INSTITUTO AGRONÔMICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRICULTURA TROPICAL E SUBTROPICAL

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE ANÁLISE PARA CARBONO ORGÂNICO EM AMOSTRAS DE INTERESSE AGRÔNOMICO

VANESSA BENACI

Orientadora: Mônica Ferreira de Abreu

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre** em Agricultura Tropical e Subtropical, Área de Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais

Campinas, SP
agosto 2010

Ficha elaborada pela bibliotecária do Núcleo de Informação e Documentação do Instituto Agronômico

B456a Benaci, Vanessa
Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agronômico. / Vanessa Benaci. Campinas, 2010.
67 fls.

Orientadora: Mônica Ferreira de Abreu
Dissertação (Mestrado Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico

1. Combustão seca 2. Carbono orgânico total 3. Oxidação via úmida 3. Analisador elementar. I. Abreu, Mônica Ferreira de II. Título

CDD. 631.8

SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA
DOS AGRONEGÓCIOS
INSTITUTO AGRONÔMICO
Pós-Graduação
Av. Barão de Itapura 1481 Caixa Postal 28
13001-970 Campinas, SP - Brasil
(019) 3231-5422 ramal 194
pgiac@iac.sp.gov.br

INSTITUTO AGRONÔMICO

Curso de Pós-Graduação

Agricultura Tropical e Subtropical

Certificado de Aprovação

Título: **Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agrônomico**

Aluna: **Vanessa Benaci**

Área de Concentração: **Gestão de Recursos Agroambientais**

Processo SAA nº: **12155/08**

Orientadora: **Dra. Mônica Ferreira de Abreu**

Aprovado pela Banca Examinadora:

Dra. Mônica Ferreira de Abreu - IAC

Dr. Arnaldo Antonio Rodella - ESALQ/USP

Dra. Aline Renée Coscione Gomes - IAC

Campinas, 30 de junho de 2010

Visto:

Adriana Parada Dias da Silveira
Coordenadora
Pós-Graduação Instituto Agronômico

Dedico
Aos meus pais Valdemir e Deonice e aos meus irmãos,
pelo apoio, dedicação e carinho, que me possibilitaram chegar
ao final de mais uma jornada.
Aos verdadeiros e queridos amigos.
E ao meu companheiro Leonardo pela força e coragem transmitida.

AGRADECIMENTO

Muitas pessoas foram especiais nessa minha longa caminhada.
Queria agradecer de coração tudo o que fizeram por mim.

"Tenho amigos que não sabem o quanto são meus amigos. Não percebem o amor que lhes devoto e a absoluta necessidade que tenho deles"
Vinícius de Moraes.

Primeiramente agradeço a Deus, por me iluminar e me guiar;

Aos meus pais Valdemir e Deonice, aos meus irmão Junior e Eduardo pelo incentivo, amor;

Ao Leonardo, meu companheiro, por me incentivar sempre e principalmente por ter agüentado o meu mau humor e nervosismos, nas horas de maior tensão;

À empresa Intercuf pelo incentivo e oportunidade;

À orientadora, Dra. Mônica Ferreira de Abreu pela orientação, confiança e compreensão durante todo o curso;

Ao Dr. Cristiano Alberto de Andrade pela ajuda, incentivo e orientação;

Ao meu amigo Roberto (Bob), pela ajuda e companheirismo nas longas horas de moagem de solos e determinações analíticas, trazendo bom humor sempre;

A minha grande amiga Simone Redondo, por mostrar que nunca devo desistir de nenhum sonho e, que sou capaz de todos eles;

Aos companheiros de pós-graduação pela amizade e pelos bons momentos que passamos juntos. Em especial a Geisa e Mariana pelas várias ajudas no decorrer do curso, ao amigo Zeca, que foi companheiro até o último instante desta jornada;

Enfim, a todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO VII
ABSTRACT IX
1 INTRODUÇÃO 10
2 REVISÃO DE LITERATURA 12
2.1 Matéria Orgânica do Solo 12
2.2 Substancias Húmicas 13
2.3 Importância da Matéria Orgânica 15
2.4 Manutenção da Matéria Orgânica do Solo 16
2.4.1 Fertilizantes orgânicos e organominerais 18
2.4.2 Substrato 22
2.5 Determinações de C orgânico no solo e materiais de interesse agronômico 24
2.5.1 Oxidação por hidrólise ácida e determinação indireta (via úmida) 25
2.5.1.1 Interferências no método 27
2.5.1.2 Passivos ambientais do método 28
2.5.2 Oxidação via seca - determinação direta da matéria orgânica 28
2.5.3 Oxidação via seca - determinação direta do carbono elementar. 29
3 MATERIAL E MÉTODOS 31
3.1 Seleções e preparo das amostras 31
3.2 Métodos 32
3.2.1 Oxidação Via Úmida. 32
3.2.1.1 Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável (CO – PO). Baseado em RAIJ, 2001. 33
3.2.1.2 Método de oxidação via úmida do carbono orgânico total, baseado na metodologia descrita na IN 28 (COT – IN) (MAPA – SDA, 2007). 34
3.2.1.3 Método de carbono orgânico total com correção, baseada na proposta Ciavatta (COT – C) (CIAVATTA, 1989) 35
3.2.1.4 Padronização da Solução sulfato ferroso amoniacal, para a metodologia de oxidação via úmida. 36
3.2.1.5 Eliminação da interferência de íon cloreto em fertilizantes, para a metodologia de oxidação via úmida. 37
3.2.1.6 Tratamento para descarte das soluções de cromo utilizadas nas reações de oxidação. 37
3.2.2 Descrição dos Métodos por Oxidação Via Seca 38
3.2.2.1 Método de incineração via mufla à 550ºC (CT – I) (LANARV, 1988). 38

3.2.2.2 Método Analisador elementar CNS (CT–CNS) (ELEMENTAR, 2007) 39
3.3 Tratamento Estatístico 39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS 53
6 CONCLUSÃO 54
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 55

BENACI, Vanessa Benaci, **Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agronômico**. 2010. 52f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Pós-Graduação – IAC.

RESUMO

A determinação de C orgânico em amostras de interesse agronômico tem sido realizada, principalmente, por métodos baseados na oxidação química via úmida, que exige grande quantidade de reagentes, gerando, por conseqüência, alta quantidade de resíduos tóxicos que contêm Cr (VI). Contudo, existe outro princípio de determinação do carbono menos agressivo ao meio ambiente. Este princípio está baseado na combustão seca, em equipamento automatizado, que permite a detecção elementar do carbono. Este trabalho teve como objetivo comparar cinco métodos para determinação do carbono em quatro diferentes tipos de amostras de interesse agronômico: solo, substrato, fertilizantes orgânicos e organominerais, e lodo de esgoto. Foram comparados os métodos: 1) teor do carbono orgânico prontamente oxidável (CO – PO), baseado no método descrito por RAIJ et al, 2001; 2) análise de carbono orgânico total, baseado na metodologia descrita na IN 28 (MAPA – SDA, 2007) (COT – IN); 3) determinação do carbono orgânico total com alterações, baseada na proposta Ciavatta (COT – C) (CIAVATTA et al., 1989); 4) incineração em mufla à 550ºC (CT - I) (LANARV, 1988) e 5) analisador elementar CNS (CT – CNS) (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME INFORMATIONS, 2008). Todas as amostras foram secadas à 65ºC, moídas em partículas menores ou iguais a 0,09mm (mesh 170) e submetidas aos cinco métodos de determinação de C, em triplicata. Os teores de carbono obtidos correlacionaram-se positiva e significativamente entre si. O método carbono orgânico prontamente oxidável (CO – PO) tendeu a subestimar os teores de C em relação ao método de referência, CNS. Já o método em mufla à 550ºC (CT - I) tendeu a superestimar os teores nas amostras, independente da matriz. Os métodos de oxidação via úmida com fonte externa de calor (COT – IN e COT – C) demonstraram ser os de mais eficiência na oxidação do carbono total em comparação ao método referência (CT – CNS). Nas relações de comparação, o COT – C foi o que apresentou menor variação, sendo dessa forma o mais reprodutivo. Equações de regressão linear com elevados valores de R^2 permitiram converter os teores de C obtidos em COT – C em CT – CNS.

Palavras – Chave: analisador elementar, carbono orgânico total, combustão seca, oxidação via úmida

BENACI, Vanessa Benaci, **Evaluation of methods for analysis of organic carbon in samples agronomic**. 2010. 52f. Dissertation (Master Degree in Tropical and Subtropical Agriculture) – Post-Graduation – IAC.

ABSTRACT

The analysis of organic carbon in samples of agronomic interest has been mainly done by wet oxidation methods which require large amounts of reagents, and consequently, generate high quantities of toxic residues containing Cr(VI). However, there is another principle used in the determination of carbon that is less aggressive to the environment. This principle is based on the dry combustion, in automated equipment, which allows the detection of elemental carbon. This study aims to compare five methods for carbon determination in four different samples of agronomic interest: soil, substrate, organic fertilizers, and dried sewage sludge. The methods: 1) were readily oxidizable organic carbon (CO - OP), based on the method described by RAIJ et al, 2001; 2) total organic carbon, based on the methodology described in IN 28 (MAPA - SDA, 2007) (COT - IN), 3) determination, with alterations, of total organic carbon based on the proposal of Ciavatta (COT - C) (CIAVATTA et al., 1989, 4) mufle furnace incinaration at 550º C (CT - I) (LANARV, 1988) and 5) CNS elemental analyzer (CT - CNS) (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME INFORMATIONS, 2008). All samples were dried at 65° C, grounded into particles smaller than or equal to 0.09 mm (170 mesh) and subjected to the five methods of C determination performed in triplicate. The carbon contents obtained were correlated positively and significantly. For all methods readily oxidizable organic carbon (CO - OP) tended to underestimate the levels of C compared to the reference method, CNS. In spite of that the method furnace at 550° C (CT - R) tended to overestimate the C levels, independent of the matrix. The method of wet oxidation with external heat source (COT - COT IN and - C) proved to be more efficient in the oxidation of total carbon in comparison to the reference method (CT - CNS). Overall, the COT - C showed the lowest variation, resulting in better reproducibility. Linear regression equations with high R2 values enabled the transformation of C contents determined by the COT – C into C contents equivalent to those obtained by CT – CNS.

Key - words: elemental analyzer, total organic carbon, dry combustion, wet oxidation

1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica desempenha funções importantes no meio agrícola, observadas no melhoramento da aeração do solo bem como sua drenagem, fornecimento de nutrientes, controle do pH e ainda efeito nas atividades físico-químicas. A utilização de produtos orgânicos aumenta o teor de matéria orgânica no solo, o que integra os parâmetros para avaliação da qualidade do solo (KIEHL, 1985).

Muitos fertilizantes naturais ou industrializados vêm sendo utilizados para o melhoramento da qualidade das culturas e do solo, porém o alto custo e a crescente poluição ambiental fazem do uso de resíduos orgânicos na agricultura uma opção atrativa do ponto de vista econômico (MELO et al., 2007). São muitos os resíduos orgânicos de origens urbana, industrial e agrícola que podem ser usados na agricultura, sendo exemplos: estercos de bovino, de galinha e de suíno, torta de filtro, torta de mamona, adubos verdes, turfa, lodo de esgoto, resíduos oriundos da fabricação de álcool e açúcar, compostos orgânicos, resíduos do processamento de frutos, etc. Em relação à matéria orgânica, o teor de substâncias húmicas e, por conseguinte, o estágio de humificação dos resíduos de uso agronômico é variável e exerce influência sobre a biodisponibilidade desses materiais em solo (MORAL et al., 2005).

A determinação do carbono orgânico e inorgânico no solo é de grande importância e pode ser feita através de diferentes métodos, mas muitos se baseiam principalmente na oxidação do carbono via úmida, variando o grau de oxidação e a técnica analítica. A oxidação do carbono via úmida apesar de ser um método prático (TEDESCO et al., 1995), utiliza-se da solução sulfocromica. Este método pode ser fonte de disseminação de Cr (VI), embora este possa ser neutralizado, por exemplo, por processos de redução e precipitação, isso não evita que seja gerado um resíduo sólido com esse metal (ESCOTEGUY, 2007).

Em termos práticos e principalmente na pesquisa científica é difícil definir o melhor método para uma situação específica, ainda mais quando se considera o uso agrícola de materiais pouco convencionais como, por exemplo, resíduos orgânicos de origem urbana, pois podem apresentar complexidade na composição das moléculas orgânicas.

Equipamentos automatizados são de boa valia na atualidade, para determinação do carbono orgânico total, pois proporcionam uma determinação com alta precisão e com baixa geração de resíduos tóxicos, otimizando o processo de determinação da rotina laboratorial.

O presente trabalho proporcionará a avaliação dos métodos mais utilizados para a determinação de carbono orgânico total, bem como trazer informações sobre a eficiência do equipamento automatizado perante os métodos tradicionais para a rotina laboratorial.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Matéria Orgânica do Solo

Solos são formados a partir da decomposição de rochas matriz, através dos fatores formadores do solo: clima, relevo, tempo e organismos. O acúmulo da matéria orgânica no solo está relacionada com a formação de matas espessas e com a ocorrência de animais e vegetais que se decompõem. (KIEHL,1985). Em média, um solo é constituído de 50% de matéria sólida (45% de material mineral e 5% de material orgânico) e 50% de espaço poroso preenchido com ar e/ou água (25% de ar e 25% de água), apesar da matéria orgânica do solo (MOS) estar presente nos solos minerais em teores inferiores a 5%

A matéria orgânica do solo engloba resíduos vegetais em estágio de decomposição, a biomassa microbiana, as raízes e a fração mais estável, denominada húmus, as quais condicionam as características químicas, físicas e biológicas do solo. Assim para a compreensão da importância da matéria orgânica no solo, é importante salientar a discussão da sua formação (BAYER & MIELNICZUK, 2008)

A matéria orgânica é encontrada no meio ambiente natural e é de grande importância para os processos geoquímicos tais como solubilização, especiação e toxicidade dos metais e poluentes em sistemas naturais (ROUBEUF *et al.*, 2000). Ela está presente nos solos, turfas, sedimentos e águas naturais e é formada por uma mistura de diferentes compostos contendo grupos aromáticos, alifáticos, fenólicos e quinólicos com uma variedade de propriedades e tamanho molecular (AIKEN *et al.*, 1985; SUFFET & MACCARTHY, 1989). Estes compostos se originam a partir de diversas transformações cuja dinâmica é governada pela adição de resíduos de diversas naturezas e por uma transformação contínua, sob a ação de fatores físicos, químicos e biológicos (SCHNITZER & KHAN, 1972). Além disso, o tamanho, a composição química, a estrutura, os grupos funcionais e as características polieletrolíticas da matéria orgânica podem variar significativamente, dependendo da fonte e estágio de decomposição do material de origem (CHIN *et al.*, 1998).

O ataque inicial ao material orgânico é realizado pela mesofauna (formigas, oligoquetas, térmitas entre outros) do solo. Paralelamente, ocorrem transformações conduzidas por enzimas extracelulares produzidas por microrganismos, esta fase é caracterizada pela perda rápida de compostos orgânicos prontamente decomponíveis como açúcares, proteínas, amido, celulose, e outros, onde as bactérias são especialmente ativas

(GUERRA et. al, 2008). Em seguida, protoplasmas microbianos e compostos orgânicos intermediários são degradados por microrganismos com produção de biomassa e liberação de CO_2. O estágio final é caracterizado pela decomposição gradual de compostos mais resistentes, exercida pela atividade de actinomicetos e fungos (GUERRA et. al, 2008). A decomposição oxidante que ocorre na matéria orgânica é realizada pelos microrganismos e promove a estabilidade química do carbono resultante, que também incorpora produtos da síntese microbiana, chamada humificação (CANELLAS et al., 2008).

2.2 Substancias Húmicas

Dois principais grupos caracterizam a matéria orgânica: as substâncias não húmicas e as substâncias húmicas. O primeiro grupo é considerado relativamente pequeno, constituído pelos produtos de decomposição dos resíduos orgânicos e dos metabolismos microbianos, moléculas de baixa massa molar, como carboidratos, proteínas, aminoácidos, gorduras, resinas, pigmentos, ácidos graxos e ácidos orgânicos, representando cerca de 10 a 20% da matéria orgânica total (KONOVA, 1982; WOOD, 1996; GUERRA et al., 2008). A maioria destes compostos é facilmente atacada por microorganismos e tem pequeno tempo de residência no meio ambiente, embora alguns ácidos carboxílicos mais simples tenham sido encontrados em uma diversidade de ambientes geológicos (WOOD, 1996). O segundo grupo é classificado como sendo o principal componente da matéria orgânica, representando 80-90% da matéria orgânica (KONOVA, 1982; WOOD, 1996; SANTOS E CAMARGO, 1999), este grupo é caracterizado pelas substâncias húmicas (GUERRA et al.,2008).

