Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Danielle Xanchão Dominguez

Caracterização de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Rio de Janeiro
2007

Danielle Xanchão Dominguez

Caracterização de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria

Co-orientador: Dr. Vinicius de Melo Benites

Rio de Janeiro
2007

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

D671 Dominguez, Danielle Xanchão.
Caracterização de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos. \ Danielle Xanchão Dominguez. – 2007.
113 f.

Orientador : Luiz Claudio de Santa Maria.
Orientador : Vinicius de Melo Benites.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Fertilizantes orgânicos - Teses. 2. Matéria orgânica – Teses. 3. Carbono – Teses. 4. Adubos e fertilizantes líquidos – Teses. I. Santa Maria, Luiz Claudio de. II. Benites, Vinicius de Melo. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 631.8

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Danielle Xanchão Dominguez

Caracterização de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovado em 18 de janeiro de 2007

Banca Examinadora:

_____

Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

_____

Dr. Vinicius de Melo Benites
EMBRAPA Solos

_____

Dr. Daniel Vidal Perez
EMBRAPA Solos

_____

Profª. Fernanda Margarida Barbosa Coutinho
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro
2007

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Luiz e Abigail e à minha irmã Isabela, que pelo apoio, dedicação e carinho me possibilitaram chegar ao final de mais uma jornada. E aos verdadeiros e queridos amigos.

AGRADECIMENTOS

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” Vinicius de Moraes.

À Fernanda Coutinho e ao Aluisio Granatto pelo incentivo, amizade e oportunidades

Ao Vinicius Benites pelas oportunidades, carinho, amizade, orientação e conhecimentos transmitidos

Ao Luiz Claudio de Santa Maria pela amizade, dedicação em me orientar e estar sempre “online”

À técnica Rita da UERJ pelas análise de infravermelho

Ao técnico Roberto Grégio da Embrapa Agrobiologia por ter me oferecido ajuda para liofilizar as amostras

Ao professor Bruno Szpoganicz da Universidade Federal de Santa Catarina por ter feito as titulações potenciométricas dos fertilizantes

Aos funcionários da Embrapa Solos (estagiários, técnicos de laboratório e pesquisadores) que contribuíram com pelo menos um pouquinho de sua atenção e trabalho para que as minhas análises e dissertação fossem concluídas, em especial: aos estagiários Rondineli, Eduardo, Lucas, Celeste, Graciane e Luciana Rios; aos técnicos Gilson, Rojane, Lílian, Viviane e Janine e os pesquisadores Silvio Tavares, Heitor, Etelvino, Beata e Pedro Machado

Aos pesquisadores da Embrapa Solos José Carlos Polidoro, Daniel Vidal e Jorge Lima pela amizade e paciência em me ajudar no que era preciso

À minha tia e madrinha Ângela, minha tia Assunção e meu cunhado Rodolfo

Aos meus amigos queridos pelo carinho, apoio e compreensão nessa fase da vida, em especial: a amiga/irmã Thais, Gabriela Breia, Ivana, Ana Gomes, Marcelinha, Raquel, Joyce, Samantha, Pat, Nayrene, Adelson e Fernando Walcacer

À Bioson organics Ltda, Fish Indústria e Comércio de Fertilizantes Ltda, Agrodubo – Adubos e Fertilizantes Ltda, Florestal S.A., Valeagro Comércio Importação e Exportação Ltda, Coda Companhia de Agroquímicos S.A., e em especial a DAG Química Ltda por acreditarem no trabalho desenvolvido e fornecimento de amostras de seus produtos

Ao Hideraldo, Ailena, Érika e José Guilherme, funcionários do Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento pela informações fornecidas

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado ao Programa de Pós-graduação da UERJ (Mestrado em Química).

