE, 2009).

O fósforo e o potássio são obtidos de fontes minerais, sendo que as fontes primárias desses elementos para o ecossistema são as rochas que dão origem aos solos. Os minerais que contêm fósforo são as apatitas e a principal fonte de potássio é o mineral silvinita. Depois da extração, eles são submetidos

a processos físicos e químicos de beneficiamento de rochas, os quais promovem a concentração dos nutrientes (GOMES et al, 2008 & CRQ4, 2008).

O potássio é o segundo nutriente mais absorvido pelas plantas e, portanto, com demanda elevada na agricultura. Embora os silicatos ricos em potássio, como o feldspato potássico, a muscovita, a leucita e a silvinita conttenham entre 10 e 20% de K_2O e sejam abundantes na crosta, não constituem importantes fontes de potássio, pois não são solúveis em água e suas estruturas não são rompidas com facilidade por meios artificiais.

O Brasil possui poucas jazidas de minério de potássio e somente uma é explorada comercialmente, a silvinita. As reservas de sais de potássio oficialmente aprovadas no Brasil são da ordem de 14,5 bilhões de toneladas (silvinita e carnalita) e estas reservas estão localizadas nos estados de Sergipe e Amazonas (Bacia Sedimentar do Sergipe e Alagoas e Bacia Sedimentar do Amazonas). Dados de 2003 indicam que foram produzidas no país cerca de 390 mil toneladas de K_2O , correspondendo a apenas 10% da demanda nacional. Porém, o tratamento térmico ou químico necessário à solubilização dessas rochas torna a exploração economicamente inviável, devido ao elevado custo energético de produção e à baixa competitividade com o cloreto de potássio importado. Por isso, alternativas para a produção de potássio a partir de rochas são temas de vários estudos atuais, sendo o estudo da solubilização dessas rochas por ação de microrganismos o mais promissor, pois busca aumentar o potencial de liberação de potássio (EMBRAPA, 2009 e NASCIMENTO & LAPIDO-POUREIRO, 2004).

O fósforo é um nutriente essencial às plantas, mas encontra-se em baixa disponibilidade em solos tropicais. Assim, são necessárias altas doses de

adubos fosfatados, para que as culturas obtenham produtividade, sendo comum o uso de fertilizantes de baixa solubilidade, para reduzir o custo de implantação de lavouras perenes. Esses solos, frequentemente, apresentam alta capacidade de fixação desse nutriente, em virtude da abundância de oxidrilos de ferro e alumínio, que formam fosfatos estáveis (SOUCHIE et al., 2006).

Diversos microrganismos do solo solubilizam diferentes formas de fosfatos inorgânicos. As espécies dos gêneros *Pseudomonas*, *Bacillus* e *Rhizobium* estão entre as bactérias mais eficientes na solubilização de fósforo, enquanto que entre as populações fúngicas, destacam-se os gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*. Entre as bactérias fixadoras de nitrogênio as mais utilizadas são a *Azotobacter chroococcum* e *Azospirillum lipoferum* (RODRIGUEZ & FRAGA, 1999 e KAUSHIK et.al, 2008).

O aumento espetacular de produção nas últimas décadas deve-se, em grande parte, ao uso difundido e intensivo desses fertilizantes químicos sintéticos. Mundialmente, o uso de fertilizantes aumentou dez vezes entre 1950 e 1992 (GLIESSMAN, 2001). No Brasil, segundo documento denominado “Indicadores do Desenvolvimento Sustentável” emitido pelo IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), houve um grande aumento no consumo de fertilizantes minerais (NPK) entre os anos de 1992 e 2008 (conforme apresentado na Figura 01). Entre os fertilizantes, o consumo de potássio apresentou o maior crescimento relativo entre 1992-2008, sendo que o consumo de todos os nutrientes cresceu cerca de duas vezes no período (IBGE, 2010).

Figura 1 - Quantidade de fertilizantes comercializados por hectare plantado entre 1992 e 2008 (adaptado de IBGE, 2010).

Apesar do grande aumento de produtividade devido ao uso intensivo de fertilizantes, existem muitas críticas ambientais associadas a uso excessivo desses nutrientes no solo. O nitrogênio no meio agrícola pode causar eutrofização de mananciais, sejam superficiais ou subterrâneos, devido a sua grande mobilidade na forma de nitrato, provocando principalmente distúrbios orgânicos em animais e, além disso, os óxidos de nitrogênio, oriundos das reações químicas dos fertilizantes nitrogenados no solo, podem alcançar as camadas mais altas da atmosfera, contribuindo para a destruição da camada de ozônio. O fósforo é transportado para os cursos d'água e reservatórios principalmente por meio do escoamento superficial e embora não apresente risco direto para a saúde humana e as concentrações encontradas nos corpos d'água sejam muito inferiores às do nitrato, o fósforo apresenta um papel essencial na eutrofização de rios e lagos, uma vez que o acréscimo desse nutriente favorece a proliferação de algas e o acúmulo de matéria orgânica, com consequências diretas para outros parâmetros de qualidade de água, tais como aumento da DBO e diminuição do oxigênio. Os fertilizantes potássicos

não apresentam impactos significativos ao meio ambiente, porém em áreas tropicais, sobretudo em áreas de cultivo intensivo de cana-de-açúcar, tem-se usado a vinhaça como fonte de potássio e estudos demonstraram que o uso da vinhaça pode contribuir com cloretos, carbono orgânico, amônia e nitrogênio orgânico que oferecem riscos para a qualidade da água subterrânea (GOMES *et al.*, 2008; IBGE, 2010; LUCHIARI *et al.*, 1997 e CAMARGO *et al.*, 1987).

Além dos problemas ambientais aqui citados, o uso excessivo de fertilizantes minerais se torna insustentável também devido ao alto custo associado à produção destes, principalmente o fósforo e o potássio que são obtidos de fontes minerais, como as rochas que dão origem aos solos. O tratamento térmico ou químico necessário à solubilização dessas rochas torna a exploração economicamente inviável, devido ao elevado custo energético de produção (EMBRAPA, 2009 e NASCIMENTO & LAPIDO-POUREIRO, 2004).

Considerando os fatores descritos, pode-se dizer que existe uma necessidade na redução do uso de fertilizantes minerais, aumentando assim a demanda da MO como fertilizante e corretivo de nutrientes do solo (LANDGRAF, MESSIAS & REZENDE, 2005). A matéria orgânica desempenha um papel crucial ao estabilizar os nutrientes, por meio de mecanismos biológicos, de modo a reduzir as perdas e melhorar a sua eficiência na produção das culturas.

2.3 BIOFERTILIZANTES

Devido ao alto custo de produção e a contaminação ambiental, relacionados ao uso indiscriminado de fertilizantes sintéticos, é crescente a

busca por produtos alternativos, como biofertilizantes naturais (DIAS *et al.*, 2002).

Os biofertilizantes possuem compostos bioativos, resultantes da biodigestão de compostos orgânicos de origem animal e vegetal. Em seu conteúdo são encontradas células vivas ou latentes de microrganismos de metabolismo aeróbio, anaeróbio e fermentativo (bactéria, leveduras, algas e fungos filamentosos) e também metabólitos e quelatos organominerais em solução aquosa. Os metabólitos são compostos de proteínas, enzimas, antibióticos, vitaminas, toxinas, fenóis, ésteres e ácidos, inclusive de ação fitohormonal produzidos e liberados pelos microrganismos (MEDEIROS, WANDERLEY & WANDERLEY, 2003).

Características como, alta atividade microbiana e capacidade de proteção à plantas contra o ataque de agentes externos (pragas e doenças), fazem com que os biofertilizantes se destaquem de outros fertilizantes. Além disso, esses compostos quando aplicados, também atuam nutricionalmente sobre o metabolismo vegetal e na ciclagem de nutrientes no solo. São de baixo custo e podem ser fabricados na fazenda pelo produtor (MEDEIROS *et al.*, 2008).

Quando aplicados na agricultura, os biofertilizantes apresentam efeitos fungistático e bacteriostático, diminuindo assim a predisposição para ocorrência de doenças e pragas na agricultura. Esses efeitos se dão principalmente pela presença da bactéria, *Bacillus subtilis* (originária do rúmen de bovinos), que

sintetiza substâncias antibióticas, aliado a diversos nutrientes, vitaminas e aminoácidos (GONÇALVEZ, 2004).

2.4 ESTERCO COMO BIOFERTILIZANTE

Com o crescente aumento da população mundial e sua urbanização, criou-se a necessidade de produção e comercialização de grandes volumes de alimentos para abastecê-la. Com mais pessoas nas cidades, os criadouros de animais se ampliam continuamente para produzir mais carnes com menores preços aumentando a escala dos empreendimentos, com grande quantidade de animais por unidade de área de confinamento (BLEY JUNIOR *et al.*, 2009). Segundo dados do Censo Agropecuário de 2006, realizado pelo IBGE, o crescimento do rebanho bovino nacional ocorreu simultaneamente com a diminuição da área de pastagem, indicando um aumento na produtividade e o aumento da taxa de lotação que em 1995 era de 0,86 animais/ha e em 2006 era de 1,08 animais/ha (IBGE, 2006).

Essa grande quantidade de animais em confinamento produz vazões extraordinárias de efluentes resultantes da fisiologia animal, que possuem alta carga orgânica, além de nutrientes e minerais como nitrogênio e fósforo (BLEY JUNIOR *et al.*, 2009). O tratamento incorreto destes resíduos resulta em riscos ambientais, como poluição do solo, da água e do ar. Dessa forma, vários processos visam transformar resíduos em insumos orgânicos. Estes insumos orgânicos não só atuam como um suplemento aos fertilizantes químicos, reduzindo a necessidade de adubos inorgânicos, mas podem também melhorar

a qualidade da matéria orgânica e as propriedades físico-químicas do solo (LOPES & GUILHERME, 2000).

Sabe-se que há mais de dois mil anos é conhecida a técnica para o emprego de esterco de animais como fertilizantes. Há registros bíblicos da utilização de esterco como corretivos de solo, de Homero (900-700 a.C.) e Xenofonte (434-355 a. C) na Grécia antiga. No Brasil, a utilização de esterco como fertilizantes foi introduzida entre 1888 e 1893, por W. Dafert, primeiro diretor do Instituto Agrônomo de Campinas, que denominou os esterco de “estrume nacionais”, pois todos os fertilizantes usados na época eram importados (KIEHL, 1985 e REZENDE, 1999).

A prática de utilização de esterco como fertilizantes foi deixada de lado com o advento dos adubos químicos e atualmente, com as preocupações geradas a partir da degradação ambiental, renovou-se o interesse pelo uso de esterco na agricultura chamada “sustentável”. Entre os benefícios no uso de esterco animais destacam-se, as melhorias nas propriedades físicas do solo e no fornecimento de nutrientes; aumento no teor de matéria orgânica, melhoria na infiltração da água e a capacidade de troca de cátions (CARNEIRO SOUTO *et al.*, 2005).