As substâncias húmicas são as principais responsáveis pelos inúmeros processos físicos e químicos que ocorrem com participação da matéria orgânica. Deste modo, é de extrema importância conhecer sua estrutura, formação e composição. Estas substâncias apresentam-se como mistura heterogênea de moléculas polidispersas com diferentes macromoléculas e grupos funcionais distintos (STEVENSON, 1994; SANTOS; CAMARGO, 1999). Apresentam coloração escura (marrom-escuro), estrutura complexa com propriedades ainda não definidas, caráter hidrofílico e alta estabilidade, se comparadas com as substâncias não húmicas (KONOVA, 1966; SCHNITZER; KHAN, 1972; JANOS, 2003, GUERRA et al.,2008).

Comumente, as substâncias húmicas são classificadas de acordo com a sua solubilidade em solução aquosa, em três frações. Ácidos húmicos compreendem substâncias

orgânicas solúveis em soluções alcalinas diluídas, mas precipitam quando acidificados (pH < 2). Ácidos fúlvicos (AF) consistem compostos orgânicos solúveis em toda faixa de valores de pH. A Humina é a fração insolúvel em ambas as condições ácidas e básicas (STEVENSON, 1994; GUERRA et. al, 2008).

A composição elementar das substâncias húmicas, bem como suas propriedades, pode variar de acordo com a fonte de matéria orgânica e o local de formação. Fatores como a vegetação, o clima e o tipo de ambiente influenciam na humificação.

Compreendendo-se substâncias húmicas como misturas complexas de substâncias orgânicas com natureza principalmente coloidal (partículas de 1 – 1000 nm), com propriedades fracamente ácidas e características próprias, destacam-se sua elevada superfície que lhe confere alta reatividade. Esta característica faz com que a fração orgânica do solo, mesmo em baixos conteúdos, seja responsável por elevada porcentagem da CTC e CTA do mesmo (NOVOTNY & MATIN NETO, 2008).

A fração húmica da matéria orgânica apresenta em torno de 400 – 800 $cmol_c.kg^{-1}$, o que se deve aos radicais carboxílicos presentes nesta fração (BAYER & MIELNICZUK, 2008).

As estruturas moleculares das substâncias húmicas ainda não são definidas, entretanto, os grupos que apresentam maior reatividade já foram caracterizados com técnicas como espectroscopia e métodos físicos químicos. Dessa forma é possível observar que os ácidos húmicos possuem conteúdo maior de C e menor de O, sua composição química varia de acordo com seu material de origem, mas geralmente fica em torno de: 50-60% de C; 30-35% de O; 4-6% de H, 2-4% de N e 0-2% de S (SCHNITZER E KHAN, 1972). Consequentemente possui maior massa comparada à dos ácidos fúlvicos. Os ácidos húmicos apresentam estágios de humificação mais avançados, o que demonstra maior polimerização. Todavia os ácidos fúlvicos contêm mais agrupamentos carboxilicos por unidade de massa em relação ao ácido húmico, sendo a composição química dos ácidos fúlvicos de C (40-50%) e N (< 1-3%) e O (44-50%) (SCHNITZER E KHAN, 1972). Os ácidos fúlvicos possuem ainda maior acidez total. Consequentemente, na sua dissociação, apresenta maior capacidade de troca catiônica 1120 $cmol_c\ kg^{-1}$, enquanto os valores típicos para o ácido húmico é 670 $cmol_c\ kg^{-1}$ e das argilas silicatadas 2:1 200 $cmol_c\ kg^{-1}$ (GUERRA et. al, 2008). Os teores de N nos ácidos húmicos também são superiores aos encontrados na fração ácidos fúlvicos, 2 - 5% e 0,7 - 2,6% respectivamente. A humina tem uma composição química similar a dos ácidos húmicos (SCHNITZER E KHAN, 1972).

Para os solos tropicais e subtropicais, a CTC da matéria orgânica pode representar um grande percentual da CTC total do solo (BAYER & MIELNICZUK, 2008).

Outra forma de avaliar a matéria orgânica, é através das relação elementar. O estoque de C numa camada de solo predeterminada é função do balanço entre entradas e saídas de C do sistema. Nesse sentido, o tempo de residência se refere à razão entre a quantidade de C no solo de um sistema em equilíbrio e a entrada anual de C no mesmo sistema. Utilizando esse conceito, pode-se dividir a matéria orgânica do solo em três compartimentos: matéria orgânica ativa - relação C/N de 15-30 e tempo de residência de 1 a 2 anos; matéria orgânica lenta - relação C/N de 10-25 e tempo de residência de 20 a 50 anos; e matéria orgânica passiva - relação C/N de 7-10 e tempo de residência de 400 a 2000 anos.

2.3 Importância da Matéria Orgânica

A matéria orgânica do solo é fonte de alimento para a fauna do solo e contribui para a biodiversidade deste, agindo como reservatório de nutrientes como o nitrogênio, o fósforo e o enxofre; constitui o principal fator da fertilidade do solo. O carbono orgânico é um elemento essencial da estrutura do solo, melhorando o ambiente físico para a penetração das raízes.

Dentro de suas características estruturais e funcionais, a matéria orgânica tem uma grande influência nas propriedades do solo e nos processos que nele ocorrem. Nas propriedades físicas a matéria orgânica atua nos mecanismos de agregação, que irá refletir na aeração, capacidade de infiltração e na retenção de água. Estes fatores, por sua vez, têm influência na intensidade nos processos de perda de solo pela erosão. Nas propriedades químicas, a matéria orgânica participa nos processos que tornam os nutrientes disponíveis para as plantas pela mineralização de compostos vegetais, na complexação de elementos tóxicos, na capacidade de troca de cátions e no poder tampão. Em relação às propriedades biológicas, a matéria orgânica atua como fonte de energia e nutrientes aos organismos do solo (BAYER & MIELNICZUK, 2008).

A decomposição da matéria orgânica é um dos mecanismos mais importantes da ciclagem de nutrientes e, por conseguinte, da sustentabilidade de ecossistemas naturais. A matéria orgânica encontra-se intrinsecamente relacionada aos demais indicadores, garantindo o papel principal como indicador de qualidade do solo. Entretanto, nenhuma dessas propriedades pode ser usada isoladamente (SANTANA & BAHIA FILHO, 1999).

A matéria orgânica absorve água (tem capacidade para uma quantidade de água cerca de seis vezes superior ao seu peso), constituindo um fator vital para a vegetação em solos naturalmente secos e arenosos. Os solos que contêm matéria orgânica têm uma melhor estrutura, que aumenta a infiltração da água e reduz a vulnerabilidade do solo à compactação, à erosão, à desertificação e aos escorregamentos.

Em termos globais, os solos contêm quantidades de carbono cerca de duas vezes superior ao presente na atmosfera e cerca de três vezes superior ao presente na vegetação.

A redução do teor de carbono orgânico do solo pode limitar a capacidade deste de fornecer nutrientes para uma produção vegetal sustentável, baixando os rendimentos e afetando a segurança do abastecimento alimentar. A redução do teor de carbono orgânico significa também menos alimentos para os organismos vivos presentes no solo, reduzindo assim a biodiversidade deste (SoCo, 2009).

A perda de matéria orgânica do solo reduz a capacidade de infiltração da água, aumentando as escorrências e a erosão. Esta, por seu turno, reduz o teor de matéria orgânica, uma vez que elimina as camadas superficiais férteis. Em condições de semi-aridez, este processo pode conduzir à desertificação.

Prevê-se que o aquecimento global acelere a decomposição da matéria orgânica, aumentando as emissões de CO_2 e acentuando as alterações climáticas. A desertificação poderá, assim, progredir em direção ao Norte. Os reservatórios de carbono, que são mantidos pelas condições climáticas frias e úmidas, libertarão quantidades consideráveis de CO_2 e metano (CH_4) para a atmosfera em condições mais quentes. A drenagem de pântanos e a recolha de turfa têm efeitos idênticos (SoCo, 2009).

2.4 Manutenção da Matéria Orgânica do Solo

A utilização da terra de forma racional por sistemas e manejos agrícolas apropriados é, portanto, uma questão fundamental para a sustentabilidade da produção agropecuária. A conservação ou recuperação da produtividade através de manejo, planejamento de uso adequado, métodos de conservação, sistema de plantio e rotação de culturas e uso de adubação balanceada, consistem em fatores de segurança e maior estabilidade na produção e ao meio (ESPINOZA E OLIVEIRA, 1984). Sendo que, além das taxas de perda de substâncias orgânicas por manejos incorretos, as regiões tropicais e subtropicais, apresentam altas temperaturas associadas às precipitações pluviométricas, resultando em altas taxas de

decomposição dos compostos orgânicos, que se relacionam ao grau avançado de intemperismo (BAYER &MIELNICZUK, 2008).

Estratégias para manutenção ou aumento de carbono orgânico envolvem o menor revolvimento do solo, estabelecimento de rotação de culturas com espécies que produzem abundantemente biomassa, manutenção dos resíduos culturais no campo e aplicação de resíduos orgânicos. As características químicas do material orgânico que entra no sistema são parcialmente responsáveis pelo estabelecimento do "status" de carbono nos solos agrícolas, bem como propriedades do solo como a textura (LEPSCH et al., 1994).

Diferentes manejos do solo podem afetar a dinâmica e conseqüentemente o teor de carbono, principal constituinte da matéria orgânica. Devido à estreita relação entre o teor de matéria orgânica e os demais atributos do solo, as variações em seu conteúdo afetarão as condições consideradas satisfatórias para a produtividade (BAYER et al. , 2000).

Diante das mudanças climáticas, o solo e suas formas de uso estão em foco, sobretudo no que se refere à agricultura. Os solos agrícolas podem atuar como dreno ou fonte de gases de efeito estufa, dependendo do sistema de manejo a que forem submetidos (IPCC, 2001). Sistemas de manejo que aumentem a adição de resíduos vegetais e a retenção de carbono no solo se constituem em alternativas importantes para aumentar a capacidade de dreno de carbono na forma de gás carbônico (CO_2) atmosférico e mitigação do aquecimento global (AMADO et al., 2001; BAYER et al., 2006).

Várias são as formas de quantificar o efeito de sistemas de manejo sobre os fluxos de carbono no sistema solo-planta-atmosfera citadas na literatura (PAULISTAN et al., 1997; JANZEN et al., 1998). O balanço de carbono no solo é dependente da relação entre as adições de carbono fotossintetizado pelas plantas (parte aérea e raízes) e as perdas de carbono para à atmosfera, resultantes da oxidação microbiana do carbono orgânico a CO2. A magnitude desses processos pode ser avaliada pela quantificação dos estoques de C orgânico no solo, em comparação ao estoque inicial de carbono - solo (COSTA et al., 2006).

A comparação entre os estoques de carbono em diversos agroecossistemas, em relação aos dos sistemas naturais existentes, tem sido utilizado para avaliar o papel do solo como fonte ou depósito de carbono (CORAZZA, 1999).

Diante do contexto apresentado, muitos estudos se direcionam para a forma de como aproveitar o que seria descartado. A utilização de fontes como os resíduos urbanos e industriais recebem atenção em função da disponibilidade e dos interesses localizados. Estudos com lodos de esgoto, lixo compostado e vinhaça, tomaram impulso em função da

crise energética e problemas ambientais causados por alguns desses produtos (ESPINOZA E OLIVEIRA, 1984).

Outras questões ambientais, relacionadas à agricultura, contribuíram sobremaneira para consolidar no país uma consciência ecológica, tão necessária à defesa dos direitos a uma natureza limpa e íntegra, capaz de assegurar ao homem a saúde e o bem estar, e a todos os outros seres o direito à vida.

Este trabalho contempla o estudo de alguns dos materiais utilizados na manutenção do carbono orgânico necessário para a agricultura como, por exemplo, os fertilizantes orgânicos.

A instrução normativa de publicação mais recente sobre os fertilizantes orgânicos é a Instrução Normativa Nº25, publicada em 23 de julho de 2009 (MAPA – SDA, 2009). Nesta se descreve sobre a definição, classificação, garantias e tolerâncias. Materiais orgânicos como: Lodo de Esgoto (matéria-prima proveniente do sistema de tratamento de esgotos sanitários), Vermicompostos (produto resultante da digestão, pelas minhocas, da matéria orgânica proveniente de estercos, restos vegetais e outros resíduos orgânicos), lixo urbano (produto obtido pela separação da parte orgânica dos resíduos sólidos domiciliares e sua compostagem) e ainda os originalmente chamados de fertilizantes orgânicos e organominerais (produto de natureza fundamentalmente orgânica).

Outro material orgânico de grande importância na agricultura é o substrato que numa definição mais genérica, conforme descrito na Instrução Normativa 14 (MAPA – SDA, 2004), substrato é o produto usado para meio de crescimento de plantas.

O conhecimento do teor de carbono orgânico nestes materiais mais o do próprio solo é de grande importância para se conhecer o conteúdo das substâncias orgânicas envolvidas em cada um dos manejos agrícola.

2.4.1 Fertilizantes orgânicos e organominerais

Normas regulamentam o segmento para que possa haver um padrão de qualidade. Para fertilizantes orgânicos a IN 25 (MAPA – SDA, 2009) rege esses regulamentos.

Os termos populares utilizados no cotidiano para os produtos de adubação orgânica são fertilizantes orgânicos (matéria prima oriunda, em sua maior parte, de fontes orgânicas) e fertilizantes organominerais (matrizes orgânicas mais macros e micro elementos).

Dentro da legislação vigente para registros estão presentes as definições para o entendimento da classificação de cada material existente no mercado. A tabela 1 abaixo os

apresenta:

Tabela 1: Classificação e descrição dos fertilizantes segundo a IN 25 (MAPA – SDA, 2009).

Classificação	Descrição do material
Classe “A”	fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados, no processo, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos, resultando em produto de utilização segura na agricultura
Classe “B”	fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo, resultando em produto de utilização segura na agricultura
Classe “C”	fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura
Classe “D”	fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura

A utilização de produtos orgânicos na agricultura é de longa data conhecida. As informações sobre adubos orgânicos dão ênfase aos orgânicos simples (produtos naturais sem misturas) como, por exemplo, estercos de bovinos e aves; aos organominerais, também muito utilizados hoje; e aos adubos verdes (ESPINOZA E OLIVEIRA, 1984).

Recentemente, entre as estratégias de fertilização, a pulverização foliar com diferentes compostos orgânicos foi introduzida no mercado, como por exemplo, ácidos húmicos.

A justificativa para esta prática encontra-se na capacidade das moléculas húmicas aumentarem a retenção de água na folha no metabolismo fotossintético e antioxidante (FUJIU et al., 1995). A pulverização foliar com ácidos húmicos também aumentou o comprimento de raiz (MALIK E AZAM, 1985) e índice de área foliar (FIGLIOLIA et al., 1994).

Estudos mostraram que ácidos húmicos podem ser usados como regulador do nível de hormônios, crescimento das plantas e aumentar a tolerância ao estresse (PICCOLO et al., 1992). Estas substâncias orgânicas não oferecem prejuízo à qualidade do ambiente (SENN, 1991).

Atualmente, há interesse crescente no uso de matéria orgânica como fertilizante e condicionador de solo. Isso pode ser atribuído a vários fatores: 1) interesse na redução do uso de fertilizantes minerais; 2) preocupação pública com os efeitos poluentes de potenciais substâncias químicas tóxicas no ambiente; 3) necessidade permanente de conservação de energia. (NARIMOTO, 2006).

A oferta de insumos agrícolas comerciais à base de compostos orgânicos para a utilização como fertilizante tem crescido bastante nas últimas décadas em todo o mundo e mais recentemente no Brasil. Estes produtos são substâncias húmicas e em sua maioria comercializada em suas frações, como ácidos fúlvicos e húmicos.

O lodo de esgoto é exemplo da tentativa de viabilização da aplicação de resíduos orgânicos advindas do tratamento de lodo de esgoto. Esta atividade é regulamentada pela IN 25 (MAPA – SDA, 2009).

O lodo de esgoto é o resíduo acumulado após o tratamento da água de esgoto, com a finalidade de torná-las menos poluída possível de modo a permitir o seu retorno ao ambiente (TSUTYA, 2000; ANDRADE E ABREU, 2006). Em sua composição, além da grande quantidade de material orgânico, estão presentes macro e micronutrientes, podendo variar com o local de origem, tempo de depuração e do processo produtivo (MELO et al., 2001).

