

# MÉTODOS DE DIGESTÃO X MASSAS DE AMOSTRA EM ANÁLISE DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

R. C. Boeira, V. C. B. Maximiliano, M. D. de Souza, M. P. G. de Moraes  
Embrapa Meio Ambiente – Caixa Postal 69 – Jaguariúna, SP, Brasil – CEP: 13820-000  
e-mail: [rcboeira@cnpma.embrapa.br](mailto:rcboeira@cnpma.embrapa.br)

## RESUMO

A utilização racional de resíduos orgânicos como fertilizantes na agricultura depende do conhecimento da composição química desses materiais. Na fruticultura comercial, especialmente naquela voltada à exportação, essa informação assume grande importância pelo fato da adubação orgânica representar parte dos custos de produção, os quais devem ser otimizados para permitir maior competitividade no mercado.

A análise de resíduos orgânicos é realizada, em geral, conforme métodos comumente utilizados em análise foliar. No entanto, como a composição química de muitos desses materiais difere marcadamente da composição foliar, há necessidade de se estabelecerem protocolos analíticos específicos para os mesmos.

Para a realização deste trabalho foram utilizadas amostras de cinco resíduos orgânicos oriundos da Região Nordeste do Brasil, sendo três deles *in natura* (bagaço de cana-de-açúcar; esterco caprino não curtido; esterco caprino curtido) e dois produtos orgânicos beneficiados, identificados como Ribumim (produto comercial derivado de material orgânico de origem não definida) e Pole (produto comercial derivado de esterco de frango).

Avaliou-se a eficiência de três métodos de digestão via úmida na decomposição desses resíduos: ácido sulfúrico + água oxigenada, ácido nítrico + ácido perclórico e ácido nítrico + ácido clorídrico (água régia). Concomitantemente, foi avaliada a precisão dos resultados obtidos na determinação de teores totais de cálcio, magnésio e potássio presentes nos resíduos, em função do uso de três massas de amostras (0,050, 0,100 e 0,200 g) no processo de digestão. As digestões foram efetuadas em sistema aberto, em blocos digestores providos de tubos de vidro com 25 cm de altura e 2,2 cm de diâmetro interno.

Os resultados obtidos indicaram, em geral, maior recuperação de teores dos elementos e menor coeficiente de variação entre as dez repetições com o uso de massa de amostra de 0,200 g e digestão das amostras com ácido sulfúrico + água oxigenada.

## INTRODUÇÃO

A consideração de problemas ambientais cada vez mais passa a fazer parte das preocupações do produtor agrícola, quer seja pelo risco de comprometimento do seu processo produtivo, pela poluição ambiental ou ainda porque a sua propriedade recebe os materiais poluentes de fontes externas.

Dentre os chamados impactos ambientais extrínsecos que atuam em áreas de produção, há que lembrar a adição de fontes externas de nutrientes, principalmente materiais orgânicos, que podem adicionar ao solo um ou mais nutrientes em excesso.

A principal maneira de prevenir esses problemas é estabelecer a magnitude do seu potencial de ocorrência, evitando-se que, pelo manejo, os problemas adquiram dimensões muito sérias. Isso implica em dimensionar os problemas que possam estar presentes nas diversas fontes de nutrientes, inclusive orgânicas, estabelecer seu efeito no solo após o suprimento das culturas e determinar os possíveis excessos que poderão provocar danos ambientais. Deve-se esclarecer que dados preliminares de mais de um milhar de amostras da região frutícola do Nordeste brasileiro mostram desequilíbrios químicos sérios em diversos pomares.

O uso racional de fertilizantes, minerais ou orgânicos, deve contemplar tanto os aspectos agrônômicos e econômicos quanto o da preservação ambiental. Isso implica na adequação de métodos de análise do solo e dos fertilizantes, e no estabelecimento de critérios apropriados para a interpretação dos resultados e das recomendações de adubação.