A composição dos esterco é variável, sendo influenciada por vários fatores como a espécie animal, a raça, a idade e a alimentação. A Tabela 1 apresenta a composição média dos diferentes tipos de esterco animais calculados na base de matéria seca (KIEHL, 1985).

Tabela 1- Composição média dos esterco na base seca (KIEHL, 1985)

COMPONENTES	EQUINOS	BOVINOS	OVINOS	SUÍNOS
MATÉRIA ORGÂNICA (%)	46,00	57,10	65,22	53,10
NITROGÊNIO (%)	1,44	1,67	1,44	1,86
FÓSFORO (P₂O₅)	0,53	0,86	1,04	0,72
POTÁSSIO (K₂O)	1,75	1,37	2,07	0,45
C/N	18/1	32/1	32/1	16/1

A adição de matéria orgânica no solo influencia o crescimento vegetal através de seus efeitos sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Melhora a estrutura do solo, reduz sua compactabilidade, melhorando sua aeração, interage com metais, óxidos e hidróxidos metálicos e forma complexos orgânico-metálicos atuando como depósito de N, P e S (SCHINITZER, 1991 e CARNEIRO SOUTO, 2005). Do ponto de vista biológico os esterco animais são ricos em microrganismos provenientes do aparelho digestivo dos animais. No solo, a adição de esterco funciona como um ótimo meio de cultura para os microrganismos, disponibilizando carbono como fonte de energia para as bactérias e aumentando assim a quantidade destas quando adicionado como fertilizante (KIEHL, 1985). O crescimento das bactérias fixadoras de nitrogênio proporciona o aumento do crescimento vegetal, do sistema radicular, do rendimento, da absorção de nutrientes, da síntese de clorofila e da germinação das sementes (PRAKASH e MACGREGOR, 1983).

2.5 COMPOSTAGEM

A aplicação de esterco fresco diretamente no solo pode apresentar problemas como odor, moscas e lixiviação de nutrientes solúveis que ainda não estão fortemente ligados a MO. Dessa forma busca-se a estabilização do esterco, utilizando o método da compostagem (GLIESSMAN, 2001).

A compostagem é uma das técnicas mais antigas empregadas no tratamento e reciclagem dos dejetos gerados na produção animal. O baixo custo para seu desenvolvimento, a reciclagem dos elementos com interesse agrônômico, a redução do volume inicial de resíduos, a degradação de substâncias tóxicas e/ou patógenas e a produção de energia de forma mais disponível, podem ser destacadas como principais vantagens para utilização desta técnica (ORRICO JUNIOR, 2007).

Durante a compostagem ocorre um processo de decomposição aeróbia, em que há desprendimento de gás carbônico, água – na forma de vapor – e energia por causa da ação dos microrganismos. Parte da energia é usada pelos microrganismos para crescimento e movimento, e a restante é liberada como calor, que se procura conservar na pilha de compostagem. Como resultado, a pilha atinge uma temperatura elevada, resfria e atinge o estágio de maturação (transformando-os em um material mais estável denominado composto que pode ser utilizado como adubo orgânico na recuperação de solos degradados, diminuindo a necessidade de fertilizantes minerais). Esta técnica foi idealizada para se obter mais rapidamente e em melhores condições a desejada estabilização da MO, que na natureza ocorre

em tempo indeterminado, dependendo das condições em que se encontra (KIEHL, 1985).

Segundo Kiehl (1985) com a variação da temperatura durante as fases da compostagem há uma sucessão de predominâncias entre as espécies de organismos envolvidos no processo. Inicialmente, na fase mesófila, predominam bactérias e fungos mesófilos produtores de ácidos; com a elevação da temperatura, aproximando-se da fase termófila, a população predominante será de actinomicetes, bactérias e fungos termófilos. Passada a fase termófila, o composto vai perdendo calor e retomando a fase mesófila, onde os fungos e bactérias mesófilas reaparecem. Finalmente, com a fase criófila, em que a temperatura diminui, podem ser encontrados protozoários, nematoides, formigas, miriápodes, vermes e insetos. Além da temperatura e dos microrganismos, o processo é afetado por fatores como umidade, granulometria da MO, aeração e disposição da pilha.

2.6 COMPOSTAGEM LÍQUIDA CONTÍNUA (CLC)

Durante a Compostagem Líquida Contínua (CLC) ocorre um processo de fermentação complexa onde os microrganismos existentes passam por quatro fases distintas de crescimento celular :

1) Latência: período de adaptação dos microrganismos, após o qual as células dão início à fermentação;

2) Crescimento Exponencial: Fase em que ocorre elevado processo de divisão celular, com a produção de biomassa e liberação de metabólitos

primários, como carboidratos, aminoácidos, lipídeos, nucleotídeos, vitaminas, proteínas e enzimas;

3) Fase Estacionária: As células param de se dividir e as colônias após se juntarem, iniciam um processo de diferenciação celular produzindo metabólitos secundários como forma de defesa (antibióticos, toxinas, fenóis, ácidos orgânicos e outras proteínas de cadeia longa de alto interesse biotecnológico);

4) Morte Celular: Esgotadas todas as reservas de energia, as células começam a morrer em uma velocidade exponencial.

A Figura 6 mostra esquematicamente as etapas descritas acima para o processo de fermentação na CLC.

Figura 2 Simulação da cinética de crescimento celular e produção de metabólitos ao longo da fermentação aeróbia do biofertilizante no processo de CLC (Adaptado de: MEDEIROS, WANDERLEY & WANDERLEY, 2003).

Cada microrganismo participante degrada alimento para outro em uma relação de interdependência mútua e harmônica. Dessa forma o processo de

fermentação acaba sendo contínuo, desde que seja alimentado com o meio nutritivo, o que fundamenta o processo de CLC descrito por D'Andrea & Medeiros (2002).

2.7 VERMICOMPOSTAGEM

A vermicompostagem é o processo de estabilização da MO realizado pela ação de minhocas junto com a microflora que vive em seu trato digestivo (LANDGRAF, MESSIAS & REZENDE, 2005). Esse processo foi desenvolvido nas décadas de 40 e 50, com pesquisas realizadas por programas de manejo de minhocas na estação experimental em Rothamstead, Inglaterra, e só a partir de 1970 é que se intensificaram os estudos sobre o potencial das minhocas para conversão de resíduos orgânicos em uma forma mais estabilizada de matéria orgânica (AQUINO *et al.*, 1992 e EDWARDS, 1995).

As ações das minhocas se dão por processos mecânicos, como o revolvimento, aeração e trituração da matéria que passa pelo seu trato digestivo, e por processos bioquímicos que se caracterizam pela ação dos microrganismos existentes no trato digestivo das minhocas, de onde os resíduos saem ricos em nutrientes e mais assimiláveis às plantas (MOTTER *et al.*, 1987).

A produção de vermicomposto é geralmente feita em canteiros construídos de tijolos e onde são adicionados o substrato orgânico e as minhocas (*Eisenia foetida*, também chamada de minhoca vermelha da Califórnia), na proporção de um quilograma de minhocas por metro quadrado

de substrato. Em condições favoráveis, em um período de 40 a 60 dias as minhocas transformam 90% do esterco em vermicomposto (CASTRO, 2003).

Segundo OLIVEIRA (2001), resíduos provenientes de meio aeróbio têm sua taxa de decomposição aumentada de duas a cinco vezes por ação das minhocas do tipo *Eisenia foetida* e este incremento está relacionado aos seguintes fatores:

- 1) A ingestão das minhocas provoca um aumento na superfície de ataque das partículas de matéria orgânica finamente moída e elimina colônias de bactérias remanescentes estimulando desenvolvimento de novas e vigorosas colônias;
- 2) O nitrogênio excretado pelas minhocas enriquece o solo melhorando as condições de decomposição;
- 3) Devido às escavações executadas pelas minhocas, o oxigênio penetra com mais facilidade, ativando os mecanismos de aeração e a troca de calor e de gases saturados;
- 4) As atividades das minhocas favorecem a liberação de nutrientes minerais;
- 5) O processo contínuo de alimentação das minhocas aumenta a interação entre a microflora (bactérias, fungos, actinomicetos, etc.), melhorando o fluxo e a troca de nutrientes.

A qualidade do vermicomposto como adubo orgânico depende das suas propriedades químicas, que variam em função de vários fatores, principalmente do tipo de material vermicompostado. Geralmente são ricos em nutrientes, principalmente em nitrato, cálcio, fósforo, magnésio e potássio,

apresentam alta capacidade de troca de cátions e elevado teor de matéria orgânica, representando assim um material de grande valor como fertilizante ou corretivo de solos, sendo interessante para uso agrícola (LANDGRAF; MESSIAS & REZENDE, 2005).

2.7 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Após passar pelo processo de decomposição, a matéria orgânica do solo pode ser classificada teoricamente, em dois grandes compartimentos:

O primeiro é composto pela fração não humificada, representada pelos restos vegetais e animais pouco decompostos e pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas);

O segundo compartimento é formado pelas substâncias humificadas, que são produtos da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente através de reações de condensação, demetilação e oxidação) até macromoléculas resistentes a degradação biológica (SANTOS & CAMARGO, 1999 e CANELLAS *et al.*, 2001).

Waksman, entre 1926 e 1933, definiu húmus como um agregado amorfo de substâncias complexas, de coloração variando do marrom claro ao preto, que se originam a partir da decomposição de resíduos de plantas e animais, pela ação de microrganismos sob condições aeróbias e anaeróbias, tanto no solo como em materiais compostados, turfas, e pântanos. Ele concluiu

que as substâncias de fácil decomposição (celulose, carboidratos e outros) têm um papel insignificante na formação do húmus (REZENDE, 1999).

As SH são de alta importância ambiental. Esta importância pode ser atribuída a algumas características dessas moléculas como: a coloração tipicamente escura, que aumenta a retenção de calor pelo solo estimulando a germinação de sementes e o desenvolvimento de raízes; a sua alta hidrofobicidade, que é responsável pelas ligações de hidrogênio com a água e, portanto dão a esta molécula a capacidade de reter grande quantidade de água, até 20 vezes sua massa, protegendo, dessa forma, o solo contra erosões (MESSIAS, 2004). A decomposição da MO produz NH_4^+ , NO_3^- , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , que são nutrientes essenciais para as plantas (LANDGRAF; MESSIAS & REZENDE, 2005).

As SH podem ser caracterizadas por formarem uma mistura complexa de moléculas com alto peso molecular. Elas podem apresentar estruturas variadas devido à grande quantidade de materiais de origem e o grande número de caminhos reacionais possíveis para a sua formação. Apesar de sua grande variedade, normalmente as SH apresentam grupos funcionais comuns, principalmente fenólicos e carboxílicos (TOSCANO, 1999 e REZENDE, 1999). Embora tenham caráter essencialmente orgânico, as SH apresentam vários elementos inorgânicos que são parte integrante do sistema: P, S, Ca, Mg, K, Al entre outros (LANDGRAF; MESSIAS & REZENDE, 2005).