Para as condições de solos tropicais e subtropicais, a reciclagem agrícola do lodo de esgoto apresenta vários aspectos positivos em função do clima, que expõe ao solo o intenso processo de intemperização, proporcionando rápida mineralização dos compostos orgânicos do solo. Desta forma, perdas de carbono orgânicos pelo manejo são acentuadas, chegando a 50% da matéria orgânica de origem do solo (BAYER, 2006). A parte orgânica do lodo de esgoto é constituída por diferentes grupos orgânicos, entre eles as substâncias húmicas, considerado o estágio final da evolução dos compostos de carbono no solo.

O lodo de esgoto é fonte de nutrientes e de matéria orgânica e sua aplicação em solos

agrícolas e uma forma de disposição final desses resíduos, da qual se podem obter benefícios. Sua aplicação causa aumento de carbono orgânico, melhora em parâmetros de fertilidade como aumento da capacidade de troca catiônica (TSUTYA, 2000; BAYER, 2009), aumento de pH, aumento gradual da disponibilidade de nutrientes (SILVA et al., 1998), possui papel de condicionador do solo, principal função do conteúdo orgânico do resíduo.

Além dos fatores químicos, há contribuição positiva nas características físicas do solo, como a agregação de partículas, decréscimo em sua densidade, aumento na aeração, maior capacidade de retenção de água, entre outros (TSUTYA, 2000; BAYER 2009).

O principal escopo na recomendação de fertilizantes orgânicos é a possibilidade de benefícios na manutenção ou aumento de carbono dos solos. Porém, tão importante quanto o aporte de carbono é a qualidade do material aplicado, ou seja, a composição da fração orgânica, uma vez que são amplas as possibilidades de estruturas e composições dos compostos orgânicos, podendo diminuir a degradação, não alcançando o efeito desejado (BERNAL et al., 1998, AJWA & TABATABIA, 1994, ANDRADE, 2004).

Dados mostram que a diferença entre solos não tem efeito pronunciado na taxa de degradação dos produtos orgânicos, estando este efeito relacionado às características do próprio produto (TERRY et al., 1979, ANDRADE, 2004).

A IN nº 27 (MAPA – SDA, 2006) estabelece limites para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas, foi recentemente introduzida na rotina de registro dos produtos orgânicos, para auxiliar no controle e qualidade dos produtos existentes no mercado.

A IN 25 (MAPA – SDA, 2009) também insere nos processos de registro os teores mínimos exigidos de carbono orgânico do produto (Tabela 2 e 3), seguindo a classificação descrita acima. Para que este seja cumprido de forma correta métodos foram publicados na IN 28 (MAPA –SDA, 2007), sendo que, se estes teores não forem cumpridos ou mesmo não detectados pelos métodos utilizados, serão submetidos as penalidades previstas na legislação vigente.

Tabela 2: Fertilizantes Orgânicos e Organominerais Foliares e para Fertirrigação

Fertilizante orgânico simples, mistos e compostos	C org% mín.
Sólidos	15
Fluidos	8
Fertilizantes Organominerais	C org% mín.
Sólidos	8
Fluidos	6

Tabela 3: Fertilizantes orgânicos e organominerais para solo

Orgânico simples processado	*C org% mín.
Estercos e Camas	20
Tortas vegetais	35
Turfa	15
Linhita	20
Leonardita	25
Vinhaça	3
Parâmetros de referência para outros fertilizantes orgânicos simples	15
Misto/composto	*C org% mín.
Classe "A"; "B"; "C" e "D"	15
Vermicomposto (Misto/composto)	*C org% mín.
Classe "A"; "B"; "C" e "D"	10
Fertilizantes Organominerais	C org% mín.
Sólidos	8
Fluidos	3

*valores expressos em base seca, umidade determinada a 65ºC

2.4.2 Substrato

A legislação brasileira traz uma definição genérica para substrato: produto usado como meio de crescimento de plantas (MAPA – SDA, 2004). Porém uma definição mais especifica pode ser utilizada: produto usado em substituição ao solo, para a produção vegetal, geralmente em recipientes e muitas vezes em ambientes protegidos (KAMPF, 2000), que

permite o desenvolvimento do sistema radicular desempenhando papel de suporte à planta (ADAD & NOGUEIRA, 1988), e é formulado com componentes orgânicos e/ou inorgânicos, servindo de suporte para as plantas, podendo ainda regular o fornecimento de nutrientes e água (BATAGLIA; ABREU, 2006).

A utilização de matéria orgânica como ingrediente de substrato, não só fornece nutrientes, como também tem efeito sobre a atividade microbiana, aeração, estrutura, capacidade de retenção de água, CTC e atua na temperatura do meio (PONS, 1983).

Quando se usa matéria orgânica como constituinte de substratos não se deve descuidar de doenças fúngicas. A presença de matéria orgânica na constituição do substrato é muito importante, mas em teores elevados pode favorecer a infecção do sistema radicular.

O prévio conhecimento dos atributos físicos e químicos destes materiais figura como ferramenta fundamental na sua estratégia de uso. Notoriamente, a relação C/N é o componente principal desta análise, razões maiores que 30/1, indicam material não estabilizado passível de consumo por microorganismos, sendo, por conseguinte, o nitrogênio não estará disponível ao aproveitamento pela planta.

A adição de formas minerais de nitrogênio ao composto acelera a decomposição do material concomitantemente há menor competição entre planta e microorganismos.

Há uma grande diversidade de substratos, os quais diferem em seus atributos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. No Brasil diferentes matérias primas são utilizadas de origem mineral e orgânica, usadas puras ou em misturas para compostos, ex: casca de arroz (carbonizada ou in natura), vermiculita, espuma fenólica, areia, subprodutos de madeira, fibras em geral, compostos de lixos domiciliares urbanos ou resíduos vegetais (SODRE, 2007).

Os substratos são compostos por substâncias orgânicas considerados de alto nível de estabilidade, predominando celulose e lignina e em menor porcentagem hemicelulose. Por exemplo, como a composição encontrada na casca de coco, sendo lignina (35-45%) e de celulose (23-43%) e a pequena quantidade de hemicelulose (3-12%), que é a fração prontamente atacada por microorganismos, conferem ao substrato de fibra de coco uma grande durabilidade (CARRIJO et al., 2002).

A demanda crescente por esse produto tem exigido pesquisa e regulamentação para a produção e utilização. O Brasil aprovou a legislação referente às definições e as normas sobre especificações, as garantias, as tolerâncias, o registro, embalagem e a rotulagem (MAPA – SDA, 2004) e também definiu alguns métodos oficiais para analise de substratos, mais

especificamente: umidade, densidade, capacidade de retenção de água, condutividade elétrica e capacidade de troca catiônica (MAPA – SDA, 2007a).

Sendo a capacidade de troca catiônica facultativa, porém, de importância em substratos, bem como a análise de carbono orgânico, devido a suas propriedades e que devem ser tratas de forma diferenciada para que se obtenha o resultado esperado do produto. A análise elementar para este tipo de material de grande relevância para a avaliação da decomposição da matéria orgânica, sua estabilidade de modo geral é avaliada pela relação C/N encontrada.

Partes legais também contemplam normas para contaminantes em substratos e condicionares de solos, descritas nas instruções normativas 17 (MAPA – SDA, 2007a) e instrução normativa 28 (MAPA – SDA, 2009).

2.5 Determinações de C orgânico no solo e materiais de interesse agronômico

Diante do apresentado, nota-se a importância em conhecer o teor de carbono orgânico contido no solo e em outros produtos utilizados, de forma a agregar benefícios às atividades agronômicas. Esta informação agrega dados para a avaliação estrutural e composição da matéria orgânica, permitindo conhecer a qualidade de suas frações.

Estudo de métodos para investigações sobre os teores orgânicos existem de longa data. Estes tiveram no início, as observações necessárias, para o melhor conhecimento da matéria orgânica presente nos solos.

É sabido que na composição do solo está presente de 48 a 58% de matéria orgânica, composta por carbono principalmente do elemento carbono. Van Bemmelen sugere o uso do fator 1,724 para ser utilizado na multiplicação do teor de C elementar encontrado para que se obtenha o valor de matéria orgânica presente na amostra. Padronizando assim, o teor presente de matéria orgânica no solo de 58% (NELSON E SOMMER, 1996).

Desde então, existem diversas pesquisas no âmbito de determinação do carbono orgânico, porém diante da complexidade da composição das substâncias orgânicas, busca-se o método mais adequado para a determinação. Alguns métodos foram levantados, sendo alguns desses muito bem resumidos por NELSON & SOMMERS (1982).

2.5.1 Oxidação por hidrólise ácida e determinação indireta (via úmida)

Envolve métodos de oxi-redução, em que o material orgânico sofre hidrólise ácida na presença de agente oxidante em excesso e o oxidante não-reduzido é determinado por titulação, sendo este processo denominado indireto, uma vez que o teor de carbono é calculado pelo excesso da solução que oxida o carbono. Esse processo apresenta inúmeras variações quanto ao tipo de oxidante, à forma de determinação (titulação, titulação potenciométrica ou fotocolorimétrica), à presença ou não de fonte externa de calor e os indicadores utilizados na titulação (SCHOELENBERGER, 1927; WALKLEY & BLACK, 1934; MEBIUS, 1960; RAVEH & AVNIMELECH, 1972; BARTLETT & ROSS, 1988; YEOMANS & BREMNER, 1988).

O método "Schollenberger" original ou modificado, que usa do dicromato de potássio como agente oxidante do carbono é amplamente utilizado (NELSON & SOMMER, 1996).

O procedimento de análise tradicionalmente conhecido e utilizado nas rotinas laboratoriais para a determinação do carbono orgânico está baseado na metodologia descrita por SCHOELENBERGER em 1927. As reações de oxi-redução ocorrem via úmida, com a adição de dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), agente oxidante, em meio fortemente ácido, proporcionado pelo ácido sulfúrico adicionado, onde, ocorre a oxidação do carbono à CO_2 (Equação 1). O dicromato utilizado deve ser em excesso, sendo este quantificado por titulação com sulfato ferroso, que age como agente redutor do dicromato não envolvido na reação de oxidação (Equação 2).

Equação 1: Oxidação do carbono em meio fortemente ácido

$$2\,Cr_2O_7^{2-} + 3C^0 + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 8H_2O$$

Equação 2: Titulação dos íons dicromato remanescente da reação de oxidação do carbono

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Para a determinação do carbono orgânico total, independente do método de determinação, o objetivo é transformar as diferentes formas de carbono orgânico em gás carbônico (CO_2). Nas diferentes técnicas o carbono inorgânico, geralmente na forma de carbonatos, também é detectado, caso haja. É recomendada a eliminação deste através de tratamento com soluções ácidas (BISUTO et al., 2004).

Diante da necessidade de se conhecer o teor de carbono existente independente da área de interesse (ambiental, pesquisa, industrial e outras) na vasta gama de materiais que os pode conter (BISUTTI et al, 2004), muitos são os trabalhos realizados por todo o mundo que discutem sobre o mesmo princípio da oxidação do carbono em solução sulfocromica, sendo as variáveis destes trabalhos as concentrações das soluções de reagentes utilizados, tempo de reação e controle de temperatura (SCHOELENBERGER, 1927; WALKLEY & BLACK, 1934; MEBIUS, 1960; RAVEH & AVNIMELECH, 1972; NELSON E SOMMER, 1982; TOMÉ JUNIOR, 1987; BARTLETT & ROSS, 1988; YEOMANS & BREMNER, 1988; ABNT, 1989 ; RODELLA E ALCARDE, 1994; RAIJ et al., 2001; BISUTTI et al., 2004; ABREU et al.,2006).

CIAVATTA et al, em 1989, ressalta que o dicromato de potássio, agente oxidante de maior uso, inicia sua decomposição à 160º. Assim, discute sobre a importância de se controlar a temperatura para que não se determine o teor de carbono de forma errônea. ABREU et al. (2006) ressalta ainda o uso de refluxo no momento da digestão para impedir a concentração das soluções reagentes, que consequentemente, causa o aumento da temperatura de ebulição. ABREU et al. (2006) ainda discute sobre o tempo de aquecimento, sendo 10 minutos suficiente para reagir com a maior parte do carbono orgânico do material em análise.

O MAPA oficializou métodos analíticos para determinação de carbono orgânico, conforme descrito na IN 28, para fertilizantes orgânicos e organominerais (MAPA – SDA, 2007). O método utiliza oxidação com dicromato de potássio em meio ácido para determinação do material orgânico oxidável com a aplicação de calor externo. O tempo de digestão ficou padronizado em 30 minutos, o que para a rotina laboratorial pode ser considerado fator complicador, pois limita a quantidade de determinações dia/homem. A adição de calor externo pode proporcionar a oxidação mais completa do teor de carbono total (ANDRADE E ABREU, 2006), diferentemente da metodologia sem fonte de calor externo. No entanto, as condições devem ser cuidadosamente controladas, a fim de que os resultados sejam reprodutíveis. O controle da temperatura e a padronização do tempo são de extrema importância (CIAVATTA, 1989).

A descrição de método publicada na IN 28 (MAPA – SDA, 2007), baseia em trabalhos como RODELLA E ALCARDE (1994), ABREU et al. (2006) entre outros, neste são discutidos a necessidade de se aplicar fonte de calor externo, tempo de reação e ainda o controle da temperatura, para se obter com maior eficiência a oxidação de todo o carbono orgânico. Todas estas variáveis são contempladas na descrição da metodologia na IN 28,

porém discute-se sobre a eficiência do controle de temperatura, que neste caso foi indicado o uso de vidro de relógio para tampar o recipiente, variável que merece melhor atenção.

2.5.1.1 Interferências no método

Estes métodos estão sujeitos a interferências pela oxidação ou redução de espécies químicas, que não o carbono orgânico, tais como Cl^-, Fe^{2+} e MnO_2. (SLEUTEL et al; 2006, CARTER, 1993).

A tendência de erros para Cl^- e Fe^{2+} é de superestimar, uma vez que para a oxidação do Fe^{2+} à Fe^{3+} há consumo de $Cr_2O_7^{2-}$, já para o Cl^- há o consumo de dicromato na formação de cloreto de cromila ($CrCl_2O_2$) e ainda, para MnO_2 há possível reação, entre este e o carbono, o que diminui o consumo do dicromato, que deveria ser o único agente oxidante do carbono presente, para que assim, possa ser determinado seu excesso e chegar ao teor de carbono orgânico total (NELSON & SOMMERS, 1982, BISUTTI et al., 2004).

RODELLA E ALCARDE (1994) também observaram problemas que podem ser encontrados ao analisar amostras contendo substâncias inorgânicas redutoras como o íon ferroso, sulfeto, nitrito, cloreto e demais haletos por reagirem com o íon dicromato. Porém, afirmam que dentre esses, o que possui maior efeito interferente é o íon cloreto, que pode ocorrer em grandes quantidades nos fertilizantes organominerais.

Sendo assim, observa-se a necessidade de se analisar o teor de cloreto existente e por diferença pode-se encontrar C orgânico real, ou usar uma técnica que visa à retirada de todo o cloreto presente, como, por exemplo, utilizar sulfato de prata, que leva a precipitação do interferente cloreto (BISUTTI et al., 2004).

Outros problemas associados aos métodos que utilizam dicromato envolvem suposições sobre o estado de oxidação médio do carbono orgânico no solo e na recuperação de formas altamente reduzidas de carbono orgânico do solo. Todos os métodos com dicromato assumem que o C orgânico tem estado de oxidação médio zero (NELSON E SOMMER, 1982; TOMÉ JUNIOR, 1987, RAIJ et al., 2001, BISUTTI et al., 2004), e peso equivalente a 3g por equivalente quando reage com o dicromato (Equação1) (NELSON E SOMMER, 1982) .

Adicionalmente existe a limitação de se determinar formas de carbono não orgânicas, como o carvão (NELSON E SOMMER, 1982; TOMÉ JUNIOR, 1987, RAIJ et al., 2001, BISUTTI et al., 2004).

2.5.1.2 Passivos ambientais do método

Na metodologia de oxidação do carbono orgânico total por íons dicromato são gerados resíduos Cr (VI), este apresenta alta toxicidade, pois tem alto poder mutagênico que pode causar câncer. Apesar da reação do procedimento, contemplar a redução do Cr(VI) a Cr(III), ainda resta material sem reagir, pois é necessário a adição de uma grande quantidade de dicromato. O resíduo gerado exige um trabalho adicional do tratamento do resíduo tóxico, antes do descarte (ANDRADE E ABREU, 2006).