RESUMO

DOMINGUEZ, Danielle Xanchão. *Caracterização de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos*. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

O uso de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos têm crescido bastante no mundo e também no Brasil, nas últimas duas décadas. Esse rápido crescimento da demanda por esses produtos levou o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento a buscar novas metodologias para a verificação da qualidade dos mesmos. Este trabalho tem como objetivo obter informações sobre a natureza desses fertilizantes, avaliando metodologias existentes e testando novos métodos, visando contribuir para o desenvolvimento de um protocolo de controle de qualidade a ser adotado pelo Ministério da Agricultura e pelas empresas produtoras. Em uma primeira etapa, os fertilizantes foram caracterizados por meio de análises físicas e químicas conforme os métodos de rotina previstos na legislação. Adicionalmente, foram avaliados diferentes métodos de determinação de carbono, além do fracionamento das substâncias húmicas presentes nas amostras de fertilizantes, e posterior determinação do teor de carbono nas frações ácido húmico e fúlvico. Por meio da titulação potenciométrica, fez-se a especiação, identificação e quantificação dos grupos funcionais mais reativos presentes nas amostras. Na segunda etapa do trabalho, purificaram-se os ácidos húmicos de 15 amostras de fertilizantes. Após esse procedimento foi realizada a caracterização dos ácidos húmicos por espectrometria no infravermelho (FTIR) e por análise elementar (CHN). Os fertilizantes avaliados apresentaram grande variação em relação aos atributos analisados. Foram Observadas variações acentuadas em relação aos teores de carbono orgânico e carbono total, como também na qualidade dos compostos orgânicos presentes nos fertilizantes, o que deve refletir na sua eficiência agronômica. Pela correlação entre os métodos utilizados, observou-se a possibilidade de substituição de métodos de difícil execução, por métodos simplificados de baixo custo, permitindo sua aplicação em análises de rotina. Novos estudos, abrangendo um maior espectro de amostras, devem ser conduzidos para que se possam determinar parâmetros para os diferentes atributos químicos e físicos desses produtos, subsidiando tecnicamente a legislação.

Palavras-chave: Fertilizantes orgânicos. Matéria orgânica. Carbono. Adubos e fertilizantes líquidos.

ABSTRACT

The use of organic and organic-mineral fertilizers has grown fastly in the world and also in Brazil in the last two decades. This fast increase in the demand for these products took the Ministry of Agriculture to search new methodologies for the verification of their quality. This work has objective of obtaining information on the nature of these fertilizers, by evaluating existing methodologies and testing new ones, contributing to the development of a quality control protocol to be adopted by the Ministry of Agriculture and the producing companies. In a first stage, the fertilizers were characterized by means of physical and chemical analyses as the foreseen methods of routine in the legislation. Additionally, different methods of carbon determination were evaluated, beyond the humic substances fractionation in the samples of fertilizers, and posterior determination of the carbon in the humic and fulvic fractions. The most reactive functional groups in the samples were identified and quantified by potentiometric titration. The humic acids of fifteen fertilizer samples were extracted and purified. The humic acids were characterized by infrared spectrometry (FTIR) and elemental analysis (CHN). The evaluated fertilizers presented a large variation in relation to the analyzed characteristics. Large variations in relation to the levels of organic carbon and total carbon were observed, as well as in the quality of organic compounds in fertilizers that was reflected in its agronomic efficiency. By the correlation between the used methods, it was observed the possibility of substitution of methods of difficult execution for simplified methods of low cost allowing their application in routine analyses. New studies including a more representative set of samples must be carried out in order to determine parameters for the different chemical and physical attributes of these products given technical subsides to the legislation.

Keywords: Organic fertilizers. Organic matter. Carbon. Liquid fertilizers.

Sumário

1. Introdução 18
2. Revisão bibliográfica 20
3. Objetivo 38
4. Materiais e métodos 39
4.1. Produtos químicos 39
4.2. Equipamentos 40
4.3. Métodos 41
4.3.1. Caracterização do produto comercial 42
4.3.1.1 Caracterização física 42
4.3.1.1.1 Determinação de densidade, teor de sólidos totais e umidade 42
4.3.1.2. Caracterização química 43
4.3.1.2.1. Determinação de pH e condutividade elétrica 43
4.3.1.2.2. Determinação de macronutrientes, micronutrientes e metais pesados 43
4.3.1.3. Métodos de determinação de carbono e matéria orgânica 44
4.3.1.3.1. Determinação do teor de carbono orgânico oxidável 44
4.3.1.3.2. Determinação de matéria orgânica por calcinação 45
4.3.1.3.3. Análise elementar 46
4.3.1.4. Teor de carbono nas frações húmicas isoladas 46
4.3.1.5. Densidade ótica 48
4.3.1.6. Titulação potênciométrica 48
4.3.2 Caracterização dos ácidos húmicos extraídos dos produtos comerciais 49
4.3.2.1 Extração e purificação das substâncias húmicas para fins espectroscópicos 49
4.3.2.2 Caracterização espectroscópica na região do infravermelho 50
4.3.2.3. Análise elementar 50
4.3.3 Análises estatísticas