A presença de grupos funcionais distintos, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, faz com que as SH assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes complexantes vários íons metálicos, além de adsorverem diversos poluentes orgânicos, como pesticidas, diminuindo as

concentrações destes no ambiente (ROCHA & ROSA, 2003 e MESSIAS, 2004).

De acordo com Choudhry (1982), as SH podem ser separadas de acordo com a sua solubilidade, da seguinte forma:

- **Huminas:** Possuem massa molecular > 100.000 Da e são insolúveis em água em qualquer meio.

- **Ácidos Húmicos (AH):** Possuem massa molecular entre 5.000 e 100.000 Da, são solúveis em soluções alcalinas diluídas e precipitam em soluções aquosas ácidas de $\text{pH} < 2,0$.

- **Ácidos Fúlvicos (AF):** Possuem massa molecular entre 300 e 2.000 Da, são solúveis em soluções alcalinas e soluções ácidas.

Existe grande dificuldade de se definir uma estrutura precisa para as SH, pois elas variam em composição, dependendo de sua origem, método de extração e outros parâmetros (REZENDE, 1999). Aceita-se que as SH sejam formadas por moléculas pequenas e heterogêneas originadas da degradação e decomposição de materiais biológicos, que se auto organizam em conformações macromoleculares, que possuem como principal característica a predominância de estabilidade através de ligações fracas como van der Waals e ligações de hidrogênio, ao invés de ligações covalentes (PICCOLO, 2001).

Na Figura 2 é apresentado um modelo de estrutura para AH, sugerida por Schulten e Schinitzer. Este modelo foi desenvolvido a partir de técnicas analíticas, tais como pirólise, espectroscopia, degradação oxidativa e

microscopia eletrônica, sugerindo assim uma estrutura esquemática e macromolecular para os AH (REZENDE, 1999).

Figura 3 - Modelo de estrutura de AH proposta por Schulten e Schinitzer (1993) (Rezende, 1999).

Neste modelo são encontrados diferentes grupos funcionais como carboxílicos, fenólicos, ésteres, nitrilas entre outros e a massa molecular dessa estrutura fica em torno de 5500 Da (Fialho, 2008).

Segundo Rezende (1999), a reatividade química das SH é devida principalmente a quatro características estruturais:

- 1) Polifuncionalidade:** presença de vários grupos funcionais, com reatividades diferentes, representativos de uma mistura heterogênea de polímeros que interagem entre si;
- 2) Carga macromolecular:** o caráter aniônico do arranjo molecular cujos efeitos refletem na reatividade dos grupos funcionais e na conformação molecular;

3) Hidrofilicidade: Esta propriedade reflete-se na tendência que têm as SH de formarem ligações de hidrogênio com as moléculas de água do meio, solvatando os grupos funcionais como COOH e OH;

4) Labilidade Estrutural: Devido á capacidade de associações intermoleculares e de mudanças conformacionais em resposta a mudanças de pH, condições redox, concentração iônica e ligações químicas.

Essas propriedades das SH se assemelham às propriedades de outras macromoléculas, como proteína e polissacarídeos, com a diferença que as SH representam uma mistura heterogênea de moléculas interagindo entre si e não uma única molécula com estrutura definida.

2.8 CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Como definido no item anterior, as SH se constituem de uma mistura heterogênea de moléculas orgânicas formando uma macromolécula com estruturas variando de acordo com o tipo de material originário. Devido a essa grande variedade de estruturas, torna-se de grande importância a caracterização das SH extraídas de diferentes substratos. Neste trabalho foram utilizadas técnicas de espectroscopia que utilizam o princípio da **absorção molecular (espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de fotoacústica e espectroscopia de infravermelho)**, para a caracterização das moléculas de AH extraídas dos produtos obtidos através da compostagem e vermicompostagem de esterco bovino, que serão melhores detalhadas a seguir.

A absorção da radiação por uma espécie molecular M, com energia inicial E^0 , envolve duas etapas. Na primeira ocorre a excitação eletrônica pelo acréscimo de um fóton, resultando na molécula excitada M^* que possui energia igual a $E^0 + h\nu$, onde ν é frequência de absorção do fóton. Essa molécula M^* possui um tempo de vida muito curto (10^{-8} a 10^{-9} s), sendo sua existência terminada por um dos processos de relaxação que envolve a perda da energia absorvida. O tipo mais comum de relaxação da molécula M^* resulta em $M + \text{calor}$. Todos os compostos orgânicos são capazes de absorver radiação eletromagnética porque todos possuem elétrons de valência que podem ser excitados a níveis de energia mais altos (SKOOG *et al.*, 2003).

2.8.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VÍSEL (UV-Vis)

A espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vis) é baseada na absorção pelas moléculas da radiação visível e ultravioleta de maior comprimento de onda e está restrita a um número limitado de grupos funcionais (chamados cromóforos) que contém elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas. As aplicações da espectroscopia de UV-Vis em compostos orgânicos se devem às transições de elétrons n ou π para o estado excitado π^* , porque as energias necessárias para esses processos situam-se em uma região espectral experimentalmente conveniente (200 a 700 nm). Ambas as transições requerem a presença de um grupo funcional insaturado para fornecer os orbitais π . Precisamente é a estes centros de absorção insaturados que o termo cromóforo se aplica (SKOOG *et al.*, 2003). A absorbância de uma molécula na espectroscopia de UV-Vis obedece a Lei de

Beer. Dessa forma, esta é proporcional à concentração da espécie absorvente. A lei de Beer se aplica à maioria das substâncias quando a radiação é monocromática e as soluções a serem estudadas são suficientemente diluídas (HARRIS, 2001).

A Figura 3 apresenta os principais grupos cromóforos presentes nas SH que segundo Stevenson (1994), são responsáveis pela coloração escura dessas substâncias.

Figura 4 - Grupos cromóforos encontrados nas SH (Stevenson, 1994).

A Espectroscopia de UV-Vis é comumente usada na caracterização de Ácidos Húmicos, e a partir do espectro obtido pode-se determinar a razão E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias a 465 e 665 nm). Esse parâmetro indica o grau de aromaticidade do composto, desde que a comparação seja feita em amostras similares (MESSIAS, 2004).

2.8.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA

O efeito Fotoacústico foi descoberto por Alexander Graham Bell em 1880. Em 1881 em sua publicação ele descreve que se um material sólido for colocado em tubo de vidro fechado e iluminado por um feixe de luz, emitirá um sinal auditivo possível de ser detectado por um microfone. Ele notou também que esse sinal era produzido por substâncias escuras ou de cores absorventes (ROSENCWAIG, 1976).

A espectroscopia de fotoacústica (em geral conhecida pela sigla PAS: **P**hoto**A**coustic **S**pectroscopy) é baseada no efeito fotoacústico que surge quando a luz modulada incide sobre uma amostra dentro de uma câmara fechada e cheia de gás. A luz é absorvida pela amostra que libera a energia na forma de calor resultando, portanto, em um aquecimento que causa um fluxo periódico de calor dela para o gás (difusão térmica), causando uma variação de pressão neste. Essa variação de pressão gera ondas sonoras que são detectadas por um microfone dentro da câmara fotoacústica sendo proporcional aos coeficientes de absorção dos cromóforos que compõem a amostra. A luz espalhada pela amostra não provoca nenhum problema relevante para a fotoacústica, uma vez que apenas a luz absorvida pela amostra é convertida no sinal desejado (MELO et. al, 2009).

A Figura 4 apresenta o esquema que representa a PAS, mostrando o princípio de funcionamento da técnica (a) e os componentes de um espectrofotômetro de fotoacústica (b).

Figura 5 - Esquema do princípio de funcionamento da espectroscopia de Fotoacústica (a) e dos equipamentos que formam um espectrofotômetro de fotoacústica (obtido de <http://www.fis.ufba.br/~ossamu/Pesquisa/Fotoacustica/Fotoacustica.html>. Último acesso em 15/04/2012).

Existem alguns trabalhos de caracterização de AH por espectroscopia de fotoacústica, porém essa técnica ainda não é comumente usada com essa finalidade.

2.8.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A radiação de infravermelho é a parte do espectro eletromagnético localizada entre a região do visível e de microondas com número de onda entre $14290 - 200 \text{ cm}^{-1}$. A região de maior interesse para a espectroscopia é a compreendida entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN, 1994).

As radiações infravermelhas não são suficientemente energéticas para induzirem transições eletrônicas, mas elas podem modificar o movimento vibracional ou rotacional de uma molécula. Quando uma molécula absorve um

fóton infravermelho, a vibração ou deformação assimétrica é estimulada: as oscilações dos átomos aumentam de amplitude, e a energia da molécula aumenta (HARRIS, 2001). Dois tipos fundamentais de vibrações moleculares podem ser distinguidos: O estiramento, onde os átomos vibram no mesmo eixo, variando a distância entre eles e a deformação, onde a posição dos átomos em vibração muda em relação ao eixo de ligação (STEVENSON, 1994).

A Figura 5 apresenta os principais tipos de vibrações moleculares que ocorrem com a absorção da radiação infravermelha.

Figura 6 - Principais tipos de vibrações moleculares (Stuart, 1996).

A espectroscopia no infravermelho permite obter informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural dos grupos funcionais (principalmente funções oxigenadas) presentes nas substâncias e compostos orgânicos ou metais presentes nas substâncias húmicas, avaliar os efeitos provocados por modificação química, tais como metilação e acetilação, estabelecer a presença ou a ausência de impurezas inorgânicas (metais, argilo-minerais) e analisar interações entre as substâncias e compostos

orgânicos ou metais. Os espectros das substâncias húmicas são classificados em três tipos.

Os espectros tipo I são caracterizados por bandas de absorção fortes e evidentes em 3400, 2900, 1720, 1600 e 1200 cm^{-1} , a absorção em 1600 cm^{-1} possui intensidade semelhante à absorção em 1200 cm^{-1} ; os espectros do tipo III apresentam as mesmas absorções características das do tipo I, com a diferença de uma absorção em 2900 cm^{-1} mais intensa e com aparecimento de uma absorção forte em 1540 cm^{-1} ; os espectros do tipo II são característicos de moléculas húmicas de menor massa molecular (ácidos fúlvicos) e apresentam, além dessas absorções, uma absorção muito intensa em 1720 cm^{-1} (STEVENSON, 1994).

Segundo Fialho (2008), é relativamente comum o uso dessa técnica na caracterização de SH, sendo observadas mudanças nas estruturas alifáticas, aromáticas e de polissacarídeos.

Pela relação entre absorvâncias de determinadas bandas pode se obter índices que podem caracterizar os compostos analisados. Assim, pela relação entre as absorvâncias em 2927 e em 1050 cm^{-1} (relação entre grupos apolares e polares) fornece o índice de hidrofobicidade (quanto maior o índice, maior a resistência à degradação microbiana). A relação entre as absorvâncias em 1660 e em 2929 cm^{-1} corresponde ao índice de aromaticidade (MESSIAS, 2004).