Segundo a Agência de Substâncias Tóxicas e Registros de Doenças (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR), situada em Atlanta, EUA, o cromo é um elemento natural em plantas, rochas, solos, e esta presente em diferentes formas (Cr (0), Cr (III) e Cr (VI), sendo o Cr (III)) de ocorrência natural e Cr (0) e (VI) geralmente resultados de processos industriais, encontrando-se o cromo hexavalente em 18º na lista de prioridades de substancias perigosas publicada em 2007 (ATSDR, 2010).

Conforme a NBR 10.004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas, os resíduos são classificados como perigosos, ou Classe I (ABNT, 2004), e necessitam de formas apropriadas para transporte e acondicionamento.

2.5.2 Oxidação via seca - determinação direta da matéria orgânica

Consiste na oxidação completa do carbono por processos físicos ou químicos, recuperando-se e determinando o CO_2 resultante dessa reação (DALAL, 1979).

Dentre os métodos para avaliação de matéria orgânica, durante muito tempo utilizou-se o procedimento de incineração da matéria orgânica, conforme descrito pelo Laboratório de Referência Vegetal (LANARV), em 1988. O procedimento inicia-se pela prévia secagem a 100-110^{0}C, e em seguida realiza-se a queima em mufla 550ºC, atribuindo a perda de massa verificada entre 100 – 550^{0}C à eliminação da matéria orgânica.

Existe um ponto a ser observado na metodologia por combustão a mufla 550ºC, que é a perda por decomposição de algumas substâncias químicas, comumente existentes em fertilizantes organominerias, como por exemplo, fosfasto mono e diamônio. Estes são contabilizadas juntamente com a oxidação da matéria orgânica, o que proporciona um valor superestimado do teor de C orgânico presente (RODELLA E ALCARDE, 1994).

2.5.3 Oxidação via seca - determinação direta do carbono elementar.

Outro método via seca baseia-se em sua composição elementar, grande parte das características (grupos reacionais, maturação, estrutura, etc) de uma amostra de matéria orgânica é obtida a partir destes componentes.

A metodologia se baseia na oxidação do carbono orgânico em alta temperatura (900ºC a 1000°C), o qual através da queima da matéria orgânica libera os gases (CO_2, N_2, SO_2), sendo estes adsorvidos separadamente por uma coluna detectora específica (SLEUTEL, 2006). A quantidade de amostra utilizada é da ordem de miligramas (ELEMENTAR, 2007).

Este tipo de equipamento tem capacidade de análise simultaneamente dos elementos C, N e S presentes em amostras orgânicas ou inorgânicas na forma sólida ou líquida.

Este método é usado como padrão para determinação de carbono total, devido a sua grande precisão e reprodutibilidade e passa a existir como técnica de grande importância na determinação de carbono contido em materiais de origem biológica e mineral. Ao contrário da oxidação via úmida, esta técnica não exige trabalhos mais elaborados, nem mesmo reagentes específicos (WRIGHT & BAILEY, 2001).

A análise elementar é amplamente utilizada no auxilio a caracterização de substâncias húmicas, entretanto é uma técnica limitada quanto a informações sobre a estrutura das substâncias. Essa técnica é um recurso auxiliar, o qual permite comparações entre classes e origens de diferentes materiais, além de ser útil para avaliar a eficiência dos procedimentos de extração e purificação (HUFFMANN et al., 1985).

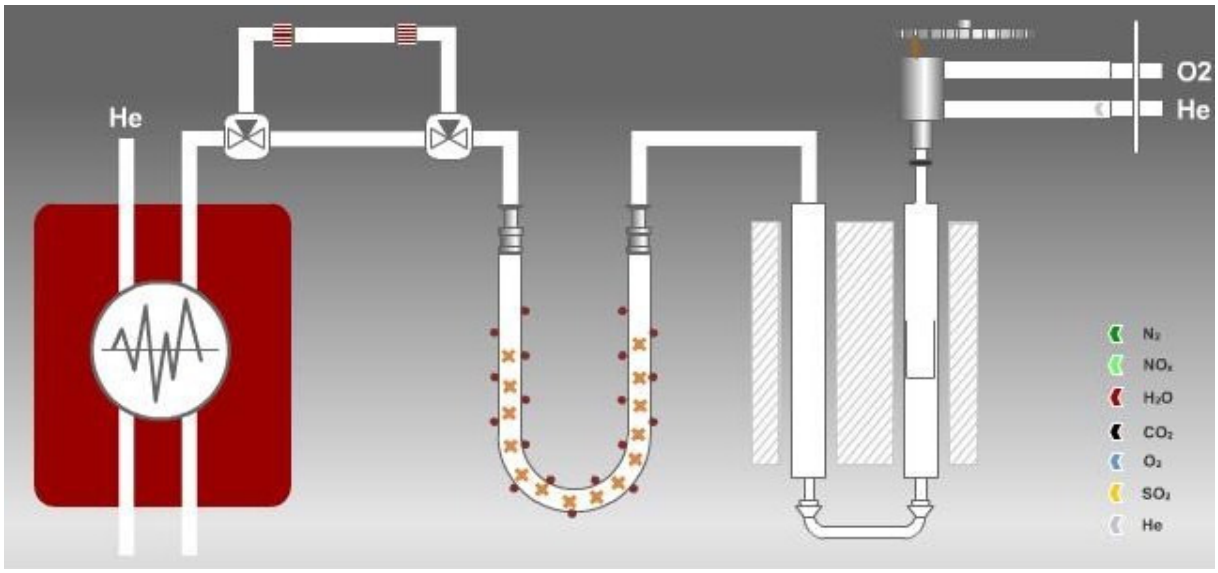
Outra desvantagem é o custo elevado de cada análise e a manutenção do equipamento que também é dispendiosa, por consumir reagentes de alta pureza como os gases utilizados (He e O_2). Existem diversos modelos no mercado para análise elementar C, N, O, H, S, a limitação de cada equipamento esta nos acessórios adquiridos, pois todos partem do principio de oxidação e redução, para se obter os gases CO_2, N_2, SO_2, que são detectados por sensores de condutividade térmica.

O equipamento utilizado dispõe de 3 tubos, por onde se ocorre toda a parte reacional do procedimento. São elas: 1) Tubo de combustão, 2) Tudo pós-combustão e 3) Tubo de redução. São utilizados preenchimentos dentro destes tubos conforme os elementos de interesse.

Para análises de C e N ou somente N os tubos são arranjados da seguinte forma: 1) tudo de combustão são adicionados óxido de cobre (CuO) misturado com Corindon (base de

óxido de alumínio), 2) tudo pós-combustão adicionado CuO e platina (Pt). O objetivo destes dois tubos é garantir a oxidação quantitativa de todos os compostos de carbono gasoso (ex: CH_3, CO e CO_2), o terceiro tubo, 3) tubo de redução é composto por tungstênio elementar (W), este tem por função absorver compostos sulfúricos e reduzir óxidos nitroso (NOx) à N_2 (Figura 1) (ELEMENTAR, 2007).

Figura 1: Esquema simplificado do interior do equipamento CNS.



Para a capacidade máxima de detecção elementar, ou seja, preparo para análises de C, N e S. Os tubos são preparados da seguinte maneira: 1) tubo de combustão: adição de óxido de tungstênio (WO_3), sendo que os tubos 2) pós-combustão e 3) redução repetem a composição conforme modo C e N, e N. No tudo de redução, deste do modo CNS há a redução de NOx e trióxido de enxofre (SO_3) para se quantificar como N_2 e SO_2 (Figura 2).

Em todos os modos descritos acima, vapores de água passam por duas etapas. A primeira é uma membrana de gás seco e a segunda é um tubo em "U" ("U-shaped") com Sincapent® (dessecante a base de pentóxido de fósforo).

A detecção dos gases é feita na ordem N_2, CO_2 e por último SO_2 . O detector de condutividade térmica funciona com duas câmaras de medição, as duas constituem de uma ponte de medição e a diferença de potencial elétrico causado pelo elemento de medição gera um indicador direto do contéudo. O arraste dos gases que serão detectados é feito com gás hélio (pureza = 99,9996%) (ELEMENTAR, 2007).

Os primeiros experimentos para determinação da composição elementar das substâncias orgânicas foram realizados por Sprengel e Berzelius entre os anos de 1826 e 1845

(STEVENSON, 1994). Segundo esses autores, esses materiais eram constituídos essencialmente por carbono (C), hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e oxigênio (O), sendo C e O os elementos mais abundantes. A utilização de analisadores elementares automáticos trouxe avanços consideráveis nesse sentido, permitindo análises rápidas e confiáveis (JIMENEZ, 1993).

Diante dos dados apresentados sobre os métodos tradicionalmente utilizados para a determinação de carbono orgânico total, há tendência em buscar otimização da oxidação de forma efetiva na totalidade do carbono existente na amostra, independente da complexidade na composição, estrutura molecular e estado físico encontrado. Dessa forma a utilização de um equipamento automatizado, que opera em alta temperatura pode substituir com eficácia métodos que despendem varias etapas e ainda reagente tóxico.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Seleções e preparo das amostras

As amostras utilizadas para a avaliação dos métodos foram selecionadas do banco de contra amostras do laboratório de análise de rotina do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) em 2008, para que estas representassem as condições reais da rotina laboratorial.

Baseado nos teores de carbono orgânico encontrado no banco, o laboratório de rotina selecionou algumas amostras de solos, fertilizantes (Tabela 4), lodos de esgoto e substratos. Estas foram então, remetidas a análise de carbono total pelo analisador elementar. No segundo momento foram selecionadas as amostras com valores que abrangeram os teores de carbono total entre os valores máximos e mínimos encontrados nas análises prévias realizadas no equipamento CNS. Para cada material foram selecionados: 10 amostras de fertilizantes (20 – 400 g kg^{-1} de Ctotal), 17 solos (2 – 80 g kg^{-1} de Ctotal), 9 substratos (14 – 450 g kg^{-1} de Ctotal) e 12 lodos de esgoto (50 – 340 g kg^{-1} de Ctotal).

Todas as amostras foram secas à 65ºC e posteriormente moídas em partículas menores ou iguais 0,09mm (mesh 170).

Para todos os métodos foram realizadas triplicatas das análises.

Tabela 4: Classificação dos fertilizantes orgânicos e organominerais:

Nº amostra	Classificação
1	Fertilizante Mineral Orgânico Mineral
2	Fertilizante Mineral Orgânico Mineral
3	Fertilizante Mineral Orgânico Mineral
4	Fertilizante Mineral Orgânico
5	Fertilizante Mineral Orgânico
6	Fertilizante Mineral Orgânico
7	Condicionador de solo
8	Fertilizante Mineral Orgânico Mineral
9	Fertilizante Mineral Orgânico
10	Fertilizante Mineral Orgânico

3.2 Métodos

3.2.1 Oxidação Via Úmida.

Dos cinco métodos utilizados neste trabalho três deles se baseiam na oxidação do carbono orgânico a gás carbônico por íons de dicromato em meio fortemente ácido. São eles: COT – C, COT – IN e CO – PO.

Para os três métodos foram realizados provas em branco, em paralelo a análise. A prova em branco foi realizada com o intuito de passar por todo o procedimento, omitindo-se a presença da amostra. Neste trabalho foi utilizado duas replicatas a cada 10 amostras.

A massa da amostra pesada foi padronizada, contendo de 50 a 100 mg de carbono.

É importante ressaltar que todos os reagentes utilizados são de grau analítico p.a. e a água utilizada foi deionizada.

3.2.1.1 Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável (CO – PO). Baseado em RAIJ, 2001.

A quantidade pesada de cada amostra dependeu da quantidade de carbono orgânico existente na amostra, de forma a não exceder 100,0 mg. Para tanto foi pesado uma quantidade de amostra entre 0,5 g e 2,0 g ($\pm$ 0,1 g).

A amostra foi pesada em erlenmeyer de 250 mL, foi adicionado 20 mL da solução de dicromato de potássio 0,167mol L^{-1} e 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, foi agitado manualmente por um minuto e deixado em repouso durante 30 minutos.

Após o repouso, a amostra foi transferida para um balão de 200 mL e avolumada com água deionizada. Uma alíquota de 5 mL foi retirada e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, com a adição de 100 mL de água, 5 mL de ácido fosfórico e 4 gotas do indicador difenilamina.

O conteúdo do erlenmeyer foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 Mol L^{-1}, padronizado. A titulação seguiu até a viragem para a coloração verde.

O seguinte cálculo foi utilizado foi:

$$C.O.(g\ kg^{-1}) = \frac{(Vb - Va) \times [Fe^{2+}] \times 1{,}5 \times 12 \times V_1}{(M \times 6 \times V_2)}$$

Onde:

Vb = volume do Fe^{2+} gasto no branco em mL;

Va = volume do Fe^{2+} gasto na amostra em mL;

[Fe^{2+}] = padronização do sulfato ferroso amoniacal em mol L^{-1} ;

1,5 = razão do nº de mols da reação entre C.O. e dicromato;

12 = massa molar carbono em g mol^{-1};

V_1 = volume do balão em mL;

M = massa inicial em g;

6 = nº de mols de Fe^{2+} que reagem com cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$

V_2 = volume da alíquota em mL.

3.2.1.2 Método de oxidação via úmida do carbono orgânico total, baseado na metodologia descrita na IN 28 (COT – IN) (MAPA – SDA, 2007).

A quantidade pesada de cada amostra dependeu da quantidade de carbono orgânico existente na amostra, de forma a não exceder 100,0 mg, para tanto foi pesado uma quantidade de amostra entre 0,5 g e 2,0 g (± 0,1 g).

A amostra foi pesada em erlenmeyer de 250 mL, adiciona-se 50 ml da solução de dicromato de potássio 0,20 mol L^{-1} medidos com exatidão (dispensador automático) e com o balão repousado em um banho de gelo e usando uma proveta, foi acrescentado vagarosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Movimentou-se suavemente o conteúdo do erlenmeyer e após a adição do ácido foi colocado um vidro de relógio e deixado em repouso por 10 minutos.

O conjunto foi, então, levado para uma chapa aquecedora por 30 minutos, com temperatura de 160ºC (± 5ºC).

Ao final do tempo o erlenmeyer foi retirado da chapa e deixado em resfriamento.

Após o resfriamento, a amostra foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL, completando o volume com água deionizada, deixando resfriar antes de cada adição de água. O balão foi homogeneizado e deixado em repouso para a decantação de resíduos.

Uma alíquota de 50 mL do extrato da amostra e das provas em branco foi transferida para erlenmeyer de 250 mL, acrescentando-se volume de 100 mL de água e 10 mL de H_3PO_4 concentrado.

Com a solução de sulfato ferroso amoniacal, com concentração aproximada de 0,5 mol L^{-1}, previamente padronizada, foi titulado o dicromato remanescente, empregando 0,5 a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde.

O seguinte cálculo foi utilizado foi:

$$C.O.(\%) = \frac{(Vb - Va) \times 9 \times C}{(G)}$$

Onde:

Vb = volume do Fe^{2+} gasto no branco em mL;

Va = volume do Fe^{2+} gasto na amostra em mL;

[Fe $^{2+}$] = padronização do sulfato ferroso amoniacal em mol L^{-1} , proveniente do calculo $C = \frac{2,0}{Vol}$

G = massa inicial da amostra em gramas.

3.2.1.3 Método de carbono orgânico total com correção, baseada na proposta Ciavatta (COT – C) (CIAVATTA, 1989)

A quantidade pesada de cada amostra dependeu da quantidade de carbono orgânico existente na amostra, de forma a não exceder 100,0 mg, para tanto foi pesado uma quantidade de amostra entre 0,5 g e 2,0 g (± 0,1 g).

A massa foi pesada em balão com fundo chato de 250 mL.

Em seguida foi adicionado 20 mL da solução 0,33 mol L^{-1} de dicromato de potássio, medidos com exatidão (dispensador automático) e com o balão repousado em um banho de gelo, usando uma proveta, foi acrescentado, vagarosamente, 26 mL de H_2SO_4 concentrado, movimentando suavemente o conteúdo.

O balão foi levado para um sistema de aquecimento tipo Sebelin, com refluxo Graham, por 10 minutos, elevando a temperatura entre 160ºC (± 5ºC) .

Ao final do tempo de reação, e resfriamento, o conteúdo do balão foi transferido quantitativamente para balão volumétrico de 200 mL, e avolumado com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Foi homogeneizado e deixado decantar os resíduos sólidos;

Foi transferida a alíquota de 10 mL do extrato da amostra e das provas em branco para erlenmeyer de 250 mL, com a adição de 100 mL de água destilada e acrescentado 5 mL de H_3PO_4, solução 1:3 (diluir 250 mL de H_3PO_4 em 500 mL de água, completar o volume e homogeneizar).