Assim, há necessidade do estabelecimento de critérios diagnósticos que sirvam de advertência para evitar danos ao processo produtivo ou ao ambiente. No caso da fruticultura, em que a economia da adubação é em geral negligenciada, costuma haver liberalidade nas adubações, o que reforça a idéia de se estudar o assunto.

Um dos principais entraves à intensificação do uso dos resíduos orgânicos na agricultura reside na falta de métodos de análise específicos, padronizados e amplamente aceitos para sua caracterização química, física e biológica.

Krug (1996) fornece indicações sobre métodos de digestão usados na análise de tecidos vegetais que podem ser aplicados na decomposição de resíduos orgânicos. No entanto, diferentemente dos tecidos vegetais, os resíduos apresentam grande variação na natureza da matéria orgânica de que são constituídos, resultando em diferentes graus de resistência à digestão conforme seu conteúdo de compostos orgânicos refratários.

Outro fator que deve ser levado em conta na análise química desses resíduos é a massa de amostra usada na digestão, de vez que o grau de heterogeneidade de muitos deles não pode ser compensado na fase de pré-tratamento (principalmente nas etapas mais críticas, de trituração e peneiramento). Tal heterogeneidade das amostras pode influenciar simultaneamente a exatidão e a precisão dos resultados.

Neste trabalho, teve-se como objetivo avaliar métodos de digestão utilizando-se as misturas [ácido sulfúrico + água oxigenada], [ácido nítrico + ácido perclórico] e água régia como extratores, avaliando-se também diferentes massas de amostra. Utilizaram-se amostras de resíduos orgânicos que podem ser usados como fertilizantes na fruticultura irrigada praticada na Região Nordeste do Brasil, visando-se obter um procedimento de fácil aplicação em laboratórios de análise de solos e de plantas, e visando fornecer subsídio para as tabelas de adubação de culturas frutícolas.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais usados foram os principais adubos orgânicos utilizados na Região Nordeste do Brasil, incluindo esterco, bagaço de cana e também fontes potenciais de agroindústrias ou de origem urbano-industrial. As amostras foram constituídas de três resíduos orgânicos *in natura*: bagaço de cana de açúcar; esterco caprino verde (não curtido, ou cru) e esterco caprino curtido; e de dois produtos orgânicos beneficiados, utilizados comercialmente, assim identificados: Ribumin (material orgânico de origem não definida) e Pole (produto derivado de esterco de frango).

As amostras foram preparadas (secas em estufa com circulação forçada de ar, à temperatura de 60° C até peso constante), moídas (quando necessário), passadas em peneira com malha de 0,5 mm e armazenadas no Laboratório de Química Inorgânica da Embrapa Meio Ambiente.

Avaliou-se a eficiência de diversos métodos de digestão na decomposição destes resíduos, determinando-se os teores de três macronutrientes neles contidos: K, Ca e Mg.

Foram efetuadas digestões via úmida dos resíduos com  $H_2SO_4+H_2O_2$ ,  $HNO_3+HClO_4$  (Tedesco et al., 1995) e  $HNO_3+HCl$  1:3 (água régia) (McGrath & Cunliffe, 1985), em sistema aberto (blocos digestores com tubos de ensaio com capacidade de 75 ml, com 25 cm de altura e 2,2 cm de diâmetro interno); funis de vidro com diâmetro de 30 mm foram colocados na extremidade superior dos tubos com o objetivo de favorecer a condensação e o refluxo dos gases e vapores gerados na digestão (Tedesco et al., 1995).

Simultaneamente, foi feito um estudo para estabelecer o tamanho mínimo de amostra que poderá ser utilizado, com base em sua heterogeneidade. Para isso, foi avaliada a precisão dos resultados obtidos na determinação dos teores totais de cálcio, magnésio e potássio dos resíduos, em função do uso de três massas de amostras (0,050; 0,100 e 0,200 g) utilizadas para cada resíduo e para cada método de digestão. Assim, cada tratamento foi composto da associação método de digestão x resíduo x massa de amostra, e teve dez repetições, totalizando 450 extratos.