3.0 OBJETIVOS

- Obter, com o uso de métodos de compostagem sólida com esterco bovino, fertilizantes enriquecidos nas taxas de macro e micro nutrientes;
- Propor uma metodologia de compostagem sólida utilizando um “Preparado Biodinâmico” e compará-la com o método tradicional da vermicompostagem;
- Caracterizar por análises físico-químicas os fertilizantes obtidos;
- Caracterizar por métodos espectroscópicos os Ácidos Húmicos extraídos dos fertilizantes.

4.0 METODOLOGIA

4.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada para a realização dos processos de compostagem neste trabalho foi o esterco bovino, coletado no curral da Fazenda Santo Antônio da Invernada localizada na cidade de São Carlos. A coleta foi feita em 17/04/2009. Os experimentos foram realizados na área externa do Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP).

Inicialmente o esterco foi lavado para a retirada da urina, reduzindo assim, a produção de gás amônia, tóxico para as minhocas utilizadas na vermicompostagem. O esterco foi então revolvido com a ajuda de uma enxada para que ficasse o mais homogêneo possível. Separou-se então uma alíquota de aproximadamente 2 kg de esterco para caracterização.

4.2 VERMICOMPOSTAGEM

Para a produção do vermicomposto foram utilizadas duas caixas de madeira com capacidade de 0,20 m³ que foram preenchidas com o esterco. Nestas caixas foram adicionadas minhocas da espécie *Eisenia Foetida* (minhoca californiana) na proporção de mil minhocas por metro cúbico de esterco (AQUINO *et al.*, 1992). O processo de humificação do esterco pela ação das minhocas ocorreu durante 60 dias. As caixas foram colocadas em um lugar coberto, para a proteção contra chuva, porém permaneceram abertas

durante todo o processo de vermicompostagem, já que este é um processo aeróbio.

Terminados os 60 dias, foram retirados aproximadamente 2 kg de vermicomposto de cada caixa e estas amostras foram misturados para obtenção de uma única amostra homogênea para ser caracterizada.

4.3 COMPOSTAGEM COM “PREPARADO BIODINÂMICO”

4.3.1 OBTENÇÃO DO PREPARADO BIODINÂMICO

O preparado biodinâmico foi produzido utilizando o produto comercial chamado “**Microgeo®**”, definido como um meio de cultura (probiótico) que alimenta os microrganismos do rumem bovino, produzindo um poderoso biofertilizante. O “**Microgeo®**” é um produto com registro no Ministério da Agricultura e certificado pelo IBD, preparado a base de diversas fontes orgânicas e inorgânicas, sendo enriquecido com rochas moídas que contêm cerca de 50% de silicatos de magnésio, cálcio, ferro e outros oligoelementos, fundamentais para a estimulação do metabolismo primário e secundário das plantas.

Obteve-se o “Preparado Biodinâmico” através do processo de Compostagem Líquida Contínua (CLC), com a mistura de água, esterco bovino fresco, como inoculante e do **Microgeo®**. A mistura foi feita em tanque de 0,25 m³ na proporção de 20% de esterco, 5% de **Microgeo®** e 75% de água. Essa dosagem é descrita no manual de utilização do produto que foi desenvolvido e

testado pelos pesquisadores do Laboratório de Patologia e Controle Microbiano da ESALQ (obtido de: www.microgeo.com.br, último acesso em 15/04/2012).

A compostagem líquida com o **Microgeo®** foi feita durante 15 dias. Período em que, segundo os fabricantes, já houve a proliferação dos microrganismos e conseqüentemente a liberação de todos os metabólitos.

Segundo análise realizada no Laboratório de Patologia e Controle Microbiano de Insetos do Departamento de Entomologia Fitopatologia e Zoologia Agrícola da ESALQ/USP, o biofertilizante produzido a partir da CLC com **Microgeo®** é composta por microrganismos heterotróficos ruminais, com a seguinte concentração:

- $3,5 \times 10^6$ a 1×10^8 UFC de bactérias/mL - até 100 milhões de UFC/mL, 89% de bactérias;

- $0,5 \times 10^7$ a $1,25 \times 10^7$ UFC de fungos/mL – até 12, 5 milhões UFC/mL, 11% de fungos (obtido de: www.microgeo.com.br, último acesso em 15/04/2012).

4.3.2 COMPOSTAGEM SÓLIDA

Para a compostagem foram utilizados dois tanques com capacidade de $0,25 \text{ m}^3$ os quais foram preenchidos até a metade com esterco bovino, deixando espaço para o revolvimento da pilha durante o desenvolvimento do processo. Com a intenção de se obter um composto enriquecido em nutrientes, foi adicionado ao esterco o preparado biodinâmico (concentrado de microrganismos), obtido através do processo de compostagem líquida contínua

(CLC). A mistura foi feita utilizando-se o biofertilizante líquido em uma proporção de 5 L por m³ de esterco sólido, portanto para 0,25 m³ foram colocados 1,25 L do biofertilizante líquido.

A compostagem ocorreu durante 60 dias. Durante o processo as caixas foram mantidas abertas para entrada de ar e com a ajuda de uma enxada o esterco foi revolvido, uma vez por semana, para uma melhor aeração do composto.

Terminados os 60 dias, foram retirados aproximadamente 2 kg de composto de cada caixa e estas amostras foram misturados para obtenção de uma única amostra homogênea para ser caracterizada.

4.3.3 MONITORAMENTO DURANTE OS PROCESSOS

Durante os processos de vermicompostagem e compostagem foram monitoradas a temperatura e a umidade. A temperatura foi medida diariamente, em três pontos diferentes das caixas, com o auxílio de um termômetro de vidro comum e a umidade foi determinada quinzenalmente utilizando o seguinte procedimento:

Pesaram-se 10,00 g das amostras em um cadinho de porcelana tarado. As amostras permaneceram em estufa durante 12 horas, a 105 - 110°C. Após o aquecimento as amostras foram resfriadas em dessecador, até temperatura ambiente, em seguida pesadas. O cálculo das umidades seguiu a equação 01 (CLAESSEM, 1997 e KIEHL, 1985).

$$\%U_{(100-110^{\circ}\text{C})} = 100 (p - p_1)/p \quad (01)$$

Onde,

P = massa (em g) de amostra ao natural

P1= massa (em g) da amostra seca a 100-110°C

Através desse acompanhamento foi possível determinar a necessidade ou não de umedecimento das caixas durante o revolvimento.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Partes das amostras de esterco fresco, de vermicomposto e de biocomposto foram secas a temperatura ambiente, peneiradas e trituradas para a obtenção de um pó fino utilizado nas seguintes caracterizações físico-químicas.

4.4.1 DETERMINAÇÃO DE pH

Para a determinação do pH, 10g de amostra foram suspensas em uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, com agitação ocasional por 30 min, tendo então, o pH medido (CLAESSEM, 1997).

4.4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA

O teor de matéria orgânica foi determinado por calcinação em mufla à temperatura de 550 °C, por 4 horas. Queima-se o material orgânico, restando o inorgânico e por diferença determina-se o teor de matéria orgânica nas amostras. A determinação obedece a equação 02 (KIEHL, 1985):

$$\%MO = \left(p_s - \frac{p_m}{p_s} \right) \times 100 \quad (02)$$

Onde:

%MO = matéria orgânica em percentagem

P_m = massa (em g) após ser submetida à combustão

P_s = massa (em g) total ou inicial.

4.4.3 DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT

O carbono total é determinado pela oxidação do carbono orgânico e inorgânico da amostra a CO₂, devido ao aumento de temperatura à 900°C. A determinação do carbono inorgânico é realizada quando se acidifica, com ácido fosfórico, e aquece-se a amostra a 200°C, o que leva a liberação de CO₂ proveniente do carbono inorgânico. Por diferença do carbono total e inorgânico calcula-se o valor do carbono orgânico total das amostras.

Para a realização das análises, pesou-se 100 mg de amostra, seca e triturada, a qual foi levada a um aparelho carbono total, modelo TOC-V_{CPH}, acoplado ao módulo de amostras sólidas, SSM-5000A, marca SHIMADZU (com detector de combustão), para a determinação do carbono total e inorgânico, e por diferença obteve-se o carbono orgânico.

A Figura 7 apresenta a curva analítica usada para as determinações de carbono total no biocomposto e no vermicomposto. Essa curva foi construída utilizando um padrão de bifitalato de potássio seco em estufa por 24 horas.

Figura 7 - Curva analítica usada para a determinação de carbono total nas amostras dos produtos obtidos através da compostagem e vermicompostagem.

4.4.4 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA – CTC

Entende-se por CTC a pH 7 a capacidade de troca de cátions ou a capacidade em reter cátions a pH 7 (RAIJ *et al.*, 1996). A acidez (H + Al) liberada pela reação com solução não tamponada de KCl pode ser designada como acidez trocável e é utilizada para determinar o que se denomina de CTC a pH 7, que é definida como a soma dos **cátions metálicos totais trocáveis e da acidez trocável (bases) + (H + Al)**.

4.4.4.1 DETERMINAÇÃO DOS CÁTIOS METÁLICOS TOTAIS TROCÁVEIS

A determinação dos cátions metálicos totais trocáveis baseia-se no deslocamento dos cátions metálicos trocáveis dos componentes da amostra pelo próton do CH_3COOH . Mede-se cuidadosamente a variação de pH ocorrida, determinando-se a quantidade de íons H^+ deslocados. Os cátions trocáveis correspondem à soma dos íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ .

Às amostras foram adicionados 25 mL de CH_3COOH , $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. Após agitação por uma hora determinou-se o pH das suspensões e também o pH da solução de CH_3COOH .

Para os cálculos dos cátions metálicos totais trocáveis das amostras utilizou-se a equação 03 (JACKSON, 1967):

$$\text{Cátions Metálicos Trocáveis (cmol Kg}^{-1}\text{)} = [\text{pH}_1 - \text{pH}_2] \times 22 \quad (03)$$

Onde,

pH_1 = pH da suspensão

pH_2 = pH da solução de ácido acético

22 = constante logarítmica

4.4.4.2 ACIDEZ TROCÁVEL

A acidez (H +Al) liberada é determinada pela reação com solução não tamponada de KCl (CLAESSEM, 1997).

Às amostras contidas em erlenmeyer de 125 mL adicionaram-se 50 mL de KCl 1,0 mol L⁻¹, agitando-se ocasionalmente. Filtrou-se em papel de filtro, adicionando-se duas porções de 10 mL de KCl 1,0 mol L⁻¹. Adicionou-se ao filtrado solução alcoólica de fenolftaleína e titulou-se com NaOH 0,01 mol L⁻¹. A acidez trocável foi determinada pela equação 04:

$$\text{Acidez Trocável}(\text{cmol}_c\text{Kg}^{-1}) = (V \times C \times 100) / m \quad (04)$$

Onde,

V = volume (em mL) de NaOH gastos na titulação;

C = concentração (em mol L⁻¹) do NaOH;

m = massa (em g) da amostra.