As amostras foram tituladas com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1mol L^{-1}, previamente padronizada, empregando 0,5 a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde.

O seguinte cálculo foi utilizado foi:

$$C.O.(g\ kg^{-1}) = \frac{(Vb - Va) \times [Fe^{2+}] \times 1,5 \times 12 \times V_1}{(M \times 6 \times V_2)}$$

Onde:

Vb = volume do Fe^{2+} gasto no branco em mL;

Va = volume do Fe^{2+} gasto na amostra em mL;

[Fe^{2+}] = padronização do sulfato ferroso amoniacal em mol L^{-1} ;

1,5 = razão do nº de mols da reação entre C.O. e dicromato;

12 = massa molar carbono em g mol^{-1};

V_1 = volume do balão em mL;

M = massa inicial em g;

6 = nº de mols de Fe^{2+} que reagem com cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$

V_2 = volume da alíquota em mL.

3.2.1.4 Padronização da Solução sulfato ferroso amoniacal, para a metodologia de oxidação via úmida.

É importante que se faça a padronização do sulfato ferroso amoniacal por meio da titulação de padrão primário preparada com dicromato de potássio seco por 2 horas em estufa a 100 – 120ºC.

Para a padronização foi titulada uma quantidade conhecida do padrão primário, dicromato de potássio, com a solução de sulfato ferroso amoniacal. O indicador utilizado foi difenilamina.

Para o cálculo de padronização da solução titulante de sulfato ferroso amoniacal seguiu-se a reação de oxiredução envolvida (Equação 2). Chegando ao seguinte cálculo (ANDRADE E ABREU, 2006; RAIJ et al.2001; MAPA 2007).

$$[Fe^{2+}] = \frac{5 \times Mol\ L^{-1}\ Cr_2O_7^{2-} \times 6}{V}$$

Onde:

[Fe^{2+}] = concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal padronizada em mol L^{-1}

5 = é o volume utilizado da solução primaria de $Cr_2O_7^{2-}$

mol L^{-1} $Cr_2O_7^{2-}$ = é a molaridade da solução primaria de $Cr_2O_7^{2-}$ em mol L^{-1}

6 = nº de mols de Fe^{2+} que reagem com cada mol de $Cr_2O_7^{2-}$

V = volume gasto da solução titulante sulfato ferroso amoniacal em mL

Na IN 28 (MAPA – SDA, 2007), para o cálculo sugerido deve-se seguir minuciosamente os volumes e concentrações indicados. Conforme segue-se abaixo:

Deve utilizar, em duplicata, uma alíquota de 10mL da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,20 M para erlenmeyer de 250 mL.

Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de H_3PO^4. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando 0,5 a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde.

$$C = \frac{2{,}0}{V}$$

Onde:

C = concentração da solução Fe^{2+} em relação a solução de dicromato ;

2= 10 mL da solução de dicromato x a concentração da solução de dicromato (0,20M);

V = o volume médio, em mL, do titulante gasto ;

3.2.1.5 Eliminação da interferência de íon cloreto em fertilizantes, para a metodologia de oxidação via úmida.

Para que todas as amostras estivessem nas mesmas condições, foram realizadas as três metodologias de oxidação via úmida, descritas acima. Utilizou-se íon cloreto na forma de AgCl no momento da oxidação de carbono, empregando o sal Ag_2SO_4 dissolvido em H_2SO_4 concentrado em todas as amostras.

Fez-se a mistura com 10 g de Ag_2SO_4 em 1 L de H_2SO_4 conc.

3.2.1.6 Tratamento para descarte das soluções de cromo utilizadas nas reações de oxidação

Todas as soluções contendo íon dicromato foram armazenadas conjuntamente em recipiente destinado a esta finalidade. Foi estimada a quantidade de dicromato presente e calculada a quantidade de açúcar necessário para consumir o oxidante residual.

Para cada litro de solução de dicromato residual adicionou-se 4 g de açúcar cristal.

Para certeza da completa neutralização do cromo realizou-se reação titulando-se uma alíquota com solução de Fe^{+2}.

O pH da solução tratada foi ajustado a 8,0, usando-se solução concentrada de NaOH. O precipitado obtido foi decantado e a solução sobrenadante descartada em esgoto comum. O precipitado seco foi reservado para ser depositado num local apropriado para descarte de resíduos sólidos.

3.2.2 Descrição dos Métodos por Oxidação Via Seca

3.2.2.1 Método de incineração via mufla à 550ºC (CT – I) (LANARV, 1988).

Uma massa de 5g (± 0,0001) foi pesada diretamente em cápsula de porcelana, previamente tarada;

A cápsula com a amostra foi levada à estufa em 100 – 110ºC durante 3 horas.

Retirada a cápsula da estufa, levou-se ao dessecador e foi pesada (P1) após o resfriamento.

Após a pesagem, a amostra foi para a mufla à 550ºC, mantendo a porta entreaberta para proporcionar adequada aeração. Após notar a redução do material, foi fechada completamente e mantido o aquecimento por mais 1 hora.

A amostra foi então retirada da mufla, resfriada em dessecador, e pesada (P2).

O cálculo do teor C total na amostra foi feito pela expressão abaixo:

$$\%\, C.Total = \frac{(P1 - P2).100}{M} / 1{,}724$$

Onde:

P1= peso(g) amostra seca estufa 100 – 110ºC;

P2 = Peso(g) amostra após ignição à 550ºC;

M = Massa inicial;

1,724 = fator para matéria orgânico proposto por Van Bemmelen.

3.2.2.2 Método Analisador elementar CNS (CT–CNS) (ELEMENTAR, 2007)

Para este trabalho foi utilizado o instrumento analisador elementar CNS, modelo: Vario MACRO, da marca: Elementar Analysensysteme GmbH.

Para a determinação foi utilizada uma pequena quantidade da amostra, que variou entre 50mg a 100mg ($\pm$ 0,01). As amostras foram pesadas em finas laminas de estanho, e levadas diretamente ao equipamento.

O equipamento é acionado através de um software, onde se padronizam as vazões dos gases de combustão e de arraste, O_2 (0,1 – 0,5 L/análise) e He (500/1000 L/min.), respectivamente.

A temperatura de trabalho é de 1150ºC no primeiro forno e 800 – 850ºC no segundo e no terceiro forno respectivamente.

Os reagentes sulfadiazina ($C_{10}H_{10}N_4O_2S$) e o ácido glutâmico ($C_5H_9NO_4$), ambos com alto grau de pureza, foram utilizados como padrões de referência do equipamento e na averiguação da qualidade dos resultados. A cada bateria de análise fez-se análise em 2 amostras de $C_{10}H_{10}N_4O_2S$, uma vez que o equipamento foi utilizado no modo CNS.

As colunas de detecção foram montadas em função da modalidade selecionada, dentro da capacidade do equipamento. Para este, foram utilizados os reagentes WO_3 (tudo de combustão) CuO, CuO e Pt (tudo pós-combustão) e W (tudo de redução).

A detecção dos gases é feita na ordem N_2, CO_2 e por último SO_2 por um detector de condutividade térmica .

Os resultados das análises são calculados pelo próprio software do equipamento.

3.3 Tratamento Estatístico

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste de Duncan 5% para a comparação das médias, usando-se o software S.A.S. A significância das equações de regressão foi testada pelo teste F (1 e 5 %). Além disso, foram feitas correlações lineares de Pearson (r) entre os métodos avaliados, no software XLStat.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método CT – CNS foi tomado como referência, uma vez que se trata de um método automatizado, o que diminui os erros aleatórios, sendo passível a identificação de possíveis erros sistemáticos, com o acompanhamento dos resultados obtidos pelos padrões e parâmetros pré-estabelecidos no software que acompanha o equipamento.

Foram realizadas as comparações dos resultados dos métodos para cada tipo de amostra, em relação ao método referência CT – CNS.

Na avaliação dos resultados obtidos para solo (Tabela 5), em todos os casos, as amostras analisadas pelo método CT – I diferiu estatisticamente de todos os outros métodos. Através da comparação das médias pôde-se observar a superestimação dos teores de C. O desvio padrão (Tabela 5) mostra a alta variação que ocorre na aplicação do método CT – I.

PEREIRA et al. (2006), encontraram resultados semelhantes a este trabalho, para os teores de carbono determinados por incineração 550ºC.

Os métodos por oxidação via úmida (COT – IN, COT – C e CO – PO), de modo geral, apresentaram resultados estatisticamente semelhantes aos obtidos pelo CT – CNS, comprovados pelo teste estatístico de comparação de médias (Tabela 5).

Em trabalho anterior realizado por PEREIRA et al., 2006, por métodos de oxidação via úmida, demonstram que os valores de carbono foram menores em relação aos encontrados pelo método elementar CNS.

RHEINHEIMER et al. (2008), também realizou análises do teor de carbono orgânico em amostras de solo com os métodos elementar e oxidação via úmida, com e sem fonte de calor, e observaram que os métodos de oxidação via úmida se correlacionam com o método elementar, apresentando pequena subestimação, principalmente do que diz a respeito ao método com fonte de calor externo. O método com fonte de calor externo ainda apresentou tendência a maior precisão, fato que pode ser atribuído ao controle de temperatura da digestão, que neste caso foi realizada em bloco digestor.

Esta subestimação dos teores de carbono orgânico total pelos métodos de oxidação via úmida também foram observados. Sendo provável a diferença de temperatura, existente entre o método automatizado e o método oxidação via úmida.

Os métodos COT – IN e CO – PO, mostraram superestimar os valores de carbono orgânico quando comparados aos valores do método referência (CT – CNS), com alta variação dos desvios padrão (Tabela 2) comprometendo a precisão dos resultados. Esperava-

se que para o método CO – PO o teor de carbono encontrado fosse menor que o do método referência. De forma semelhante, GATTO (2009) verificou que, o método de oxidação via úmida, do carbono prontamente oxidável (peso molecular leve), apresentou subestimação do teor de carbono. Este autor avaliou fatores de recuperação para o método, porém estes fatores variaram conforme a classe e horizonte do solo. GATTO cita ainda Walkley & Black (1934) que propõe um fator de correção de 1,3 para corrigir o percentual de CO que não tenha sido oxidado durante o processo, pois se considera que o dicromato oxida apenas 77% de CO do solo.

O método que mais apresentou semelhança ao método referência para a amostra solo, foi o método COT – C (Tabela 5), de modo que, nos desvios, calculados observaram-se menores valores quando comparados aos dos outros métodos.

Assim como este trabalho, PÉREZ (2001) encontrou bons resultados para a relação do método elementar e o método de oxidação via úmida.

STEUTEL et al. (2007), em estudo de métodos para determinação de teor de carbono orgânico total em solo, demonstraram que o método elementar é o de maior precisão, quando comparado aos métodos de oxidação via úmida

Trabalhos que envolvem a avaliação da determinação de carbono orgânico total indicam determinação ou lavagem com soluções ácidas do carbono inorgânico. Geralmente carbonatos de cálcio ou magnésio ou ainda carvão vegetal, podem estar presentes nos solos em grandes ou pequenas proporções. A determinação ou retirada do carbono inorgânico é indicada, pois pode influenciar nos valores de carbono orgânico total encontrado. O procedimento é valido para todos os métodos que envolvam a oxidação da cadeia carbônica (WRIGHT & BAILEY, 2001).

Este trabalho não contemplou o tratamento por lavagem ou determinação do carbono inorgânico. Quando avaliado o método CT – CNS, como método CO – PO, neste trabalho, pôde-se observar que não há superestimação na determinação do carbono total encontrado pelo método CT – CNS. Porém, entende-se a importância dessa indicação, principalmente quando o teor de carbono inorgânico for indicativo de contaminação da amostra.

Os resultados de carbono orgânico total para as amostras de substrato (Tabela 6) também exibiram valores elevados de desvios padrão. Neste caso a alta maturação do tipo de material orgânico existente pode causar resistência a oxidação do carbono, o que se explica a grande variação entre as determinações.

Em algumas das amostras de substratos, a superestimação do teor de carbono orgânico se confirmou para o método CT – I, porém houve casos que os teores encontrados para este método foi menor do que o teor encontrado para o método referência CT - CNS, que pode ser explicado pelo tempo de carbonização e, principalmente, pela temperatura utilizada para a metodologia (550ºC) podendo não ser suficientes para a carbonização completa da matéria prima envolvida na composição do produto, que em sua maioria se tratam de cascas de pinus e eucalipto compostadas, fibras de coco, entre outros.

Os métodos que apresentaram maior relação ao método referência, foram os de oxidação via úmida (COT –C, COT – IN e CO – PO), porém os métodos COT – IN e CO – PO demonstraram superestimação e subestimação, respectivamente. Isso era esperado, pois sabe-se que no método COT – PO não tem energia suficiente para atacar todo o carbono orgânico existente, pois não tem fonte de calor. Já para o método COT – IN, esperava –se que houve –se mesmo comportamento que o COT – C, uma vez que se trata do mesmo princípio, contudo é provável que a forma com que se descreve o controle de perda de volume pelo método COT – IN não seja suficiente, elevando a temperatura da solução em determinação, superestimando o teor de carbono.

Para as amostras do tipo fertilizantes e fertilizantes organominerais (Tabela 4) pôde-se observar que aproximadamente 80% dos resultados obtidos no método COT – C foram significativos quando comparado ao método CT – CNS, referência. Os desvios padrão encontrados para o método COT – C foram os que apresentaram menor variação, depois do método CT – CNS.

Estes resultados eram esperados, uma vez que o método utilizado como referência (CT – CNS) é automatizado e determina todas as formas de carbono presente, orgânico e inorgânico, e o COT – C que utiliza o princípio da oxidação do carbono orgânico total pela solução sulfocrômica com adição de calor externo proporciona maior eficiência na reação. Este último é uma técnica muito bem conhecida e estabelecida nos laboratório de rotina, sendo que a adição de calor externo proporciona a maior eficiência na reação e o aparato de refluxo o controle da variável, para que se tenha eficiência no objetivo do ataque na degradação ao elemento correto, evitando a decomposição do agente oxidante dicromato, por perda de volume e aumento de temperatura (ABREU, 2006).

Tabela 5: Teores médios e desvios padrão, de três repetições de carbono orgânico em dezessete amostras de solo, obtidos pelos cinco diferentes métodos

Método	CT – CNS	CT – I	COT – C	COT – IN	CO – PO	Média	Teste F		CV %
	g kg^{-1}								
Am 1	89,54 A[(1)] (0,06)	180,04 C (0,01)	71,29 B (2,38)	64,75 B (8,09)	82,87 A (0,40)	123,8	76.61	**	6,84
Am 2	79,29 BA (0,23)	142,63 D (5,03)	77,67 BC (2,05)	88,71 A (6,66)	69,22 C (4,20)	112,2	82,57	**	7,85
Am 3	68,79 A (0,35)	109,02 C (0,48)	43,27 B (1,00)	62,44 A (5,88)	42,69 B (3,72)	81,03	92,04	**	8,35
Am 4	44,38 B (1,30)	124,96 C (0,83)	40,38 B (0,65)	45,58 B (2,88)	62,67 A (8,07)	81,69	39,13	**	11,51
Am 5	45,28 AB (1,50)	97,10 C (0,21)	45,4 BA (0,88)	49,24 A (7,53)	38,82 B (1,51)	69,23	20,24	**	10,81
Am 6	33,67 A (0,07)	79,95 D (1,49)	27,79 B (2,92)	20,14 C (0,67)	36,3 A (3,99)	51,15	35,19	**	10,92
Am 7	25,31 C (0,25)	70,20 D (3,39)	26,83 C (1,97)	55,18 A (3,54)	40,48 B (6,65)	53,77	27,56	**	13,82
Am 8	23,22 B (0,13)	95,81 C (1,38)	17,68 B (0,82)	48,62 A (18,39)	27,85 A (0,49)	56,51	5,33	*	38,38
Am 9	15,33 C (0,05)	119,74 B (1,22)	12,36 C (0,11)	4,87 D (3,30)	29,29 A (4,44)	53,66	30,06	**	2,89
Am 10	13,99 C (0,16)	124,72 B (1,55)	9,35 D (1,52)	44,05 A (2,78)	14,82 C (2,43)	59,45	102,5	**	11,33
Am 11	10,92 B (0,13)	67,45 C (0,03)	14,31 B (3,37)	5,75 C (2,98)	29,43 A (0,03)	35,34	48,62	**	18,85
Am 12	10,24 C (0,06)	154,57 A (0,53)	14,06 CB (3,25)	13,5 CB (2,50)	14,99 A (0,78)	63,86	22,26	**	14,5
Am 13	8,88 C (0,41)	128,93 B (1,58)	9,03 C (1,21)	27,46 A (4,06)	27,46 BA (1,57)	59,02	34,82	**	14,17
Am 14	8,88 C (0,05)	84,52 B (2,22)	9,03 C (0,88)	27,46 A (9,40)	27,46 BA (0,40)	43,71	34,82	**	14,17
Am 15	6,06 C (0,08)	117,75 A (1,26)	7,69 CB (1,08)	12,87 B (4,69)	11,14 CB (2,36)	48,15	10,19	**	25,96
Am 16	4,44 C (0,10)	79,76 B (0,58)	13,75 B (1,22)	23,13 A (0,74)	12,3 B (3,81)	38,22	108	**	8,22
Am 17	2,24 B (0,04)	58,14 B (0,18)	2,35 B (0,44)	40,27 A (10,65)	12,81 B (0,83)	31,58	9,45	*	65,15

[1]CT – CNS: Método automatizado, Analisador elementar CNS; [2]CT – I: Método de Incineração via mufla à 550ºC; [3]COT – C: Método de carbono orgânico total com correção; [4] COT – IN: Método de oxidação via úmida do carbono orgânico total (IN 28 – MAPA – DAS, 2007); [5]CO – PO: Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável.