A proporção entre o volume das misturas digestoras e as massas das amostras foi mantida constante conforme as recomendações originais de cada método. Um teste prévio dos blocos digestores revelou que todos apresentavam pequenas variações espaciais de temperatura, o que poderia afetar os resultados das análises. Visando anular esse efeito, os tubos de digestão contendo as amostras foram distribuídos ao acaso nos blocos digestores.

Após as digestões os extratos foram quantitativamente transferidos para balões aferidos de 25 ou 50 ml (dependendo da massa de amostra e do resíduo) e diluídos conforme indicação dos métodos, usando-se água bidestilada, seguindo-se a determinação de K, por fotometria de chama, e de Ca e de Mg por espectrofotometria de absorção atômica.

A exatidão dos resultados, que se traduz na recuperação dos teores dos elementos contidos nos resíduos e reflete a capacidade de decomposição das misturas digestoras, e a precisão, traduzida pela variabilidade dos resultados entre as repetições, foram avaliadas por meio de estatística descritiva.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No desenvolvimento de protocolo de análise de resíduos orgânicos, buscou-se estipular aquele mais adequado, tanto econômica quanto ambientalmente, para cada tipo de resíduo com potencial de uso como fertilizante na fruticultura irrigada do Nordeste, seguindo-se o seguinte roteiro:

- 1) definição das massas de amostras a serem testadas (revisão de métodos em uso em laboratórios brasileiros);
- 2) preparo das amostras dos resíduos orgânicos (secagem, trituração e peneiragem), registro e armazenamento no laboratório;
- 3) definição dos métodos de digestão dos resíduos a serem testados;
- 4) digestão das várias massas de amostras por três métodos e obtenção dos extratos para análise;
- 5) determinação dos teores de cálcio, magnésio e potássio nos extratos obtidos;
- 6) estatística descritiva dos dados obtidos;
- 7) definição do método mais adequado para a digestão dos resíduos e o tamanho mínimo de amostra a ser usado na digestão.

Verificou-se uma grande variabilidade de composição química em função da natureza dos materiais residuários, como pode observar-se no Quadro 1, onde são apresentados os dados experimentais.

Quadro 1. Médias e coeficientes de variação dos teores de Ca, Mg e K (base seca) determinados nos resíduos orgânicos em função das misturas digestoras e massas de amostras utilizadas nos testes (10 repetições).

Mistura digestora	Pole			Bagaço de cana			Esterco caprino fresco			Esterco caprino curtido			Riúmen			
	0,050	0,100	0,200	0,050	0,100	0,200	0,050	0,100	0,200	0,050	0,100	0,200	0,050	0,100	0,200	
	Cálcio (%)															
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Média	8,0	8,6	9,7	0,1	0,1	0,1	2,8	3,1	3,5	3,8	4,7	4,5	0,8	1,0	1,0
	CV	10,1	28,4	4,8	17,6	28,3	18,1	15,5	14,6	25,4	16,3	17,8	7,3	10,6	10,4	6,9
HNO <sub>3</sub> + HCD <sub>4</sub>	Média	8,1	8,1	8,1	0,1	0,1	0,1	2,6	3,1	2,9	3,5	4,1	4,0	1,1	0,9	0,8
	CV	6,4	7,3	4,5	31,5	19,9	12,9	7,7	3,5	12,6	7,1	6,8	5,6	74,5	4,5	42,7
HNO <sub>3</sub> + HCl	Média	7,9	7,1	*	0,1	0,1	*	3,1	2,6	*	3,7	3,4	*	0,8	0,9	*
	CV	16,3	11,3	*	36,6	18,3	*	15,8	16,2	*	8,3	6,0	*	18,1	21,2	*
	Magnésio (%)															
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Média	1,0	1,1	1,3	0,0	0,0	0,1	1,3	1,2	1,3	1,5	1,3	1,4	0,4	0,5	0,5
	CV	5,3	9,2	3,0	10,4	17,5	7,8	18,0	9,5	4,8	14,0	20,9	9,2	11,7	9,6	27,0
HNO <sub>3</sub> + HCD <sub>4</sub>	Média	1,2	1,2	1,1	0,1	0,1	0,1	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,4	0,5	0,6	0,5
	CV	8,0	6,0	5,4	12,3	12,7	9,6	6,1	8,3	9,3	9,8	6,2	11,1	11,8	18,5	27,0
HNO <sub>3</sub> + HCl	Média	1,1	0,9	*	0,1	0,04	*	1,4	1,4	*	1,5	1,3	*	0,5	0,6	*
	CV	16,4	12,2	*	33,5	9,9	*	7,0	16,3	*	17,9	10,9	*	10,1	31,1	*
	Potássio (%)**															
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Média	2,5	2,3	2,1	0,1	0,1	0,1	2,1	2,5	2,2	3,1	3,0	2,8	0,2	0,2	0,2
	CV	8,2	4,0	14,0	16,9	10,4	22,0	18,8	10,1	15,0	27,3	10,0	12,7	25,2	4,8	16,0
HNO <sub>3</sub> + HCl	Média	2,0	2,5	*	0,1	0,1	*	2,8	2,5	*	3,2	3,0	*	0,2	0,2	*
	CV	11,2	15,4	*	43,0	15,2	*	10,4	7,0	*	12,6	9,3	*	4,6	24,8	*