4.4.5 RELAÇÃO CTC/C

Foi obtida pela razão numérica entre os valores encontrados para capacidade de troca catiônica (CTC), em mmol_c kg⁻¹, e o carbono orgânico, em porcentagem mássica, ambos referidos à amostra em base seca.

4.4.6. DETERMINAÇÃO DE MACRO E MICRO NUTRIENTES

4.4.6.1 PROCEDIMENTO PARA DIGESTÃO DA AMOSTRA

A 0,50 g de amostra, seca e macerada, adicionam-se 15 mL de H_2SO_4 ; a mistura é então levada ao bloco digestor (Digesdhal, Hach) com temperatura elevada a 300 °C, seguindo um gradiente de temperatura de 50 em 50 °C; após 15-20 minutos adicionam-se, gradativamente, 2 mL ou mais de H_2O_2 , até a obtenção de uma solução incolor. Quando a solução estiver à temperatura ambiente, dilui-se a mesma para um volume de 100 mL com água destilada (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 2005).

4.4.6.2 NITROGÊNIO KJELDAHL TOTAL (NKT)

Embora o termo NKT refira-se a combinação de nitrogênio na forma orgânica e amônia, somente os compostos de nitrogênio orgânico que aparecem como nitrogênio ligado organicamente no estado trinegativo são analisados. Nitrogênio nesta forma é convertido em sais de amônio pela ação de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. A amônia é, então, analisada pelo método 8075 (Método Nessler) do espectrofotômetro, modelo DR/2500, marca Hach (COTTA et al., 2007).

Em uma proveta de 25 mL adicionaram-se 5,0 mL da amostra digerida conforme descrito anteriormente, acrescentando-se uma gota de indicador TKN e gotas de KOH até a solução ficar azul; completou-se o volume com água

destilada até 20 mL, acrescentando-se então, três gotas de estabilizador mineral e três gotas de álcool polivinílico, agitando a proveta a cada acréscimo. Completou-se então o volume de 25 mL com água destilada, adicionou-se 1 mL de reagente de Nessler e agitou-se a proveta novamente. Após dois minutos fez-se a leitura no programa selecionado: 399 nitrogen TKN do espectrofotômetro (KAUSHIK, 2008) em 460nm. Seguiu-se o mesmo procedimento para o branco. O branco foi feito passando pelo mesmo processo de digestão sem a amostra.

A quantidade de NKT, segundo o método Hach obtida pela equação 05:

$$TKN(mg/L) = 75 \times A / B \times D \quad (05)$$

Onde,

A: valor obtido no aparelho ($mg\ L^{-1}$)

B: massa da amostra (g)

D: volume da amostra utilizado para análise (mL)

4.4.6.3 FÓSFORO TOTAL

A determinação de fósforo total foi realizada por espectroscopia de absorção no UV-Vis, de acordo com o método 4500-P (método do ácido vanadomolibdofosfórico - colorimétrico) (EPA, 1996). Este método é baseado na reação entre uma solução diluída de ortofosfato com solução de molibdato

de amônio em condições ácidas, formando ácido molibdítico-fosfórico que, na presença de vanádio, desenvolve uma coloração amarela devido à formação do complexo ácido vanadomolibdofosfórico. Sendo a intensidade da cor proporcional à concentração de fosfato.

Para a realização do ensaio foi utilizado um espectrofotômetro da marca Hach modelo DR2500.

Para a determinação de fósforo total foram transferidos 17,5 mL da amostra digerida para uma proveta de 25 mL, a qual foram adicionados 5 mL da solução de vanadato-molibdato e o volume completado para 25 mL com água purificada. A proveta foi agitada, sendo seu conteúdo transferido para uma cubeta com 1cm de caminho óptico, que foi em seguida introduzida no espectrofotômetro. A concentração de fosfato foi obtida diretamente no *display* do equipamento (EPA, 1996).

Na determinação do fósforo foi utilizado o método 480, e a equação 06:

$$mgP/L = mgP \text{ (em 25mL do } V_{final}) \times 100 / V \text{ (mL da amostra)} \quad (06)$$

4.4.6.4 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS (MICRO NUTRIENTES)

Analizou-se a concentração dos elementos como Zn, Mg, Fe e K presentes nos produtos obtidos na compostagem e na vermicompostagem. O K foi analisado com a mesma metodologia, apesar de ser um macro nutriente. Para tanto utilizou-se 1,00 g de amostra seca e macerada, que foi digerida em bloco digestor, marca Tecnal, modelo TE-008/50, com capacidade para oito

tubos de vidro. Foram adicionados às amostras 20,00 mL de ácido nítrico concentrado (p.a). A temperatura foi elevada à 150°C, seguindo um gradiente de temperatura de 50 em 50°C, por aproximadamente 1 hora, adicionando-se, em seguida, 2,00 mL de uma mistura de ácido nítrico/ ácido perclórico (3/1, v/v). Elevou-se a temperatura para 230°C por mais uma hora e adicionaram-se 5,00 mL de peróxido de hidrogênio 30%. As amostras permaneceram a 30°C por mais uma hora (EPA, 1996).

Após o resfriamento das amostras, elas foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL, cujo volume foi completado com água purificada segundo sistema Millipore.

Os elementos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, através de um aparelho Hitachi, modelo Z-8100, com polarizador Zeeman, chama de ar/acetileno.

4.4.7 RELAÇÃO C/N

Foi obtida pelas razões entre o resultado obtido no COT dividida pela massa atômica do carbono e o resultado do NKT dividido pela massa atômica do nitrogênio. A razão C/N indica o grau de incorporação do nitrogênio na estrutura húmica e, por consequência, o nível de fertilidade desse material, pois, por meio de diversos mecanismos de mineralização da MO do solo, o nitrogênio é liberado para as raízes das plantas sob a forma de nitrito. A transformação gradual do material oriundo da decomposição de plantas em matéria orgânica estável (húmus) conduz à estabilização da relação entre C e

N. O destino das formas minerais de N no solo é, até certo ponto, determinado pelas reações que envolvem NH_4^+ , NH_3 e NO_3^- . Quando a MO com valores de relação C/N alta é adicionada ao solo, os microrganismos utilizam o N dessa matéria orgânica e o N existente no solo para produção de sua biomassa, diminuindo, dessa maneira, a relação C/N da MO adicionada. Um dos indicativos da bioestabilização da MO é o início da transformação do N-orgânico em suas formas minerais (COTTA *et al.*, 2007).

4.4.8 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS

Os ácidos húmicos foram extraídos de acordo com a metodologia convencional sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, baseada em solubilidade em solução alcalina de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e precipitação em ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. A solução diluída de NaOH é o extrator mais largamente empregado para substância húmicas (REZENDE, 1999).

Foram utilizados 100 g de amostra, seca a temperatura ambiente para extração.

A amostra foi transferida para um béquer ao qual foi adicionado 1,00 L de NaOH 1 mol L⁻¹.

A mistura foi agitada por 4 horas, em seguida centrifugada a 7.500 rpm por 20 minutos e acidificada com uma solução de HCl 6 mol L⁻¹ até pH em torno de 1,00.

O precipitado (AH) foi separado da fração solúvel (AF) por centrifugação a 7.500 rpm durante 20 minutos.

O AH extraído, foi seco a temperatura ambiente para a realização da caracterização espectroscópica.

4.5 CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS

4.5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COMPOSTO E VERMICOMPOSTO

4.5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA

Quando uma molécula absorve um fóton de luz, após o processo de excitação ocorre a relaxação liberando energia na forma de calor. A espectroscopia de fotoacústica é baseada no efeito fotoacústico que surge quando a luz modulada incide sobre uma amostra dentro de uma câmara fechada e cheia de gás (MELO et al., 2009).

Esta técnica não exige uma preparação rigorosa da amostra. Assim, podem-se determinar os grupos presentes na amostra que absorvem nessa faixa de comprimento de onda sem purificação da mesma. Por isso, foram utilizadas as amostras de composto e vermicomposto secas e maceradas e não o AH extraído para a obtenção desses espectros.

Os espectros de fotoacústica foram obtidos utilizando 0,15 g de amostra peneirada em peneira de 250 µm, compactada na forma de pastilhas.

Estas foram inseridas, uma por vez, na câmara fotoacústica do espectrômetro fototérmico montado na Embrapa Instrumentação Agropecuária (Figura 8).

Figura 8 - Esquema do espectrômetro fotoacústico montado na Embrapa Instrumentação Agropecuária (a); Espectrofotômetro de fotoacústica montado na Embrapa Instrumentação Agropecuária (MELO et al., 2009).

Obtiveram-se os espectros do composto no intervalo de comprimento de onda de 300 a 800 nm. Eles foram normalizados em relação ao carvão vegetal

prensado a fim de remover a influência do espectro da lâmpada de xenônio no espectro da amostra.

Todas as análises foram realizadas em cinco repetições e para os valores numéricos, determinou-se a média aritmética e posteriormente o desvio-padrão amostral.

4.5.2 CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS

4.5.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VÍSEL (UV-Vis)

A absorbância de uma molécula na espectroscopia de UV-Vis obedece a Lei de Beer, dessa forma esta é proporcional à concentração da espécie absorvente. A lei de Beer se aplica à maioria das substâncias quando a radiação é monocromática e as soluções a serem estudadas são suficientemente diluídas (HARRIS, 2001).

A espectroscopia de UV-Vis é comumente usada na caracterização de Ácidos Húmicos e a partir do espectro obtido pode-se determinar a razão E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias a 465 e 665 nm). Esse parâmetro indica o grau de aromaticidade do composto (MESSIAS, 2004). O decréscimo da razão E_4/E_6 está diretamente relacionado com o aumento do peso molecular e a condensação dos carbonos aromáticos, e a aromaticidade é inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos (SAAB & MARTIN-NETO, 2006). Considerando o movimento eletrônico, podemos supor que quanto maior a razão E_4/E_6 , maior é a absorção em comprimentos de ondas menores,

indicando que os elétrons se encontram mais localizados. Quanto mais espaço o elétron tiver para se mover, maior será sua energia cinética. Tal deslocalização do movimento de um elétron pode ocorrer em moléculas, principalmente, com átomos de carbono ligados por duplas conjugadas e aromáticos, e isso sempre determina um aumento da estabilidade do composto (REZENDE, 1999).

As medidas de absorbâncias na região do visível, foram obtidas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis modelo V-630 da marca Jasco e uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, onde é colocada a solução preparada com cerca de 5 mg de ácido húmico dissolvidos em 50 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, com pH 8,4.

Com os valores de absorbância nos comprimentos de onda 465 e 665 nm, calculou-se a razão E_4/E_6 .

4.5.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

A relação entre as absorbâncias de determinadas bandas tem sido utilizadas por alguns autores (FREIXO *et al.*, 2002). Dessa forma, a relação entre as absorbâncias em 2927 e em 1050 cm^{-1} (relação entre grupos polares e apolares) fornece o índice de hidrofobicidade (IH). (Quanto maior esse índice, maior resistência à degradação microbiana). A relação entre as absorbâncias em 1660 e em 2929 cm^{-1} correspondente ao índice de aromaticidade (IA).