[6]Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Duncan à 5%;

[7] Desvio Padrão

**significativo a 1%; * significativo a 5%; ns: não significativo;

Tabela 6: Teores médios e desvios padrão, de três repetições de carbono orgânico em nove amostras de substratos, obtidos pelos cinco diferentes métodos.

Método	CT – CNS[1]	CT – I[2]	COT – C[3]	COT – IN[4]	CO – PO[5]	Média	Teste F		CV %
	g kg^{-1}								
Am 1	223,8 C[6] (9,02)[7]	275,23 A (0,08)	259,8 B (6,60)	204,5 DC (5,74)	193,2 D (20,24)	271,1	238,7	**	4,81
Am 2	459,2 B (2,41)	192,58 D (12,65)	421,8 C (10,47)	747,5 A (1,03)	289,6 E (7,31)	450	977,4	**	2,21
Am 3	458 A (1,20)	207,40 C (3,04)	391,5 A (37,72)	371,7 BA (17,28)	228,5 BC (20,89)	331,4	5,51	*	24,19
Am 4	405,7 A (2,01)	137,24 C (5,57)	367,7 A (19,57)	229,2 C (14,96)	294,4 B (4,49)	306,7	29,82	**	8,11
Am 5	318,9 B (1,22)	284,51 A (10,35)	225,4 CB (3,96)	237,5 CB (0,81)	180,6 C (11,34)	290,6	15,03	**	18,82
Am 6	443,8 A (1,14)	487,06 A (0,29)	398,7 BA (2,69)	348,4 B (4,76)	364,3 B (0,42)	322,6	41,28	**	12,74
Am 7	28,49 C (1,22)	33,54 C (2,13)	32,69 C (1,95)	83,2 B (8,71)	15,8 D (1,88)	200	15166	**	2,52
Am 8	14,42 B (0,19)	449,13 A (4,59)	18,38 B (2,05)	76,95 B (11,78)	15,53 B (0,56)	179,9	321,7	**	17,89
Am 9	222,4 B (13,68)	384,11 A (11,62)	201,9 B (22,38)	165,9 C (8,24)	92,93 D (3,14)	269,1	563,2	**	6,11

[1]CT – CNS: Método automatizado, Analisador elementar CNS; [2]CT – I: Método de Incineração via mufla à 550ºC; [3]COT – C: Método de carbono orgânico total com correção; [4] COT – IN: Método de oxidação via úmida do carbono orgânico total (IN 28 – MAPA – DAS, 2007); [5]CO – PO: Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável.

[6]Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Duncan à 5%;

[7] Desvio Padrão

**significativo a 1%; * significativo a 5%; ns: não significativo;

A eficiência da análise de carbono orgânico total pela oxidação via úmida com fonte externa de calor, foi comprovada também por CIAVATTA et al. (1989) em amostra de solo e fertilizantes. Estes levantaram a importância de se controlar a temperatura de digestão da amostra, uma vez que o dicromato tem sua decomposição acentuada a partir de 160ºC. Com a comparação de entre os métodos de oxidação com dicromato (sem fonte de calor externo) e oxidação com dicromato modificado (com fonte de calor externo), os resultados encontrados se equiparam aos do atual trabalho, pois os teores de carbono orgânico total encontrado nas oxidações com dicromato de potássio foram menores que os encontrados pelo método com fonte de calor externo. E ainda, traz dados sobre a determinação do carbono orgânico total

via analisador elementar, sendo este de correlação com o método via úmida com fonte de calor externo, assim como demonstrado no trabalho atual.

Uma das questões de interferências na metodologia de oxidação via úmida, que se discute, está presente em amostras do tipo fertilizantes organominerais. As matérias-primas envolvidas muitas vezes contêm a presença do íon cloreto, sendo que este reage com o íon $Cr_2O_7^{-2}$ e, assim, causa uma super estimativa do teor de carbono orgânico. Neste trabalho foi utilizado Ag_2SO_4, desta forma pôde-se descartar o possível efeito interferente na avaliação dos resultados obtidos.

Tabela 7: Teores médios e desvios padrão, de três repetições de carbono orgânico em dez amostras de fertilizantes, obtidos pelos cinco diferentes métodos

	CT – CNS[1]	CT – I[2]	COT – C[3]	COT – IN[4]	CO – PO[5]	Média	Teste F	CV %
	---------- g kg^{-1} ----------							
Método								
Am 1	20,95 C[6]	109,40 A	31,85 CB	26,91 C	45,34 B	62,74	238,6 **	12,68
	(1,97)[7]	(13,44)	(4,72)	(0,07)	(2,04)			
Am 2	187,2 C	292,17 A	177,2 C	247 B	185,4 C	260,1	482,5 **	4,21
	(5,92)	(11,45)	(4,88)	(13,97)	(89,51)			
Am 3	102,6 B	105,22 A	93,85 B	161,8 A	56,04 C	119,1	41,67 **	11,59
	(7,07)	(7,29)	(0,55)	(22,71)	(4,02)			
Am 4	161,4 C	362,76 A	152,5 C	243,9 B	96,51 D	256	292,1 **	8,44
	(0,09)	(3,98)	(8,09)	(38,19)	(3,98)			
Am 5	147 C	208,58 A	175,7 B	131,8 C	129,8 C	188,8	310,6 **	5,06
	(4,63)	(0,37)	(14,12)	(6,15)	(6,77)			
Am 6	215,9 C	283,82 A	210,1 DC	271,8 B	182,8 D	274	198,8 **	5,59
	(2,41)	(12,73)	(0,94)	(24,30)	(4,73)			
Am 7	259,9 B	282,08 A	239,1 B	168,9 C	197,3 C	270,3	136,9 **	6,89
	(0,12)	(27,31)	(1,40)	(11,35)	(16,74)			
Am 8	407 A	39,84 D	403 A	379,5 B	159,9 C	283,6	706,1 **	3,64
	(0,82)	(16,55)	(6,45)	(6,20)	(0,37)			
Am 9	295 B	262,24 A	277,6 C	304,5 B	234,9 D	312,8	400,4 **	2,28
	(0,01)	(6,11)	(5,02)	(6,98)	(7,61)			
Am 10	132,5 A	249,25 C	132,1 A	135,9 A	121,8 B	113,1	495,2 **	2,72
	(1,22)	(6,11)	(4,40)	(3,00)	(1,06)			

[1]CT – CNS: Método automatizado, Analisador elementar CNS; [2]CT – I: Método de Incineração via mufla à 550ºC; [3]COT – C: Método de carbono orgânico total com correção; [4] COT – IN: Método de oxidação via úmida do carbono orgânico total (IN 28 – MAPA – DAS, 2007); [5]CO – PO: Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável.

[6]Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Duncan à 5%;

[7] Desvio Padrão

**significativo a 1%; * significativo a 5%; ns: não significativo;

Os métodos COT – IN e CO – PO, também avaliados para amostra fertilizante orgânico ou organomineral, obtiveram em alguns casos semelhança entre os resultados com o método referência. Contudo, apresentaram desvio padrão médio cerca de três vezes maior que para COT – C e seis vezes para CT – CNS (Tabela 7), o que demonstrando assim, a mesma tendência que outros materiais, ou seja, alta variabilidade.

O método CT – I superestima o teor de carbono orgânico, quando comparado ao método CT – CNS. O fato pode ser explicado na contabilização de perda de compostos químicos, que não o carbono, uma vez que o princípio da metodologia esta baseado na técnica de perda de massa a temperatura de 550ºC.

RODELLA E ALCARDE (1994), em trabalho com fertilizantes, demonstraram que o método incineração via mufla a 550ºC trabalha com uma temperatura suficiente para decompor compostos químicos inorgânicos, que se presentes são contabilizados no cálculo como carbono orgânico. Neste mesmo trabalho, os autores propõem que a metodologia de oxidação do carbono via úmida com a solução sulfocromica é mais eficiente nos resultados e que a adição externa de calor é decisiva para determinação mais efetiva do teor de carbono orgânico total.

Apesar do atual trabalho não ter refletido tal questão, é de grande relevância a observação feita por CIAVATTA et al. (1991), que coloca a superestimação que pode ocorrer caso haja variação na quantidade de carbono envolvido na reação. O trabalho em discussão mostra que para o método indicado, a quantidade de carbono a ser adicionado na reação deve entre 5 a 20mg. Quando realizado o teste utilizando de 5 mg o teor de carbono orgânico total, o teor de carbono foi superestimado em 30% e quando utilizado quantidade menor de amostra, que continha 2mg de carbono para a reação de oxidação, o teor de carbono orgânico foi superestimado em 70%. A explicação esta relacionada com a decomposição do dicromato envolvido na oxidação do carbono, sendo que a concentração de carbono envolvido na reação em quantidades maiores conduz a rápida redução do dicromato, minimizando a prévia decomposição.

O lodo de esgoto (Tabela 8) foi a amostra que apresentou maiores problemas analíticos, o que provavelmente ocorreu em função da variedade de compostos orgânicos que podem existir neste tipo de amostra. Em alguns casos as amostras não diferiram estatisticamente dos resultados encontrados para o método referência, podendo ser comprovado pelos altos valores dos desvios padrão determinados.

Os coeficientes de variação (C.V) foram menores que 30%, porém, foi o que apresentou os maiores valores quando comparados aos outros materiais e em todos os métodos.

Apesar da alta variabilidade dos desvios padrão apresentada pela amostra de lodo de esgoto (Tabela 8), o método COT – CNS, tomado como referência foi o menor entre os demais métodos, seguido pelo método COT – C, como observado nas determinações realizadas para em outros tipos de amostras, como anteriormente.

Outro ponto a ser observado com relação a variabilidade é que o método CO – PO foi o que apresentou menores valores de desvio padrão (Tabela 5), porém a relação do teor de carbono obtido no método referência não se assemelham, trazendo valores subestimada para o método CO – PO. Este resultado é provável devido à composição do lodo de esgoto que contém moléculas orgânicas de difícil decomposição, e o método CO – PO não teria energia suficiente para tal feito, por utilizar apenas do calor gerado na reação do ácido sulfúrico concentrado.

Com os resultados obtidos para todos os materiais testados e métodos avaliadas neste trabalho, pôde-se perceber que os métodos baseados na oxidação via úmida e com uso de fonte de calor externo (COT – C e COT – IN) foram os que apresentaram resultados equivalentes na oxidação do carbono orgânico total, semelhante ao obtido por meio do CT – CNS.

O CT – CNS é um método automatizado que determina todas as formas de carbono presente, orgânico e inorgânico, bem como o COT – C que utiliza o princípio da oxidação do carbono orgânico total pela solução sulfocromica com adição de calor externo, foram os métodos, de modo geral, demonstraram maior eficiência na determinação do carbono orgânico total e ainda maior exatidão, fatores demonstrados em todas as amostras utilizadas para a avaliação.

O método COT – C se destacou dentre os métodos por via úmida, o que pode ser atribuído ao controle de temperatura feito com a aplicação de refluxo no processo de digestão.

O método CO – PO, como esperado, no geral subestimou os teores de carbono. Isso pode ser explicado pelo fato de não ser fornecido calor externo a reação de oxidação da amostra. A fonte de energia utilizada no processo é a gerada na reação entre o ácido sulfúrico e a água. Desta forma, a energia não é suficiente para atacar todas as complexas moléculas orgânicas, possivelmente presentes na amostra.

De modo geral, os resultados obtidos para o método CT – I foram superiores aos encontrados pelo método referência, principalmente, em amostras de fertilizantes e lodo de esgoto, que muitas vezes são compostas de materiais inorgânicos junto ao orgânico. Neste caso, apesar deste método ter sido adotado por muito tempo como oficial ao MAPA para fertilizantes, e por muitos laboratórios na rotina de análise de solo. Fica evidente que há perda de outros compostos que possam se decompor a temperatura de combustão utilizada. O que justifica a mudança para o método descrito na IN 28 (MAPA – DAS, 2007) de forma positiva, porém este trabalho mostra que há a necessidade de ajustar a forma com que se controla a perda de volume na digestão.

Tabela 8: Teores médios e desvios padrão, de três repetições de carbono orgânico em doze amostras de lodo de esgoto, obtidos pelos cinco diferentes métodos.

	CT – CNS	CT – I	COT – C	COT – IN	CO – PO	Média	Teste F	CV %
	g kg^{-1}							
Método								
	145 A[(1)]	84,11 B	127,8 BA	107,5 B	71,66 C	119,4	8,03 **	15,79
Am 1	(2,47)	(8,81)	(15,32)	(29,51)	(8,19)			
	194,8 CB	241,82 A	187,7 C	166,7 C	246,8 B	242,6	34,98 **	12,29
Am 2	(12,98)	(48,51)	(15,90)	(12,36)	(5,91)			
	177,5 B	330,10 A	183,6 B	241,2 B	155,6 B	265,4	44,44 **	16,9
Am 3	(0,45)	(3,06)	(1,72)	(81,52)	(7,20)			
	240,4 CB	247,10 A	232,7 C	277,5 B	384,4 A	312,2	42,19 **	7,5
Am 4	(3,47)	(30,99)	(14,85)	(25,08)	(2,51)			
	247,5 B	278,19 A	242,2 B	163,6 C	191,4 CB	264,8	51,03 **	11,45
Am 5	(50,77)	(2,66)	(7,29)	(6,97)	(19,52)			
	304,1 B	170,01 B	295,9 B	444 A	242,4 B	315,9	7,83 **	14,81
Am 6	(19,19)	(27,32)	(0,60)	(77,89)	(10,88)			
	346,1 A	169,61 A	255,6 A	345,9 A	249,5 A	297,9	1,82 ns	20,23
Am 7	(31,47)	(27,76)	(32,97)	(95,65)	(10,52)			
	171,2 CB	431,79 A	173,9 CB	284,8 B	130,6 C	301	35,9 **	24,44
Am 8	(3,97)	(134,98)	(17,58)	(72,07)	(19,02)			
	193,5 A	211,43 A	172,6 A	256,2 A	210,3 A	239,4	1,47 ns	45,69
Am 9	(10,00)	(199,00)	(10,90)	(114,90)	(4,80)			
	50,01 C	70,82 B	55,7 C	206,7 A	55,69 C	98,04	147 **	9,85
Am 10	(3,31)	(2,50)	(12,30)	(11,00)	(4,51)			
	288,6 BA	218,16 A	268,8 BA	367,5 A	196,7 B	299,5	3,13 ns	24,32
Am 11	(1,25)	(80,38)	(14,20)	(103,70)	(16,46)			
	272 B	328,77 A	276,3 B	286,4 B	162,8 C	312,8	229,9 **	5,5
Am 12	(4,33)	(17,93)	(23,22)	(6,57)	(8,01)			

[1]CT – CNS: Método automatizado, Analisador elementar CNS; [2]CT – I: Método de Incineração via mufla à 550ºC; [3]COT – C: Método de carbono orgânico total com correção; [4] COT – IN: Método de oxidação via úmida

do carbono orgânico total (IN 28 – MAPA – DAS, 2007); [5]CO – PO: Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável.

[6]Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Duncan à 5%;

[7] Desvio Padrão

**significativo a 1%; * significativo a 5%; ns: não significativo;

Tabela 9: Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os teores de carbono em amostras de solo, fertilizantes, substratos e lodo de esgoto, obtidos pelos diferentes métodos em relação ao método referencia.