5. Resultados e discussão 52
5.1. Caracterização do produto comercial 52
5.1.1. Caracterização física 52
5.1.2. Caracterização química 55
5.1.2.1. pH e condutividade elétrica 55
5.1.2.2. Teores de nutrientes e metais pesados 58
5.1.3. Teores de carbono e matéria orgânica 66
5.1.4. Teor de carbono nas frações húmicas isoladas 72
5.1.5. Densidade ótica 78
5.1.6. Titulação potenciométrica 80
5.2. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos das amostras de fertilizantes 82
5.2.1. Espectrometria na região do infravermelho 82
5.2.2. Análise elementar dos ácidos húmicos purificados 86
5.3. Análise de agrupamento das amostras de fertilizantes de acordo com suas características químicas 87
6. Conclusões 90
7. Referências Bibliográficas 92
Anexo 1 102
Anexo 2 105

Lista de figuras

- Figura 1 - Relação entre o teor de sólidos totais e densidade pelo método do cadinho nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais 54
- Figura 2 - Relação entre o teor de sólidos totais e densidade pelo método do liofilizador nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais 54
- Figura 3 - Regressão linear entre condutividade elétrica e teor de sólidos totais 58
- Figura 4 - Relação entre o teor de carbono orgânico total determinado por via úmida (CYB) e o carbono total determinado pela análise elementar (CHN), em amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais líquidos 68
- Figura 5 - Relação entre o teor de carbono total determinado pela perda por ignição (PPI) e o carbono total determinado por análise elementar (CHN), em amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais 70
- Figura 6 - Relação entre a condutividade elétrica e o teor de cinzas 71
- Figura 7- Histograma dos teores de carbono orgânico na forma de ácidos fúlvicos 74
- Figura 8- Histograma dos teores de carbono orgânico na forma de ácidos húmicos 74
- Figura 9 - Relação entre o teor de carbono orgânico total e teor de carbono no extrato húmico total 75
- Figura 10- Histograma dos teores de carbono orgânico total nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais 76
- Figura 11- Histograma dos teores de carbono no extrato húmico total das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais 76
- Figura 12 - Relação entre o teor de carbono orgânico total e o teor de carbono orgânico nos ácidos fúlvicos nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais 77
- Figura 13 - Relação entre o teor de carbono orgânico total e o teor de carbono orgânico nos ácidos húmicos nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos 77
- Figura 14 - Curvas de titulação potenciométrica de uma amostra de fertilizante orgânico 80

- Figura 15 - Espectros de infravermelho de ácidos húmicos extraídos de fertilizantes orgânicos e organominerais 85
- Figura 16 – Distribuição das amostras no espaço bidimensional formado pelas variáveis canônicas 1 e 2, obtidas a partir da análise de componentes principais das características químicas de amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais. 89

Lista de tabelas

- Tabela 1- Classificação e material de origem dos fertilizantes orgânicos e organominerais 41
- Tabela 2- Valores médios de umidade, densidade e teor de sólidos totais determinados pelos métodos do cadinho e do liofilizador nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos 53
- Tabela 3- Valores médios de dez repetições da amostra D20 para umidade, teor de sólidos totais e densidade pelos métodos cadinho e liofilizador 55
- Tabela 4- Valores de pH e condutividade elétrica das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos 56
- Tabela 5- Limites de condutividade elétrica utilizados para águas em fertirrigação e irrigação 57
- Tabela 6- Valores de limites de detecção obtidos no espectrômetro de emissão por plasma 59
- Tabela 7- Concentração em massa/massa dos elementos analisados nos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos 60
- Tabela 8- Concentração em massa/volume dos elementos analisados nos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos 61
- Tabela 9- Limites máximos de metais pesados estabelecidos pela Instrução Normativa nº 27, 2006 62
- Tabela 10- Limites da União Européia para metais pesados em solo ($mg.Kg^{-1}$ de matéria seca) 64
- Tabela 11- Número de aplicações de cada fertilizante para atingir os limites de metais pesados em solo estabelecidos pela União Européia 65
- Tabela 12- Determinação de carbono pelo método adaptado de Yeomans & Bremner (CYB) 66
- Tabela 13- Teores de carbono pelos métodos de Yeomans & Bremner adaptado (CYB), analise elementar (CHN) e perda por ignição (PPI), respectivamente 67