Para obter o espectro na região do infravermelho, as amostras de AH foram analisadas em um espectrofotômetro com transformada de Fourier da marca Bomen MB-102. Pesaram-se aproximadamente 0,5 mg de amostra e adicionou-se 150 mg de KBr, pulverizou-se a amostra e esta foi prensada, formando uma pastilha que foi então analisada no espectrofotômetro.

4.6 TESTE DE GERMINAÇÃO

O objetivo deste teste foi avaliar o efeito dos biofertilizantes produzidos através dos métodos de compostagem e vermicompostagem, na germinação das sementes e crescimento foliar de alfaces, comparadas com o crescimento dessas plantas em solo sem adubação.

A alface é a hortaliça folhosa mais consumida no País, apresenta grande resposta à adubação nitrogenada e a altos teores de água no solo, além de possuir grande potencial de produção com adubos orgânicos (SANTOS *et al.*, 2001). Por este motivo, foi escolhida para a realização do teste.

Para a realização do teste, foram utilizados vasos com volume aproximado de 0,0015 m³, que foram preenchidos com 75% de solo e 25% de adubo orgânico. Para melhor visualização dos resultados obtidos, montaram-se também vasos contendo somente solo para referência. Foram montados três vasos para cada biofertilizante obtido e três somente com solo.

Os vasos preenchidos com solo e composto foram denominados de C1, C2 e C3. Os que foram preenchidos com solo e vermicomposto foram denominados V1, V2 e V3 e os que foram preenchidos somente com solo foram denominados S1, S2 e S3.

Esses vasos permaneceram em local aberto para recebimento da luz solar, porém sob um teto para proteção contra chuva.

As plantações foram acompanhadas durante dois meses, durante os quais se avaliou o crescimento das folhas de alface em cada vaso montado. Após esse período as folhas foram retiradas para que fossem feitas as seguintes determinações:

01) Índice de biomassa fresca (MF), com a pesagem direta da massa das folhas retiradas de cada vaso;

02) Índice de biomassa seca (MS), onde as folhas foram secadas em estufa a 60°C por 72 horas, resfriadas a temperatura ambiente e em seguida pesadas.

5.0 RESULTADOS e DISCUSSÃO

As Figuras 9 e 10 mostram como foram montadas as caixas de compostagem líquida contínua (Figura 9a e 9b) para a preparação do **Microgeo®**, a da compostagem sólida onde foi feita a mistura do **Microgeo®** e do esterco (Figura 9c e 9d) e da vermicompostagem (Figura 10).

Figura 9 -Caixa de compostagem líquida contínua (a) e (b); caixa de compostagem sólida para a formação do composto (c) e (d).

Figura 10-Caixas de vermicompostagem (a); visão da ação da minhoca *Eisenia foetida* na mistura com esterco na produção do vermicomposto (b) e (c). Minhocas unidas para cópula (mostrando que o ambiente era favorável à reprodução destas)(d).

5.1 MONITORAMENTO DE UMIDADE e TEMPERATURA

5.1.1 TEOR DE UMIDADE

A manutenção do teor de umidade proporciona a maximização da velocidade de degradação da matéria orgânica, a redução dos impactos ambientais associados ao processo e a eliminação dos organismos patogênicos (LELIS & FERREIRA, 1999).

5.1.1.1 VERMICOMPOSTAGEM

Durante o processo de vermicompostagem a caixa foi mantida com a umidade em torno dos 40%, umidade próxima a do esterco inicial (antes do acréscimo das minhocas). Durante o processo mediu-se a umidade 04 vezes em dois meses, acrescentando pouca quantidade de água quando necessário. A variação da porcentagem de umidade durante o processo pode ser observada no gráfico da figura 11.

Figura 11 - Gráfico da umidade durante o período de vermicompostagem.

5.1.1.2 COMPOSTAGEM

Durante a compostagem foi acrescentado ao esterco o preparado biodinâmico resultante da CLC. Devido a essa mistura a porcentagem de umidade do composto foi aumentada ficando em torno dos 60% no início e chegando a 46% no final de dois meses. Durante o processo a umidade foi medida durante 04 vezes e não foi acrescentado mais água. A variação da porcentagem de umidade durante o processo pode ser observada no gráfico da Figura 12.

Figura 12 - Gráfico da umidade durante o período de compostagem.

Segundo Kiehl (1985), a matéria orgânica a ser compostada deve ter uma umidade ótima em torno de 50%, sendo os limites máximos e mínimos desejáveis, iguais a 60 e 40%, respectivamente. Materiais mais grosseiros e fibrosos, como esterco, podem iniciar o processo sem risco de ocorrer anaerobiose (que provocaria putrefação, exalando mau cheiro), com porcentagem de umidade um pouco superior ao limite indicado de 60%.

Dessa forma, pode se afirmar que os dois processos permaneceram com porcentagem de umidade dentro da faixa considerada ótima para não paralisar o processo de humificação e não ocorrer anaerobiose.

5.1.2 TEMPERATURA

5.1.2.1 VERMICOMPOSTAGEM

Durante os 60 dias de vermicompostagem a temperatura variou em torno dos 22 e 24 °C. Como não ocorreu um aumento de temperatura (em valores maiores que 40°C) durante o processo, percebe-se que não estava ocorrendo o processo de compostagem juntamente com a vermicompostagem, dessa forma pode-se dizer que as minhocas foram as únicas responsáveis pela estabilização do esterco (STEVENSON, 1994).

5.1.2.2 COMPOSTAGEM

A compostagem é um processo de decomposição aeróbia, em que há desprendimento de gás carbônico, água – na forma de vapor – e energia por causa da ação dos microrganismos. Parte da energia é usada pelos microrganismos para crescimento e movimento, e a restante é liberada como calor, que se procura conservar na pilha de compostagem. Como resultado, a pilha atinge uma temperatura elevada, resfria e atinge o estágio de maturação (KIEHL, 1985).

A Figura 13 mostra a variação da temperatura durante o processo de compostagem utilizando o preparado biodinâmico. Verifica-se a partir deste que durante os 60 dias o esterco foi decomposto, levando à formação de substâncias humificadas no composto.

Figura 13 - Gráfico da variação de temperatura durante o período de compostagem.

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.2.1 RESULTADOS E LEGISLAÇÃO

Segundo a Instrução Normativa nº. 25, de 23 de Julho de 2009, do Ministério de Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), o fertilizante orgânico composto é definido como o produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou biológico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas e pode ser enriquecido de nutrientes, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas (Brasil,

2009). A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização do composto e do vermicomposto, em comparação com os valores estipulados pelo MAPA para a comercialização de fertilizantes compostados e vermicompostados (BRASIL, 2009). Apresenta, também, a caracterização do esterco bovino, que foi o material de origem.

Tabela 2 - Parâmetros Físico-Químicos estabelecidos pela legislação para fertilizantes orgânicos comparados com os resultados obtidos. Entre parêntesis, o desvio-padrão para n = 3 (Brasil, 2009).

Parâmetros	Esterco	Vermicomposto	Legislação (valores para vermicomposto)	Composto	Legislação (valores para composto)
N (%)	0,37 (0,00)	1,95 (0,00)	0,5 (mínimo)	1,29 (0,00)	0,5 (mínimo)
COT(%)	10,18	20,7	10 (mínimo)	22,99	15 (mínimo)
pH	7,550 (0,015)	6,350 (0,005)	*6,00 (mínimo)	7,63(0,01)	*6,00 (mínimo)
C/N	31,85 (2,110)	12,37 (0,14)	14 (máximo)	20,76 (2,91)	20 (máximo)
CTC (mmol kg⁻¹)	----	190,00 (0,15)	Conforme declarado	279,20 (0,79)	Conforme declarado
CTC/C	----	9,18	*2,0(mínimo)	12,14	*2,0 (mínimo)
%MO	27,68 (2,66)	52,1 (2,75)	-----	61,46 (1,04)	-----

*Valor determinado na Instrução Normativa nº 23, de 31 de agosto de 2005 (MAPA) revogada pela Instrução Normativa nº 25, de 23 de Julho de 2009.

A partir dos resultados demonstrados na Tabela 2, verifica-se que tanto o vermicomposto quanto o composto estão dentro das normas exigidas para comercialização de fertilizantes orgânicos. Além disso, nota-se uma maior incorporação de carbono na forma orgânica e um aumento na porcentagem de nitrogênio no esterco após a realização dos processos de compostagem e vermicompostagem.

5.2.2 ANÁLISE DE MACRO E MICRO NUTRIENTES

Com os processos de compostagem e vermicompostagem utilizados neste trabalho, pretendeu-se aumentar a quantidade desses nutrientes estabilizados na matéria orgânica.

A Tabela 3 apresenta a concentração de macro e micro nutrientes obtidos no esterco, no vermicomposto e no composto, onde se observa o aumento na concentração desses nutrientes após os processos de vermicompostagem e compostagem.

Tabela 3 - Concentração de micro e macronutrientes obtidos no esterco, no vermicomposto e no composto. Entre parêntesis, o desvio-padrão para n = 3.

Parâmetros	Esterco	Vermicomposto	Composto
Zinco (mg L^{-1})	4,70 (0,08)	4,90 (0,11)	6,90 (1,89)
Magnésio (mg L^{-1})	29,90 (1,27)	30,60 (2,45)	36,40 (0,45)
Ferro (mg L^{-1})	257,00 (16,61)	297,10 (2,87)	349,80 (30,20)
Potássio (mg L^{-1})	55,50 (1,65)	67,10 (0,06)	76,00 (7,64)
Nitrogênio (mg kg^{-1})	3714,30 (25,22)	19521,20 (13,07)	12901,50 (11,08)
Fósforo (mg kg^{-1})	261,50 (0,05)	357,10 (0,13)	335,10 (0,37)

A partir dos resultados obtidos verifica-se um acréscimo na concentração de todos os nutrientes analisados, após os processos de compostagem e vermicompostagem, com destaque para os macronutrientes (N, P e K) que são necessários em grande quantidade para o crescimento de plantas.

5.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA E ESPECTROSCOPIA DE FOTOACÚSTICA

Para fins de caracterização dos principais grupos cromóforos presentes nos ácidos húmicos extraídos das amostras de biocomposto e vermicomposto foram obtidos os espectros UV-Vis dos ácidos húmicos e os espectros de Fotoacústica das amostras secas e maceradas das amostras sem extração de ácido húmico. Os princípios de funcionamento das técnicas espectroscópicas de UV-Vis e Fotoacústica estão baseados na absorção molecular da radiação em comprimentos de onda na região do ultravioleta-visível.

A Figura 14 apresenta os espectros de UV-Vis do AH extraído do composto (a e c) e os espectros de UV-Vis do AH extraído da amostra de vermicomposto (b e d).