\* Amostras perdidas por transbordamento na digestão.

\*\* Não determinado no extrato nítrico-perclórico em virtude de existirem problemas de solubilidade de KCD<sub>4</sub> em água.

Houve grande variação na recuperação dos teores de cálcio, magnésio e potássio, tanto entre as misturas digestoras quanto entre as massas de amostras. Os valores do coeficiente de variação entre as repetições variaram de 3,5 a 74,5% para Ca; 3,0 a 33,5% para Mg e 4,0 a 43,0% para K.

O bagaço de cana-de-açúcar apresentou os menores teores de todos os elementos analisados, seguido do resíduo processado Ribumin.

Dadas as dificuldades de boa homogeneização do bagaço de cana-de-açúcar na fase de moagem e peneiramento, observa-se que houve tendência de maiores coeficientes de variação quando se trabalhou com massas menores deste resíduo.

Com a massa de 0,200 g e digestão com água régia houve perda de amostra de todos os resíduos devido a transbordamento, causado por borbulhamento da mistura entre os ácidos e os resíduos. Isso ocorreu apesar de se ter tido o cuidado de adicionar o HNO<sub>3</sub> às amostras um dia antes, à tarde, para permitir uma pré-digestão a frio.

O resíduo Ribumin não foi totalmente solubilizado por nenhuma das misturas de digestão em qualquer massa de amostra, supondo-se que o mesmo deve apresentar grande quantidade de compostos orgânicos refratários.

A análise dos dados indicou, em geral, maior recuperação de teores dos elementos e menor coeficiente de variação entre as repetições no tratamento com o uso de massa de amostra de 0,200 g e digestão das amostras com ácido sulfúrico e água oxigenada.

## **CONCLUSÃO**

O método de digestão com a mistura [ácido sulfúrico + água oxigenada] utilizando-se massa de amostra de 0,200 g de resíduos orgânicos apresenta maior taxa de recuperação de Ca, Mg e K do que os métodos em que a extração é feita com água régia ou com os ácidos nítrico e perclórico, ou utilizando-se massas menores de amostras.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Krug, F.J. (ed.) I Workshop on methods of sample decomposition: pré-tratamento de amostras. Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. 1996. 106p.
2. McGrath, S. P.; Cunliffe, C. H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. J. Sci. Food Agric. v. 36, p. 794-798, 1985.
3. Tedesco, M.J.; Gianello, C.; Bissani, C.A.; Bohnen, H; Volkweiss, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS. 1995. 174p. (Boletim Técnico n. 5). 2 ed. rev. amp.