- Tabela 14 - Concentração de carbono orgânico e total em fertilizantes orgânicos e organominerais líquidos determinados pelos métodos via úmida (CYB) e por análise elementar (CHN), respectivamente. 69
- Tabela 15 - Concentração de carbono orgânico e total em fertilizantes orgânicos e organominerais determinados pelos métodos de perda por ignição (PPI) e análise elementar (CHN), respectivamente. 71
- Tabela 16 - Teores de carbono em diferentes repetições de um mesmo fertilizante orgânico, obtidos pelos métodos via úmida (CYB), pela análise elementar (CHN) e pelo método de ignição (PPI) 72
- Tabela 17- Teor de carbono nas frações húmicas isoladas de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos 73
- Tabela 18- Teores de carbono nas frações húmicas em diferentes repetições de um mesmo fertilizante orgânico 78
- Tabela 19- Densidade ótica dos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos nos comprimentos de onda 465 e 665 nm 79
- Tabela 20- Informações sobre a titulação potenciométrica das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerias fluidos 81
- Tabela 21- Valores de pKa de compostos orgânicos 82
- Tabela 22 – Regiões de absorção no infravermelho observadas em amostras de ácido húmico, com as respectivas descrições e referências bibliográficas 83
- Tabela 23 – Teores de carbono, hidrogênio e oxigênio do produto comercial liofilizado e do ácido húmico purificado determinados pelo analisador elementar 86
- Tabela 24 - Peso dos diferentes atributos de fertilizantes orgânicos e organominerais sobre as variáveis canônicas geradas pela análise de componente principal 88

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

♦ Fertbio 2006, Bonito/MS, 2006; sob o título: “Comparação de métodos para a determinação do teor de carbono em fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos”.

♦ X Encontro Regional da SBQ-RIO, Rio de Janeiro/RJ, 2005; sob o título: Avaliação de metodologias para a determinação do teor de carbono em fertilizantes líquidos a base de ácidos húmicos”.

“A mente que se abre a uma nova idéia

jamais volta ao seu tamanho natural.”

Albert Einstein

1. Introdução

Ao longo de sua História, o homem sempre conviveu intimamente com o solo. Inicialmente, colhendo da terra os seus produtos, através do extrativismo, e com o passar do tempo aprendendo a cultivá-lo, cada vez mais racionalmente.

O manejo conservacionista do solo tem sido uma constante preocupação dos técnicos e agricultores conscientes dos efeitos devastadores da erosão. Com o aumento da necessidade de produção de alimentos, fibras e recursos energéticos renováveis, a agricultura brasileira tem sido muito pressionada, principalmente no que se refere ao aumento de produtividade nas áreas mecanizáveis próximas dos grandes centros de consumo.

A área agrícola do Brasil entre 1990 e 2003 expandiu-se em 24,3%, com crescimento de 125% da sua produtividade. Na safra de 2002/2003, o agronegócio brasileiro, em razão do recorde de produção de grãos e dos bons resultados em outras atividades agrícolas, foi responsável por 25% do PIB nacional, 37% dos empregos gerados, 44% das exportações brasileiras e US$ 22 bilhões de *superávit* na balança comercial. Com esses números, consolida-se o papel determinante do agronegócio brasileiro na geração de riqueza e desenvolvimento nacional, conferindo ao Brasil a condição de grande potência agrícola (Machado, 2004).

Outro fato de relevância é o potencial que o seqüestro de carbono no solo tem no Brasil. Determinados sistemas de produção podem contribuir para a mitigação da mudança climática global por meio do acúmulo de carbono orgânico no solo, tema de preocupação mundial atualmente. A busca de um melhor entendimento sobre o ciclo do carbono no solo e a associação que este fato tem com o efeito estufa faz com que a dinâmica da utilização de compostos orgânicos, como as substâncias húmicas, no solo e na água, ganhem ainda maior importância.