Figura 14 -Espectros de UV-Vis com três repetições do AH de vermicomposto (a) e do AH de composto (b); Os itens (c) e (d) referem –se às medidas de (a) e (b) respectivamente.

Analisando os espectros de UV-Vis dos ácidos húmicos, observa-se que a absorção decresce com o comprimento de onda, tendo um ombro acentuado de absorção próximo a 280 nm, característico de grupos cromóforos, como estruturas insaturadas ou aromáticas.

A Figura 15 apresenta os espectros de fotoacústica obtidos do composto (a) e (c) do vermicomposto (b) e (d).

Figura 15 - Espectros de fotoacústica com cinco repetições do vermicomposto (a) e do composto (b); Os itens (c) e (d) referem – se às medidas de (a) e (b) respectivamente.

Os espectros de fotoacústica do composto e do vermicomposto seguem a mesma tendência de absorção do AH extraído e analisado no espectro de UV-Vis, mesmo com a heterogeneidade da amostra, tendo sua absorção máxima no comprimento de onda próxima a 300 nm, absorção de grupos cromóforos aromáticos.

A partir das absorbâncias em 465 nm e 665 nm medidas nos espectros de UV-Vis calcularam-se as razões E_4/E_6 para os AH extraídos do composto e do vermicomposto. Como explicado anteriormente, essa razão permite inferir o grau de aromaticidade das moléculas de SH. Os valores baixos (entre 2 e 5), implicam um alto grau de aromaticidade, e os valores altos (acima de 10) indicam um maior conteúdo de cadeias alifáticas (CANELLAS, 2001). Calculou-se também a razão E_4/E_6 para os espectros de fotoacústica obtidos para o composto e para o vermicomposto.

A Tabela 4 mostra as razões E_4/E_6 calculadas a partir dos espectros de UV-Vis dos ácidos húmicos extraídos do vermicomposto e do composto.

Tabela 4 - Razões E_4/E_6 calculadas a partir dos espectros de UV-Vis e dos espectros de fotoacústica dos ácidos húmicos extraídos do composto e do vermicomposto.

Ácido Húmico		
	Composto	Vermicomposto
E_4/E_6 (UV-Vis)	3,50 (0,04)	3,65 (0,12)
E_4/E_6 (Fotoacústica)	1,43 (0,02)	1,48 (0,04)

Os valores obtidos da relação E_4/E_6 do espectro de UV-Vis estão próximos da faixa normalmente encontrada nos AH, entre 2 e 5, o que sugere

um elevado grau de condensação dos AH tanto do vermicomposto quanto do composto, uma vez que a magnitude da relação está inversamente relacionada com o tamanho molecular e o conteúdo de C aromáticos (CANELLAS *et al.*, 2001).

Os valores obtidos da relação **E_4/E_6 dos espectros de fotoacústica**, ficaram muito próximos um do outro. Não há trabalhos com resultados de razão **E_4/E_6** de espectros de fotoacústica para comparar com os valores obtidos, porém comparando com a referência usada para a razão E_4/E_6 calculadas a partir dos espectros de UV-Vis, percebe-se que eles estão próximos aos valores de compostos com alto grau de humificação.

5.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho dos AH são relativamente simples, possuindo poucas bandas de absorção e geralmente alargadas. A complexidade dos grupamentos funcionais dos AH resulta em uma série de sobreposições de bandas de absorção. A espectroscopia nessa região apresenta limitações para a caracterização estrutural, mas pode ser muito útil no indicativo da presença e do comportamento dos grupamentos funcionais (CANELLAS, 1999).

A Figura 16 mostra os espectros no infravermelho (modo transmitância) das amostras de AH extraídos do vermicomposto (a) e do composto (b).

Figura 16 - Espectros de absorção no infravermelho das amostras de ácidos húmicos extraídos do vermicomposto (a) e do composto (b). Sobreposição dos espectros (c).

Pela sobreposição dos dois espectros obtidos, verifica-se que ambos apresentaram as mesmas bandas de absorção no infravermelho, evidenciando que os ácidos húmicos extraídos das duas matrizes possuem estruturas moleculares parecidas.

Entre as bandas de absorção usualmente encontradas nos espectros de infravermelho dos AH, podem ser observadas nesses espectros, as bandas de absorção características de estiramentos C – H de aromáticos, na faixa de 3010 a 3100 cm^{-1} ; de estiramentos simétricos e assimétricos de C – H, na faixa de 2940-2840 cm^{-1} ; de estiramentos de O – H de grupos carboxílicos, na faixa de 2750-2400 cm^{-1} ; de estiramento simétrico de C=O de íons carboxilatos, na faixa de 1650-1580 cm^{-1} ; de estiramento C=O aromático, na faixa de 1500- 1400 cm^{-1} e de estiramentos C – O de estruturas polissacarídeas e estiramento de Si – O (impurezas do tipo silicato) (MESSIAS, 2004).

Utilizando-se as relações entre as absorbâncias em 1.660 cm^{-1} e 2929 cm^{-1} , obtêm-se o Índice de Aromaticidade (IA), relação entre o estiramento de C-H de grupos aromáticos e estiramento axial assimétrico de C-H alifático, respectivamente. E com as relações entre as absorbâncias nas regiões de 2.927 cm^{-1} e 1.050 cm^{-1} obtém-se o Índice de Hidrofobicidade (IH), relação entre grupos apolares (CH_3) e polares (-OH, C-O), respectivamente (MESSIAS, 2004 e FREIXO *et al.*, 2002).

A Tabela 5 mostra os índices de aromaticidade e hidrofobicidade calculados a partir dos espectros de infravermelho dos AH extraídos do composto e do vermicomposto.

Tabela 5 - Índices de aromaticidade e hidrofobicidade calculados a partir dos espectros de infravermelho dos AH extraídos do composto e do vermicomposto.

	IA	IH
Vermicomposto	0,91	0,93
Composto	0,84	0,79

Confirma-se a partir desses índices um pequeno aumento na aromaticidade do AH do vermicomposto em relação ao do composto, indicando um maior grau de humificação na vermicompostagem. Porém os índices obtidos no composto também indicam alta humificação deste, com alta aromaticidade e hidrofobicidade, demonstrando a estabilização ocorrida na matéria orgânica através do processo de compostagem com a utilização do preparado biodinâmico.

5.4 TESTE DE GERMINAÇÃO

As Figuras 16, 17, 18 e 19 mostram o teste realizado com a germinação de sementes de alface, mostrando o crescimento das plantas em cada vaso durante quatro quinzenas, nos vasos contendo somente solo (S1, S2 e S3), solo com vermicomposto (V1, V2 e V3) e solo com o composto (C1, C2 e C3).

Figura 17 – Crescimento das alfaces após quinze dias de plantio.

Figura 18 – Crescimento das alfaces após trinta dias de plantio.

Figura 19 - Crescimento das alfaces após quarenta e cinco dias de plantio.

Figura 20 – Crescimento das alfaces após sessenta dias de plantio.

Observa-se através das figuras 17, 18, 19 e 20 que o crescimento das alfaces nos vasos contendo vermicomposto e composto apresentam maior crescimento de biomassa.

A Tabela 6 mostra os índices de biomassa fresca (MF) e de biomassa seca (MS) obtida pela pesagem das folhas de alface retiradas de cada vaso. Para o cálculo dos índices fez-se a média das massas obtidas nos três vasos de cada tipo de amostra.

Tabela 6- Índices de massa fresca (MF) e massa seca (MS) das alfaces plantadas em vasos contendo somente solo, solo e vermicomposto e solo e composto. Entre parêntesis, o desvio-padrão para $n = 3$

	MF (g)	MS (g)
SOLO	26,54 (4,04)	2,56(0,29)
SOLO + VERMICOMPOSTO	60,73 (10,65)	4,81 (0,60)
SOLO + COMPOSTO	86,64 (10,94)	5,50 (0,51)

Os índices de biomassa obtidos comprovam melhor resultado obtido pelo composto no crescimento das folhas dessa hortaliça. O que provavelmente se deve aos metabólitos gerados pelos microrganismos que foram acrescentados no processo de compostagem e à mineralização da matéria orgânica.

Porém, como a diferença obtida entre o vermicomposto e o composto é discreta, pode-se afirmar que os dois produtos obtidos são equivalentes na eficiência como fertilizante.

6.0 CONCLUSÕES

Com a realização deste trabalho obteve-se um fertilizante orgânico acrescido de nutrientes e com alto grau de humificação, acrescentando um concentrado de microrganismos para acelerar o processo de compostagem do esterco. Comparando esse composto com o obtido pela técnica da vermicompostagem, verifica-se que os dois apresentam características similares, sendo que matéria orgânica estabilizada pela ação do trato digestivo de minhocas apresenta um discreto maior grau de humificação. O produto obtido pela compostagem com o preparado biodinâmico apesar de ligeiramente menos humificado, apresentou concentração de nutrientes parecida com a do vermicomposto e teve melhor eficiência na germinação e crescimento das alfaces.

Verifica-se neste trabalho, também, que as técnicas espectroscópicas utilizadas foram eficientes na determinação do grau de humificação e caracterização dos ácidos húmicos dos compostos obtidos. Destaca-se aqui, no entanto, a Espectroscopia de Fotoacústica, técnica que apresentou resultados similares à Espectroscopia de Ultravioleta-Visível comumente usada, com a utilização das amostras secas de composto e vermicomposto, sem a necessidade da etapa de extração de ácidos húmicos.

Com os resultados obtidos pelas caracterizações físico-químicas, espectroscópicas e pelo teste de germinação, conclui-se que tanto o vermicomposto, quanto o composto podem ser usados eficientemente como biofertilizantes, pois se enquadram nos parâmetros estabelecidos na legislação

para comercialização de fertilizantes orgânicos, apresentam alto grau de humificação e aumento na concentração de nutrientes.

Salienta-se também que a maior concentração de nutrientes encontrados no composto obtido com o acréscimo do **Microgeo®** e no vermicomposto em relação ao esterco não estabilizado, além de proporcionar melhorias para a germinação de sementes e crescimento de plantas, ainda contribui para a diminuição do efeito estufa, já que com a maior incorporação de nitrogênio e carbono na forma orgânica diminui-se a concentração destes na forma de gases na atmosfera.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, A. M.; ALMEIDA, D. L.; SILVA, V. F.; **Comunicado Técnico, 8**; Centro Nacional de Pesquisa Biológica do Solo; Rio de Janeiro, 1992.

BALOTA, E. L.; COLOZZI-FILHO, A.; ANDRADE, D. S.; HUNGRIA, M. **Biomassa microbiana e sua atividade em solos sob diferentes sistemas de preparo e sucessão de culturas**. Rev. Bras. Ci. Solo, 22:641-649, 1998.

BLEY JÚNIOR, C.; LIBÂNIO, J. C.; GALINKIN, M. ; OLIVEIRA, M. M. **Agroenergia da biomassa residual : perspectivas energéticas, socioeconômicas e ambientais**. 2º Edição, Rev. Itaipu Binacional/ FAO Technopolitik Editora Foz do Iguaçu/Brasília 2009.