Métodos	Tipos de amostras			
	Solo	Fertilizante	Substrato	Lodo de Esgoto
	R	R	R	R
CT – I[1]	0,266 ns	0,071 ns	0,935 **	0,161 ns
COT – C[2]	0,966 **	0,992 **	0,990 **	0,950 **
COT – IN[3]	0,770 **	0,879**	0,815 **	0,657 ns
CO – PO[4]	0,914 **	0,741 **	0,917 **	0,628 ns

** significativo a 1%; ns: não significativo

[1]CT – I: Método de Incineração via mufla à 550ºC; [2]COT – C: Método de carbono orgânico total com correção; [3]COT – IN: Método de oxidação via úmida do carbono orgânico total (IN 28 – MAPA – DAS, 2007); [4]CO – PO: Método de oxidação via úmida do carbono prontamente oxidável.

Para que os métodos avaliados sejam empregados em laboratórios de rotina e de pesquisa é necessário correlacioná-los ao método padrão (CT – CNS) para avaliar a exatidão.

Os métodos COT-C, COT-IN, COT-PO apresentaram correlações estatisticamente significativas a 1% de probabilidade. Entretanto, o maior coeficiente de correlação, para solo, foi obtido pelo método COT-C (Tabela 7). O ajuste matemático da equação para a determinação de carbono orgânico total por COT – C em referencia ao método padrão (CT – CNS) pode ser sugerida como: $C_{COT-C} = 0,7925C_{CT-CNS} + 3,0083$

Outro método que teve significância para solo foi o CO – PO, que apresentou dispersão maior que o método COT – C, mas com coeficiente de correlação alto. Já os métodos CT – I e COT – IN por apresentarem alta dispersão dos pontos, sugerem imprecisão dos métodos, sendo o coeficiente para o método CT – I não significativo (R = 0,306).

Resultados semelhantes foram encontrados, em amostras de solo, com alto coeficiente de correlação entre o método elementar e os de oxidação via úmida (PEREIRA et al. (2006); LOWTHER et al. (1990)).

Na comparação da determinação do carbono orgânico total em solos, por oxidação via úmida com fonte de calor se correlacionam ao método de combustão automatizada, segundo, demonstrando alta precisão.

Em fertilizantes orgânicos e organominerais, os resultados obtidos para os coeficientes de correlação (Tabela 9), como esperado, demonstraram ser mais precisos nas determinações de carbono orgânico pelos métodos COT – C e COT – IN, com os coeficientes relacionados respectivamente como r = 0,992 e r = 0,879. O método COT – IN novamente demonstrou maior dispersão dos pontos com relação ao método COT – C (Figura 3). Os métodos CT – I e CO – PO, não foram significativos.

STEUTEL et al. (2007), em estudo de métodos para determinação de teor do carbono orgânico total em solo, demonstrou que o método elementar é o de maior precisão, quando comparado aos métodos de oxidação via úmida. Este trabalho confirma ainda, a boa correlação existente entre o método referência CT – CNS e CO – PO, diferentemente do encontrado no presente trabalho.

O valor de correlação ($r^2 > 0,96$) é mostrado para os métodos elementar e oxidação via úmida sem fonte de calor externo, por DIECKOW et al. (2007), confirmando novamente os resultados obtidos para amostras de solo.

A equação de regressão linear para os métodos de maior eficiência em fertilizantes orgânicos e organominerais foram as seguintes:

$C_{COT-C} = 0,9413C_{CT-CNS} + 7,6621$ e $C_{COT-IN} = 0,8247C_{CT-CNS} + 48,069$

As correlações feitas para todos os métodos em relação método padrão (CT – CNS), nas amostras de substratos, foram significativas a 1% pela regressão linear de Pearson (Figura 4). O método que melhor se relacionou com o método padrão (CT – CNS) foi o COT – C, coincidindo com os resultados obtidos nas amostras discutidas anteriormente, sendo o coeficiente de correlação r = 0,990 (Tabela 9), considerado então um método com boa exatidão.

A maior dispersão, nas amostras de substratos, foi verificada para o método CT – I (Figura 4), apresentando menor coeficiente de correlação. Os métodos CO – PO e COT – IN apresentaram valores de correlação próximos entre si para as amostras de Substrato (Figura 3). A melhor correlação entre os métodos foi para o COT – C e foi a seguinte:

$C_{COT-C} = 0,9228C_{CT-CNS}$

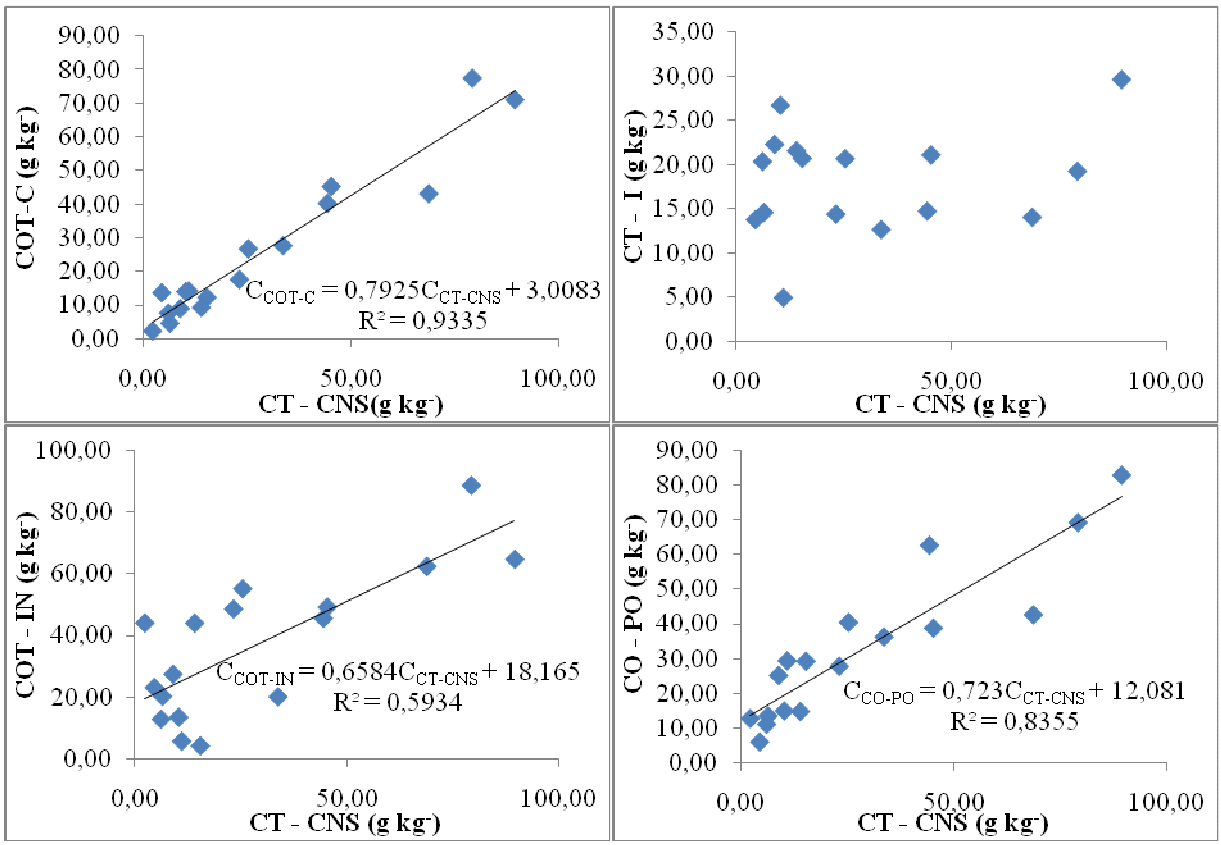


Figura 2: Correlação entre os métodos para a amostra solo.

Os métodos CT – I, COT – IN e CO – PO não estabeleceram correlação significativa para essas amostras

Por regressão linear foi proposta a equação para o método COT – C, que se correlacionou com o método padrão CT – CNS, sendo o modelo da equação seguinte:

$C_{COT-C} = 0,8184C_{CT-CNS} + 26,644$

Amostras de lodo de esgoto também foram submetidas a correlação, sendo que o único coeficiente significativo a 1% por Pearson, foi o do método COT – C (r = 0,950). A alta variação dos resultados também pôde ser observada nas comparações de médias, discutidas anteriormente. A alta dispersão dos pontos traçados na correlação pode ser observada na figura 5.

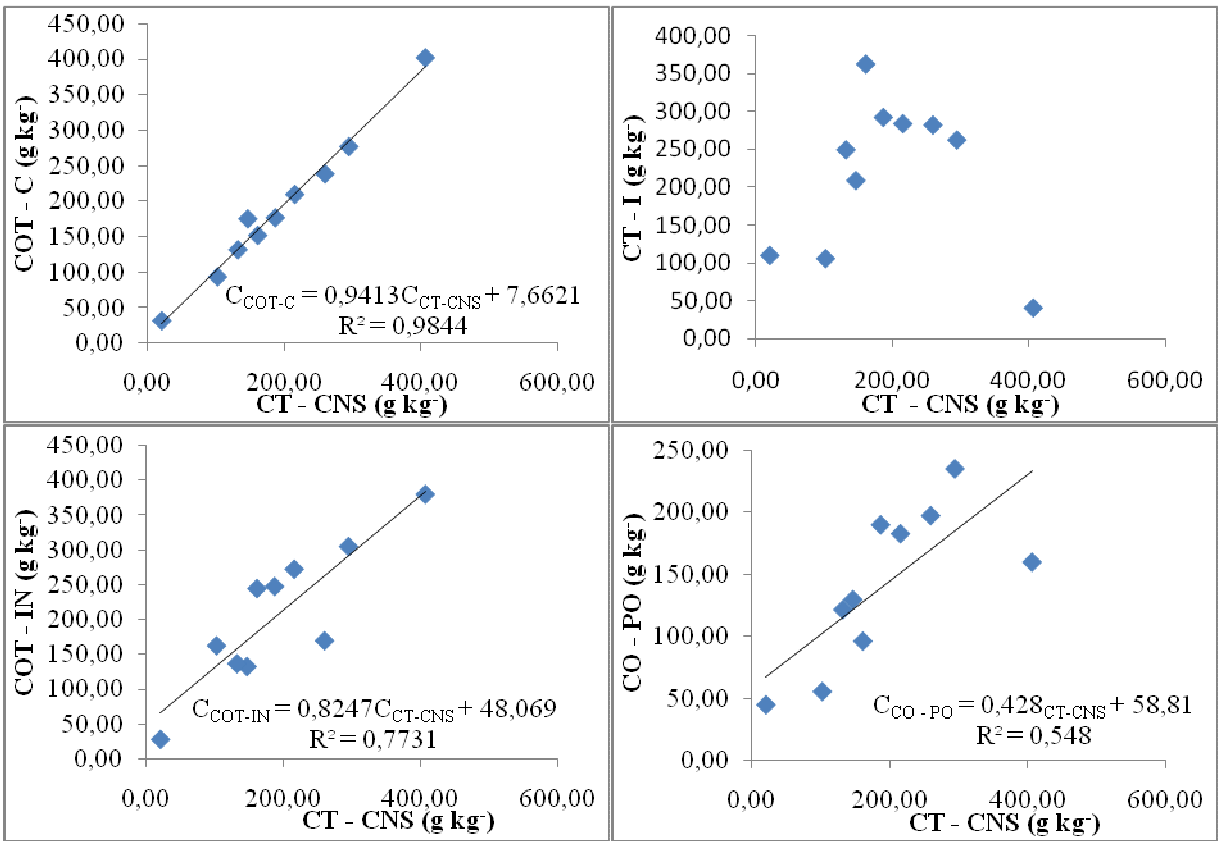


Figura 3: Correlação entre os métodos para a amostra fertilizante.

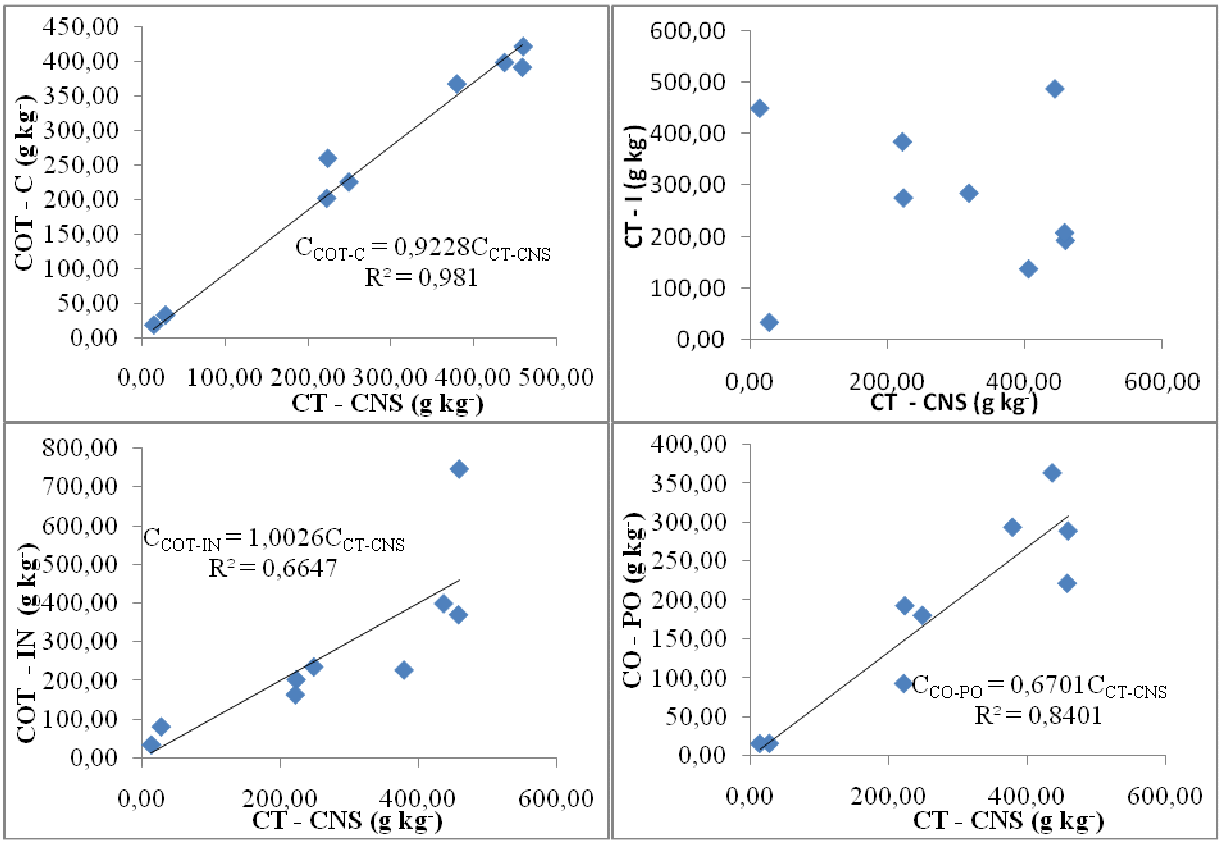


Figura 4: Correlação entre os métodos para a amostra substrato

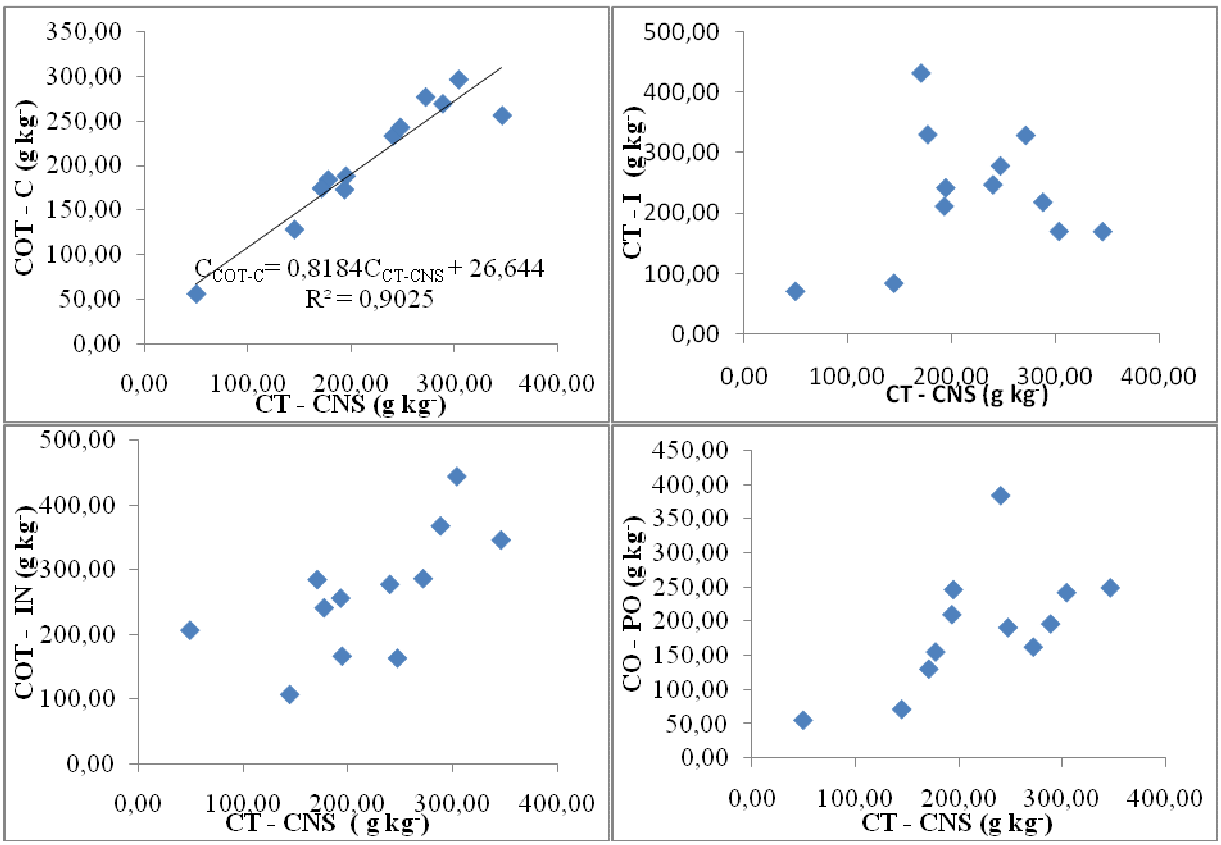


Figura 5: Correlação entre os métodos para a amostra lodo de esgoto

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No levantamento bibliográfico observa-se grande quantidade de trabalhos realizados para as amostras de solo e ainda uma razoável quantidade em avaliações de métodos de determinação de carbono orgânico total para fertilizantes. No entanto é notória a falta de trabalhos para amostras de substratos e lodos de esgoto.