Todavia, os solos brasileiros são via de regra, extremamente intemperizados, lixiviados, quimicamente pobres e carentes de matéria orgânica, conseqüência direta de nossas condições climáticas. Por isso, a exploração agrícola dos solos deve ser realizada com a aplicação conscienciosa dos insumos e métodos de cultivos.

Já se observou, na prática, que o modelo de desenvolvimento agrícola baseado em fontes não renováveis melhorou a qualidade de vida, mas repassou este custo ao

ambiente, gerando a insustentabilidade das atuais relações entre a natureza e a sociedade.

A matéria orgânica é um componente fundamental para a manutenção da qualidade do solo, pois está envolvida em diversos processos físicos, químicos e biológicos. Também é fato conhecido que as fontes tradicionais de matéria orgânica são de disponibilidade e qualidade instáveis, além de escassas e caras. Portanto, há a necessidade premente de busca de novas alternativas, mais baratas e de produção segura e constante. A manutenção ou recuperação dos teores de matéria orgânica e da capacidade produtiva do solo pode ser alcançada pela utilização de insumos orgânicos e organominerais comerciais.

A oferta de insumos comerciais à base de compostos orgânicos para a utilização agrícola tem crescido muito nos últimos anos no mundo, inclusive no Brasil.

Vários produtos podem ser encontrados no mercado. Esses produtos são registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) nas categorias fertilizantes orgânicos, fertilizantes organominerais e condicionadores de solo, segundo o decreto nº 4.954/2004. Apesar das disposições desse decreto, uma série de novos produtos surge no mercado, e mesmo com a edição de Instruções Normativas adicionais ao decreto, vêm ocorrendo problemas pelo não enquadramento de alguns produtos e pela falta de metodologias específicas para a sua avaliação, separando-os por classes de qualidade.

Muitos desses produtos não têm registro no Ministério e sua comercialização sem as devidas garantias dificulta a fiscalização e a verificação de sua qualidade e eficiência agronômica, de modo a subsidiar o consumidor em uma análise de custo/benefício. Portanto, a caracterização desses insumos é uma temática à qual devemos nos dedicar, de forma a garantir procedimentos reprodutíveis e confiáveis.

2. Revisão bibliográfica

Fertilizante, sinônimo de adubo, que deriva da palavra *Dubban*, termo do idioma frâncico, falado na Idade Média por povos francos e germanos. *Dubban* era a cerimônia na qual o cavaleiro recebia um toque de espada no ombro para fazê-lo homem de armas e deixá-lo bem preparado para a guerra. Como na época se começou a colocar nas áreas de plantio uma camada de húmus e estrume para aumentar a colheita, é possível que o termo *Dubban* tenha passado a significar também uma intervenção destinada a melhorar a terra, em alusão ao cavaleiro que ficava "melhor" com o toque de espada. Não se sabe quando dubban virou "adubo", mas por volta de 1850, essa palavra já fazia parte do idioma português. Para alguns lingüistas, adubo vem do latim *ad úbero,* que quer dizer "adjetivo que se ajusta a adubo quando o assunto é terra" (Dias, 2005)

A história da adubação ocorreu concomitante à história da agricultura. A agricultura fixou o homem na terra mudando seu estágio de coletor para produtor de alimentos, foi iniciada na era neolítica (8 mil anos a.C.) por agricultores chineses do vale do rio Amarelo, região que foi o berço não só da civilização chinesa mas também da humanidade. A adubação era feita com materiais retirados da natureza, como madeira, trapos e até esqueletos humanos retirados de catacumbas (Dias, 2005).

Por volta de 600 a.C., as águas do rio Nilo, na época das cheias, deixavam nas margens uma extensa e profunda camada de húmus.

Um século depois, os celtas já faziam uso do calcário na agricultura, e os romanos redigiam os primeiros manuais de práticas agrícolas. Outra civilização adiantada na agricultura foi a dos maias, na América Central, que muitas vezes sem saber praticavam a adubação. Índios da região andina central, mesmo sem ter nenhum contato com os maias, também já conheciam os segredos da fertilidade do solo, com a construção de grandes terraços e uso do Guano (Huanu, palavra que significa "excrementos" na língua Quechua) nos plantios.