BRASIL. Instrução Normativa nº 25, de 23 de Julho de 2009. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Aprova as Normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura**. Diário Oficial da União de 28/07/2009 , Seção 1 , Página 20.

CAMARGO, M.N.; KLAMT, E. & KAUFFMAN, J.H. **Classificação de solos usada em levantamentos pedológicos no Brasil**. B. Inf. Soc. Bras. Ci. Solo, 12:11-33, 1987.

CANELLAS, L. P. **Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos**. Seropédica, 1999. 164p. Tese (Doutorado) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

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

CASTRO, A. C. **Dimensionamento piloto para um sistema de vermicompostagem**. Relatório realizado no âmbito da cadeira de Estágio da Licenciatura de Engenharia do Ambiente. UNIVERSIDADE LUSÓFONA de Humanidade e Tecnologias, 2003.

CLAESSEM, M.E.C.(Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos EMBRAPA, 1997. p.83.

COTTA, J. A. O ; SALAMI, F. H. ; MARQUES, A R ; REZENDE, M. O. O. ; LANDGRAF, M. D . Validação do método para determinação de nitrogênio kjeldahl total. Analytica (São Paulo), v. 1, p. 68-75, 2007.

CRQ4. Saiba como a tecnologia química ajuda na produção agrícola nacional. Informativos, p.2, Ago.2006. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/informativo/agosto_2006/pagina02.php>. Acesso em: 12 set.2008.

CUENCA, M. A. G. **Perfil do consumidor e do consumo de produtos orgânicos no Rio Grande do Norte** / Manuel Alberto Gutiérrez Cuenca... [et al.] -- Aracaju : Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2007. 16 p. : il.- (Documentos / Embrapa Tabuleiros Costeiros, ISSN 1678-1953; 125).Disponível em <http://www.cpatc.embrapa.br>

D'ANDRÉA, P.A., MEDEIROS, M. B. **Biofertilizantes biodinâmicos na nutrição e produção de hortaliças**, In: AMBROSANO E. (Coord.) CONGRESSO BRAILEIRO DE AGRICULTURA ORGÂNICA, NATURAL, ECOLÓGICA E BIODINÂMICA, 1. Anais, Piracicaba: Agroecológica 2002.

EDWARDS, C. A. **Historical Overview of Vermicomposting**. BioCycle, 36, 56-58, Junho, 1995.

EHLERS, E. **Agricultura Sustentável: origens e perspectivas de um novo paradigma**. 2.ed. São Paulo: Livraria e Editora Agropecuária, 1999. 157p.

EMBRAPA. Pesquisa busca fonte alternativa de potássio para agricultura. Disponível em: <[HTTP://www.cpac.embrapa.br/materias_pripag/rocha.html](http://www.cpac.embrapa.br/materias_pripag/rocha.html)>. Acesso em: ago. 2009.

EPA. Method 3050B – **Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. December, 1996.

FIALHO, L. L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 170f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, 2007.

FREIXO, A.A.; CANELLAS, L.P.; MACHADO, F.L.O. **Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional**. R. Bras. Ci. Solo, v.26, p.445-453, 2002.

GLIESSMAN, S. R. **Agroecologia: processos ecológicos em agricultura sustentável**. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS, 2001.

GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. ; BOEIRA, R. C.; TOLEDO, L. G. **Nutrientes Vegetais no Meio Ambiente: Ciclos bioquímicos, fertilizantes e corretivos**, 2ª Ed. EMBRAPA, Nov. 2008, 62p.

GONÇALVES, P.A.S.; WERNER, H.; DEBARBA, J.F. **Avaliação de biofertilizantes, extratos vegetais e diferentes substâncias alternativas no manejo de tripes em cebola em sistema orgânico** *Horticultura Brasileira*, Brasília, v.22, n.3, p.659-662, jul-set 2004.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5aed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA e ESTATÍSTICA– IBGE **Censo Agropecuário de 2006: Resultados preliminares**. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. ISSN 0103-6157 Censo agropec., Rio de Janeiro, p.1-146, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA e ESTATÍSTICA– IBGE **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Estudos e Pesquisas Informação Geográfica nº7. Rio de Janeiro, 2007 443 p.

JACKSON, M.L. **Soil chemistry analysis**. New Delhi: India Private, 1967.p.57-81.

KAMIYAMA, A. **Agricultura Sustentável** (Cadernos de Educação Ambiental, 13). São Paulo: SMA, 2011. 75p

KAUSHIK, P. *et.al*. **Enrichment of vermicomposts prepared from cow dung spiked solid textile mill sludge using nitrogen fixing and phosphate solubilizing bacteria**. *Environmentalist*, 28, p.283-287, 2008.

KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Editora agrônômica Ceres, 1985. 492p.

LANDGRAF, M. D ; MESSIAS, R. A. ; REZENDE, M. O. O. . **A IMPORTÂNCIA AMBIENTAL DA VERMICOMPOSTAGEM: VANTAGENS E APLICAÇÕES**. 1. ed. São Carlos: Rima Editora, 2005. 106 p.

LANDGRAF, M. D.; ALVES, M. R.; SILVIA S. C.; REZENDE, M. O. de O. **Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses**. *Quím. Nova* vol.22 n.4 São Paulo July/Aug. 1999.

LELIS, M.P.N; FERREIRA NETO, J.T. **A influência da umidade na velocidade de degradação e no controle de impactos ambientais da compostagem.** In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999, Rio de Janeiro. Anais ..., Rio de Janeiro: ABES, 1999.10p.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas. 3a ed. Ver. /** São Paulo, ANDA 2000. 70p. (Boletim Técnico, 4).

LOPES, A. S.; SILVA, M. de C.; Guilherme L.R. G. **Acidez do solo e calagem.** 3a ed. Ver. / -São Paulo, ANDA 1990. 22 p. (Boletim Técnico, 1).

LUCHIARI FILHO, A.; MOURA, A.C. **Situação atual e tendências da pecuária de corte no Brasil relacionada à qualidade da carne.** In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE PRODUÇÃO INTENSIVA DE GADO DE CORTE, 1, 1997, São Paulo. Anais...São Paulo: p. 42-44,1997.

MEDEIROS, M. B.; BARBOSA, A. S.; MELO, A.S.; LEITE, J.U.; LIRA, W. B.; LACERDA, P. B. **Processos de transição ecológica: o uso de biofertilizantes líquidos no manejo de pragas agrícolas.** III Jornada Nacional da Agroindústria, Bananeiras 5 a 8 de agosto de 2008 – ISSN 1980-1122.

MEDEIROS, M. B.; WANDERLEY, P. A.; WANDERLEY, M.J. A. **Biofertilizantes Líquidos: Processos trofobióticos para proteção de plantas em cultivos orgânicos.** Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. Edição nº 31 – Julho/Dezembro de 2003.

MELO, W. L. de B.; LÓIO, D. A.; FIALHO, L. L.; SILVA, W.T.L. da; MARTIN NETO, L. **A espectroscopia fotoacústica como técnica para o monitoramento do processo de compostagem.** (Comunicado Técnico, 108) São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2009 disponível em <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/658310>>

MESSIAS, R. A. **Avaliação Estrutural de ácidos húmicos de vermicomposto e turfa por diferentes técnicas de caracterização.** 2004. 134f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, 2004.

MOTTER, O.F. et al.. Utilização de minhocas na produção de composto orgânico. São Paulo. CETESB, 1987.

NASCIMENTO, M.; LAPIDO-POUREIRO, F.E. Fertilizantes e Sustentabilidade: o potássio na agricultura brasileira, fontes e rotas alternativas. Série Estudos e Documentos, CETEM, n. 61, 2004.

NATURAL RESOURCES CONSERVATION SERVICE. Manure chemistry – Nitrogen, Phosphorus, & Carbon. Manure Management Information Sheet, n.7, p.1-4, 2007. Disponível em:
<http://www.oardc.ohiostate.edu/ocamm/Manure_Chemistry_NRCS_Info.pdf>.
Acesso em: 12 ago.2009.

ORRICO JUNIOR, M. A. P. **Biodigestão anaeróbia e compostagem de dejetos de suínos, com e sem separação de sólidos**. Dissertação (mestrado) 93p. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias Campus de Jaboticabal, 2007.

PICCOLO, A. **The supramolecular structure of humic substances**. Soil Sci., 166:810-832, 2001.

PRAKASH, A.; MACGREGOR, D.J. **Environmental and human health significance of humic materials: an overview**. In: CHRISTIMAN, R.F.; GJESSING, E.T. (Eds.) *Aquatic and terrestrial humic materials*. Woburn, Ann Arbor Science, 1983. p.481-494.

RAIJ, B.van.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 1996. 285p. (Boletim Técnico nº100).

REZENDE, M. O.de O. **A Importância Ambiental das Substâncias Húmicas**. 152f. Livre- Docência – Instituto de Química de São Carlos, 1999.

RICCI, M. S. F.; COSTA, J. R.; PINTO, A. N.; SANTOS, V. L. S. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 41, n. 4, p. 569- 575, 2006.
RODRIGUEZ, H. e FRAGA, R. **Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion**. *Biotechnology Advances*, 17, p.319-339, 1999.

ROCHA, J. C & ROSA, A. H.; **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo, Editora UNESP, 2003. 120p.

Rosencwaig, A., Gersho, A., *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976).

SAAB, S.C.; MARTIN-NETO, L. **Anéis aromáticos condensados e relação E₄/E₆: Estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de ¹³C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado**. Quím. Nova, vol. 30, nº 2, 260-263, 2007.

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***. Pesq. agropec. bras., Brasília, v. 36, n. 11, p. 1395-1398, nov. 2001.

SCHNITZER, M. **Soil organic matter- the next 75 years**. *Soil Science*, v.151, n.1, p. 41-58, 1991.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994. 387 p.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. 2004. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 8th Edn., Brooks/Cole, U.K., pp: 337-349.

SOUCHIE, E. L.; AZCÓN, R.; BAREA, J.M.; SAGGIN-JUNIOR, O. J.; SILVA, E. M. R. **Phosphate solubilization and synergism between P-solubilizing and arbuscular mycorrhizal fungi**. *Pesq. Agropec. Bras.*, n.41, p.1405-1411, 2006.

SOUTO, C.P.; SOUTO, S. J.; SANTOS, P. V.; ARAÚJO, G. T.; SOUTO, L. S. **Decomposição de esterco disposto em diferentes profundidades em área degradada no semi-árido da Paraíba**. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 29: 125-130, 2005.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. Washington: American Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2^{1st}, APHA, 2005.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. New York, John Wiley, 1994. 496 pp.

STUART, B. **Modern infrared spectroscopy: Analytical chemistry by open learning**. New York: John Wiley, 1996 179p.

TOSCANO, I. S. Tese de Doutorado. Instituto de Química da UNESP de Araraquara, 1999, p. 112.