O método por equipamento automatizado, como o apresentado neste trabalho, proporciona resultados satisfatórios na determinação do carbono total, sendo possível sua relação a carbono orgânico total, proporcionando seu uso em laboratório de rotina. Apesar do elevado custo inicial, ele possibilita também que um maior número de amostras sejam analisadas em um curto período de tempo.

Outro fator de extrema importância a ser avaliado como benefício, é a minimização de resíduos tóxicos gerados. O método mais utilizado atualmente nos laboratório de análise de carbono orgânico é de oxidação via úmida, que se utiliza de soluções sulfocromicas (ácido

sulfúrico concentrado e dicromato), o elemento cromo (Cr) presente nesta solução varia de Cr (IV) a Cr (III), sendo o Cr (VI) classificado como tóxico.

Desta forma, torna-se necessário o tratamento do resíduo das análises feitas com Cr (VI). Necessitando de um retrabalho em laboratório, para a redução do Cr (VI) e neutralização da solução.

O CNS ainda apresenta melhor precisão dos resultados até mesmo nas amostras de composição mais complexas como fertilizantes e lodo de esgoto.

Para o método oxidação via úmida, descrito na IN 28 (MAPA – SDA, 2007), deve-se observar a forma que se utiliza o cálculo para a obtenção da concentração de Fe e ainda o uso da fórmula para a concentração de carbono, pois a forma colocada na IN há omissão do fator 6 descrito no trabalho, referente ao processo de oxi-redução envolvido.

Ainda sobre o método descrito na IN 28 (COT – IN), esperava-se que os resultados obtidos fossem semelhantes ao método COT – C, pois ambos têm o mesmo principio de oxidação do carbono orgânico e fonte energética. Porém foi notória a falta de precisão no método COT - IN, o que pode ser atribuído a ineficiência do sistema indicado para controle de perda dos vapores da digestão. Este trabalho então sugere sua substituição pelo sistema de refluxo indicado no método COT – C.

6 CONCLUSÃO

- O equipamento automatizado de detecção elementar, neste trabalho denominado CNS, é eficiente para as determinações de carbono, tanto quanto, os métodos de oxidação via úmida com aquecimento, podendo ser implantado na rotina laboratorial para as amostras do tipo solo, fertilizante orgânico e organomineral e ainda para lodo de esgoto.

- A utilização do equipamento automatizado CNS diminui significativamente a geração de resíduos tóxicos.

- O método COT – C é o método de melhor precisão dentre os métodos avaliados com oxidação via úmida.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, M.; NOGUEIRA, P. Substratos para El cultivo sin suelo y fertirrigación. In: CADAHIA, C. (Coord.) Fertirrigación: cultivos horticolas y ornamentals. Madrid: Mundial-Prensa, 1988.

ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; FALCÃO, A. A; Protocolos de Análises Químicas. In: Análises Químicas de Resíduos Sólidos para Monitoramento e Estudos Agroambientais. 1 ed. Campinas, 2006. p. 121.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) – <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=17>. Acesso em: junho de 2010.

AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. Humic substances in soil, sediment, and water. New York: John Wiley & Sons, 1985.

AITA, C.; BASSO, C.J.; CERETTA, C.A.; GONÇALVES, C.N. & DA ROS, C.O.C. Plantas de cobertura de solo como fontes de nitrogênio ao milho. R. Bras. Ci. Solo, V.25, n.157, p.1165, 2001.

ALAN, F. W., JOHN, S. B. Organic Carbon, Total Carbon, and Total Nitrogen Determinations in Soils of Variable Calcium Carbonate Contents Using a Leco CN-2000 Dry Combustion Analyzer . Communcations in Soil Science and Plant Analysis, V.32, n.19/20, p.3243-3258, 2001.

ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais. Campinas: Instituto Agronômico, p.139-142, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT.) NBR10.004. – Resíduos Sólidos: Coletânea de normas. 2ed. Rio de Janeiro, 2004. p.71.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Fórum Nacional de Normatização. Fertilizantes Organicos – determinação do carbono orgânico – Método Walkley Black: MB-3806, 1989. 2p.

BATAGLIA, O.C.; ABREU, C.A. Análise química de substratos para crescimento de plantas: um novo desafio para cientistas do solo. Boletim Informativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v.26, n.1, p. 8-9. 2001.

BAYER, C. Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos. PortoAlegre, 1996. 240 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BAYER, C. et al. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. Soil Till Res, 2000.

BAYER, C.& MIELNICZUK, J., Dinâmica da Matéria Orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CARMARGO, F. A. O. Fundamentos da Matéria Organica do Solo – Ecossistemas Tropicais & Subtropicais. 2 ed. Porto Alegre, 2008. p 7 – 16..

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. & PAVINATO, A. Sistemas de manejo do solo e seus efeitos sobre o rendimento do milho. In: COSTA, F. S.; BAYER, C.; ZANATTA, J. A. & MIELNICZUK, J. Estoque de carbono no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. Revista Brasileira de Ciências do Solo, vol.32, p.323-332, 2008.

BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. Determination of total organic carbon – an overview of current methods. Trends in Analytical Chemistry, Amsterdam, v.23, n. 10-11, p. 716-726, 2004.

CANELLAS, L. P.; GURIDI, F.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; BRAZ-FILHO, R. Aumento da resolução de espectros de RMN 13C de ácidos húmicos em solução através do tratamento prévio com KCl 0,03 mol L-1. Química Nova, v. 24, p. 131-132, 2001.

CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. Horticultura Brasileira, 1Embrapa Hortaliças Brasília, v. 20, n. 4, p. 533-535, dezembro 2002.

CARTER, M. R. Soil Sampling and Methods of Analysis. Canadian Society of Soil Science, p. 187, 1993.

CIAVATTA, C; VITTORI ANTISARI, L AND SEQUI, P. Determination of carbon in soils and fertilizers, Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.20, p.759-773, 1989.

CHIN, Y. P.; TRAINA, S. J.; SWANK, C. R.; BACKHUS, D. Abundance and properties of dissolved organic matter in pore water of a freshwater wetland. Oceanography, v. 43, p. 1287-1296, 1998.

DIECKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, H.; BAYER, C.; DICK, D. P.; KNABNER, I. K. Comparison of carbon and nitrogen determination methods for samples of a paleudult subjected to no-till cropping systems. Sci. Agric. Piracicaba, v.64, n.5, p.532-540, 2007.

DONADIO, L.C. Propagação dos citros. In ENCONTRO PARANAENSE DE CITRICULTURA, 1., Londrina, 1986. Anais. Londrina: IAPAR, 1986.

DORAN, J.W.; PARKIN, T.B., Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J.W.; COLEMAN, D.C.; BEZDICEK, D.F.; STEWART, B.A. (eds). Defining soil quality for a sustainable environment. SSSAJ, Madison, (Publication Number 35), 1994.

ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME,. OPERATING INSTRUCTIONS, instruments starting with serial nº 11045073, abril,.

ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por Ignição, em amostras do Rio Grande do Sul, Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.31, n.2, 2007.

ESPINOZA, W.; OLIVEIRA, A. J. Anais do Simpósio sobre Fertilizantes na Agricultuta Brasileira. Simpósio sobre fertilizantes na agricultura brasileira. Brasília, p.383-388, 1984.

GILMAN G. P.; SINCLAIR D. F.; BEECH T. A.; Recovery of organic carbon by the walkley and black procedure in highly weathered soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 17 n. 8, p. 885-892, 1986.

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S, J.; CARMARGO, F. A. O, Dinâmica da Matéria Orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CARMARGO, F. A. O. Fundamentos da Matéria Organica do Solo – Ecossistemas Tropicais & Subtropicais. 2 ed. Porto Alegre, 2008. p 19 – 27.

JANOS, P. Separation methods in the chemistry of humic substances. Journal of Chromatography A, v. 983, p. 1-18, 2003.

JIMENEZ, R.R.; LADHA, J.K. Automated Elemental analysis: a rapid and reliable but expensive measurement of total carbon and nitrogen in plant and soil samples. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 24 n. 15-16, p 1897-1924, 1993.

KÄMPF, A.N. Seleção de Materiais para uso como substrato. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE SUBSTRATO PARA PLANTAS, 1., 1999. Porto Alegre. Anais. Porto Alegre: UFRGS, 2000. P. 139-145.

KIEHL, E. J. Fertilizantes Orgânicos. Ed. Agronômica Ceres LTDA, Piracicaba, 1985.

KIMBLE, J. M.; LAL, R. & FOLLETT, R. F. Methods for assessing soil C pool. In: ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por Ignição, em amostras do Rio Grande do Sul, Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.31, n.2, 2007.

KONOVA, M. M. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and soil fertility. Oxford: Pergamon Press, 1966. p. 124-151.

LANARV, Laboratório de análises de Referencia Vegetal, Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Analise de corretivos, fertilizantes e inoculados; métodos oficiais. Brasília, p.104, 1988.

LEPSCH, L. F.; MENK, J. R. F.; OLIVEIRA, J. B.Carbon Storage and other properties of soil under agriculture and natural vegetation in São Paulo State, Brazil. Soil Use and Management, v.10, p.34-42, 1994.

LOVATO, T. Dinâmica do carbono e nitrogênio do solo afetada por preparos do solo, sistemas de cultura e adubo nitrogenado. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

LOWTHER J.R.; SMETHURST, P.J.; CARLYLE, J.C.; NAMBIAR, E.K.S.; Methods for determining organic carbon in podzolic sands. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 21 n. 15-16, p 457-470, 1990.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA ABASTECIMENTO, SDA Instrução normativa Nº14, DE 15 DE DEZZEMBRO DE 2004.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA ABASTECIMENTO, SDA Instrução normativa Nº17, DE 2007ª.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA ABASTECIMENTO, SDA Instrução normativa Nº25, DE 31 DE AGOSTO DE 2005.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA ABASTECIMENTO, SDA Instrução normativa Nº27, DE 05 DE JUNHO DE 2006.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA ABASTECIMENTO, SDA Instrução normativa Nº28, DE 27 DE JULHO DE 2007.

MELO, L. C. A.; SILVA, C.A. & DIAS, B. O.; Caracterização da Matriz Orgânica de Resíduos de Origens Diversificadas. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.32, p.101-110, 2008.

MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PERREZ-MURCIA,M.D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; RUFETE, B. & PAREDES, C. Characterization of the organic matter pool in manures. Biores. Technol. In: MELO, L. C. A.; SILVA, C.A. & DIAS, B. O.; Caracterização da Matriz

Orgânica de Resíduos de Origens Diversificadas. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.32, p.101-110, 2008.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E.Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SEGOE S. Rd., Methods of soil analysis part 2: Chemical and Microbiological Properties – Agronomy Monograph no. 9. (2nd Edition). Madison: SSSA & ASA, 1982. Cap.29, p.539-579.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E.Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: BIGHAM, J. M. (Ed.) Methods of soil analysis part 3: Chemical methods. Madison: SSSA & ASA, 1996. Cap.34, p.961-1011.

NOVOTHY, E. H.; MARTIN-NETO, L., Dinâmica da Matéria Orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CARMARGO, F. A. O. Fundamentos da Matéria Organica do Solo – Ecossistemas Tropicais & Subtropicais. 2 ed. Porto Alegre, 2008. p 19 – 27.

PEREIRA, M.G.; VALLADARES, G.S.; ANJOS, L.H.C.; BENITES, V.M.; ESPÍNOLA Jr., A. EBELING, A.G.; Determinação do carbono orgânico em organossolos e solos com horizontes com elevado conteúdo de matéria orgânica. Scientia Agricola; v. 63, no. 2, p 187-193. 2006.

PÉREZ, D.V.; DE ALCANTARA, S.; ARRUDA R.J.; MENEGHELLI, N. A.; Comparing two methods for soil carbon and nitrogen determination using selected brazilizn soils.. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 32(1&2), 295-309, 2001.

PICCOLO, A.; ZACCHEO, P.; GENEVINI, P.G. Chemical characterization of humic substances extracted from organic-waste-amended soils. Bioresource Technology, v. 40, p 272-282, 1992.

PONS, A.L. Fontes e usos da matéria orgânica. IPAGRO Informa, n.26, p111-147, 1983.

RAIJ, B. van, ANDRADE, J. B., CANTARELLA, H., QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Instituto Agronômico de Campinas, p. 173-179, 2001.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. Sci. Agric., Piracicaba, V.51, n.3, p.556-562, 1994.

ROUBEUF, V.; MOUNIER, S.; BENAIM, J. Y. Solid phase extrection applied to natural waters: efficiency and selectivity. Organic Geochemistry, v. 31, p. 127-131, 2000.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênesis, 1999. p. 69-90.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker, 1972. p. 1-55.

SLEUTEL, S.; NEVE, S. D.; BENOIT, S.; and HOFMAN, G. Quantification of organic carbon in soil: A comparison of methodologies and Assessment of the carbon content of organic matter. Communications in Soil Science and Plant Analysis, v.38, p.2647-2657, 2007.

SODRÉ, G.A. Miniestaquia e substratos à base de tegumento da amêndoa do cacau e serragem na produção de mudas de cacaueiro. 2007. p. 84. Tese (Doutourado em produção vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal, 2007.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, and reactions. New York: John Willey and Sons, 1994.

SCHOLLENBERGER, C.J. A rapid aproximate method for determining soil organic matter. Soil Science**,** Baltimore, v.24, p.65-68, 1927.

STEVENSON, F.J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2.ed. New York, J. Wiley, 1994.

SUFFET, I. H.; MACCARTHY, P. Aquatic humic substances: Influence on fate and treatment of pollutants. Adavances in Chemistry, Series 219. American Chemican Society, 1989.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S. J. Análises de solos, plantas e outros materiais. In: ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por Ignição, em amostras do Rio Grande do Sul, Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.31, n.2, 2007.

TSUTYA, M.T. Alternativas de disposição final de lodo de esgotos geradisem estações de tratamento de esgoto. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, a., (Eds.). Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 259.

WOOD, S. A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). Ore Geology Reviews, v. 11, p. 1-31, 1996.

WU, L. & MA, Q.C. Relationship between compost stability and extractable organic carbon. J. Environ. Qual. In: MELO, L. C. A.; SILVA, C.A. & DIAS, B. O.; Caracterização da Matriz Orgânica de Resíduos de Origens Diversificadas. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v.32, p.101-110, 2008.