Na Idade Média, que começa em 476 d.C., época dos poderosos senhores feudais, a agricultura deu um passo à frente com a rotação de culturas. A partir do século XV, início do período das grandes navegações, a agricultura européia se diversificou com a vinda do café, chá e índigo vindos da Ásia e da batata, tomate, milho, feijão, amendoim e tabaco, das Américas. O aumento da população das cidades provocava maior demanda de alimentos, o que fazia os preços dos produtos agrícolas subirem. O adubo passou a ser um produto de primeira necessidade na agricultura, que então começava a se intensificar.

Na região de Flandres, formada por parte da França, Bélgica e Holanda, famosa pelo avançado estágio de sua agricultura, a adubação virou negócio, na medida em que

pela primeira vez se puseram em prática a compra, a venda e a exportação de adubos naturais. Para aumentar a produtividade das lavouras, agricultores de Flandres passaram a aplicar na terra esterco animal, lixo urbano, lodo de esgotos e estrume humano. Da Holanda, dentre outras coisas, importava-se a cinza da turfa, mineral que era o principal fornecedor de combustível das residências e indústrias. As técnicas da adubação natural de Flandres se irradiaram por outros países da Europa. Todavia, esses produtos não passavam de meras fontes alternativas de adubo, cobrindo pouco as necessidades que não paravam de crescer nas lavouras. A maior parte dos adubos vinha mesmo do estrume animal, com todos os seus problemas. Além das despesas altas com a compra desses adubos, os salários pagos para gradear, adubar e cobrir de terra as sementes, respondiam por cerca de 60% dos custos de produção. Havia ainda outro problema. Para suprir o crescente consumo de adubo nas fazendas, o único recurso era transformar as áreas de plantio em áreas de pastagem e de forrageiras para o gado, o que provocava queda das safras agrícolas e, por conseqüência, aumento de preços dos alimentos. Formava-se um ciclo vicioso.

Naqueles tempos de inquietude agrária acontece a Renascença, movimento cultural e científico que invadiu a Europa nos séculos 15 e 16, no seio do qual despontaram grandes filósofos, pintores, músicos, e também cientistas, que pela primeira vez falaram do papel de certos sais na nutrição das plantas. Ainda não se podia falar de adubação química, mas isso estava a caminho. Como sempre acontece nas situações de crise (carência de estrumes no mercado), houve tentativas de buscar outros adubos que pudessem substituí-lo (Dias, 2005).

O termo “adubos artificiais” surgiu na Inglaterra no século XIX, depois que Justus von Liebig (1803-1873), um químico alemão, anunciou a descoberta de uma fórmula que era a solução para todos os males. Essa fórmula multiplicava as sementes, nutria as plantas, matava musgos, lagartas, insetos, cobras, caracóis e ervas daninhas.

Liebig comprovou, em seus estudos de química agrícola, que a nutrição vegetal é feita a partir dos elementos minerais do solo, o que se tornou a base científica dos fertilizantes e fez dele o patrono da indústria mundial de fertilizantes. A lei de Liebig (lei do mínimo) é ainda hoje ensinada nas escolas de agronomia de todo o mundo.

Os efeitos comerciais das teorias de Liebig não tardaram a aparecer. Em 1842 surgiu na Inglaterra, em Deptford Creek, aquela que é considerada a primeira fábrica de fertilizantes minerais do mundo.

No Brasil, a primeira prática agrícola, iniciada há 473 anos pelos portugueses, foi a da cana-de-açúcar, e o primeiro nome que deve ser lembrado é o da espanhola Ana Pimentel, mulher do português Martim Afonso de Sousa. Ela foi a pioneira na introdução de bovinos e das primeiras mudas de cana-de-açúcar no Brasil, que tiveram como

destino sua fazenda no litoral da capitania paulista de São Vicente. Posteriormente, a cana-de-açúcar foi cultivada nos solos de massapé da zona da mata nordestina, cuja fertilidade se exauriu pelos sucessivos plantios, obrigando os agricultores a avançar cada vez mais para o interior em busca de terras virgens. Causadores do primeiro desastre ecológico do país, os senhores de engenho, por outro lado, entraram na história da agricultura brasileira como precursores da adubação orgânica, provinda de bovinos que mantinham confinados nas lavouras de fumo, cujas safras rumavam na grande maioria para a Europa.

Iniciada nos braços de escravos e imigrantes, a adubação no Brasil deu um passo à frente na década de 1920 com o surgimento de máquinas de tração animal, produzidas por oficinas de reparos, que cresceram e viraram potentes empresas.

Se o fumo marcou o ingresso do Brasil na era da adubação animal, o café, eixo do desenvolvimento econômico do país, foi o responsável pela inserção da adubação mineral na agricultura, para recuperar o vigor das terras depauperadas pela contínua exploração. A fertilização via adubação dos cafezais paulistas tardou, já que as terras eram, em sua origem, extremamente férteis. Pereira Barreto (1840-1923), um dos maiores responsáveis pela expansão do café no país, foi o primeiro brasileiro a importar fertilizantes (Dias, 2005).

Franz Dafert, químico austríaco contratado pelo imperador D.Pedro II para ser o organizador e o primeiro diretor do Instituto Agronômico de Campinas, indicado para o cargo por um professor e discípulo de Justus von Liebig, criou no Instituto Agronômico de Campinas um laboratório para aferir a qualidade dos adubos químicos, devido ao comércio inescrupuloso que se apoderou do nome e das idéias de Pereira Barreto para vender adubos de má qualidade e por preços altos.

Já havia, então, um grande número de fazendeiros convencidos das necessidades dos adubos minerais, mas esses adubos eram caros. Os adubos, que inicialmente entravam no país com isenção de impostos, logo passaram a ter de pagar impostos de importação.

A primeira fábrica de fertilizantes minerais do Brasil foi fundada em 1908, em São Paulo, por Luís Manuel Pinto de Queiroz, com o nome L. Queiroz - e depois, Produtos Químicos Elekeiroz.

Com o fim do ciclo econômico do café, iniciou-se o processo de industrialização. O país, até então fiel comprador de produtos estrangeiros entrou em um processo de substituição das importações, que se intensificou após a II Guerra Mundial. Surgiram fábricas de produtos químicos, têxteis, alimentos, máquinas agrícolas, produtos veterinários, ferramentas e fertilizantes minerais. Essas fábricas se multiplicaram, reduzindo a dependência dos produtos estrangeiros.

Com o aumento da população mundial e, a conseqüente necessidade de aumentar a produção de alimentos, um novo modelo de agricultura, moderna e sofisticada, com a utilização de insumos agrícolas e agrotóxicos, começou a ser implantado.

Após a II Guerra Mundial, teve início à chamada “Revolução Verde”, excelente solução para absorver os excedentes da indústria bélica. Além do impacto ambiental, o modelo “moderno” provocou a diminuição da qualidade dos alimentos, pela presença de substâncias tóxicas nos mesmos e a ausência de determinados alimentos e nutrientes, por conta da fertilização equivocada.

Exemplos como a tumultuada história do DDT (p-diclorodifeniltricloroetano), retratada no famoso livro Primavera Silenciosa, da escritora Raquel Carson, o DDT primeiro foi aclamado como “milagroso” por Sir Winston Churchill, em 1945, por seu uso durante a guerra, na qual foi muito eficiente contra vários insetos transmissores de doenças, e que segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), componentes utilizados no DDT salvaram as vidas de 5 milhões de pessoas. O seu uso excessivo, particularmente na agricultura (consumo de 80% de sua produção), resultou em sua acumulação no meio ambiente, afetando a capacidade reprodutiva de aves, que o incorporavam indiretamente em seus organismos.

À semelhança do que ocorreu nos Estados Unidos no início dos anos 60, onde as denúncias de Raquel Carson (1962) alertando a população americana para os perigos dos agrotóxicos tiveram imensa repercussão, iniciou-se um grande interesse pela ecologia e pela conservação da natureza também no Brasil. A luta contra o uso abusivo do DDT deu origem a importantes movimentos ecológicos em nosso país, em meados dos anos 70 (Lutzenberger, 1976; Paschoal, 1977,1979).

A atividade agrícola “moderna” contribuiu para aumentar a poluição do solo, das águas e degradar os ecossistemas. Fertilizantes sintéticos e agrotóxicos (inseticidas, fungicidas e herbicidas) foram usados em quantidades abusivas nas lavouras, intoxicando e eliminando diversos organismos dos ecossistemas, incluindo o próprio homem.

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.

Com o passar do tempo e o evoluir da crise econômica mundial em 1973, um fato novo veio demonstrar que a agricultura “moderna” não só era um modelo ecologicamente indesejável e socialmente injusto, como também era um modelo economicamente

inviável. O custo da produção tornara-se proibitivo, diminuindo o lucro dos produtores e elevando muito o preço dos alimentos para os consumidores.

Como em muitos outros países, também no Brasil os percalços da agricultura "moderna" levaram ao repensar do modelo produtivo agrícola e a um grande desafio, a busca de um modelo novo de agricultura, capaz de superar as crises porque passava a sociedade brasileira e, o que era imprescindível, um modelo que fosse mais adequado às nossas características socioeconômicas, bem como ao ambiente tropical e subtropical do nosso país. A agricultura orgânica ganhava assim o seu espaço no cenário nacional.

Após o surgimento da teoria de Justus Von Liebig, que experimentalmente demonstrou que as plantas se nutrem exclusivamente de compostos minerais, não necessitando de matéria orgânica para sua subsistência, criou-se uma grande celeuma entre os partidários desses dois movimentos (adubação orgânica e adubação mineral).

Essa disputa na verdade não faz sentido, já que as plantas realmente não se nutrem de compostos orgânicos. As raízes das plantas absorvem o nitrogênio na forma amoniacal (NH_4^+) ou nítrica (NO_3^-), o fósforo nas formas de radicais iônicos ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) e o potássio na forma catiônica (K^+). Para que a matéria orgânica possa fornecer os nutrientes, necessita sofrer um processo de decomposição microbiológica, acompanhado da mineralização dos seus constituintes orgânicos. O fertilizante orgânico, portanto, ao fermentar e se decompor, gera húmus e compostos minerais assimiláveis pelas plantas (Kiehl, 1985).

As plantas devem obter do ambiente os materiais brutos específicos para as complexas reações bioquímicas necessárias à manutenção de suas células e ao seu crescimento. Além da luz, as plantas necessitam de água e certos elementos químicos para o metabolismo e o crescimento. Grande parte do desenvolvimento evolutivo das plantas envolveu especializações estruturais e funcionais necessárias à absorção eficiente desses materiais brutos e sua distribuição nas células em toda a planta. Sob condições ambientais favoráveis, a maioria das plantas pode usar a energia luminosa para transformar CO_2 e H_2O em compostos orgânicos usados como fonte de energia. As plantas também podem sintetizar todos os aminoácidos e vitaminas usando nutrientes inorgânicos extraídos do ambiente e utilizá-los no seu metabolismo e crescimento (Raven, 1992).

As deficiências dos nutrientes orgânicos, por fazerem parte das necessidades básicas da planta e estarem envolvidos em processos fundamentais, afetam uma grande variedade de estruturas e funções no vegetal. Na ausência de qualquer um desses elementos, as plantas exibem anomalias características de crescimento ou sintomas de deficiência, e freqüentemente tais plantas não se reproduzem normalmente, havendo, portanto, a necessidade de aplicação de fertilizantes.

A concentração de elementos específicos nas plantas varia numa ampla faixa. Com base na concentração usual nas plantas, os nutrientes inorgânicos essenciais podem ser divididos em dois grupos: macronutrientes e micronutrientes. Sendo os macronutrientes, os elementos necessários em grandes quantidades, e micronutrientes são aqueles necessários em muito pouca quantidade. O termo micronutriente se refere à quantidade utilizada pelas plantas e não à importância desses elementos na nutrição vegetal.

Dezesseis elementos são considerados essenciais para a maioria das plantas. Os macronutrientes são carbono, hidrogênio, oxigênio, potássio, cálcio, magnésio, nitrogênio, fósforo, enxofre e os principais micronutrientes são zinco, manganês, cobre, ferro, molibdênio, boro e cloro.

Vários elementos-traço e metalóides (semimetais) são micronutrientes essenciais. Enquanto que outros tal como alumínio, cádmio, arsênio, urânio, chumbo, cromo, tálio, mercúrio, prata e ouro não o são. Níquel, cobalto e vanádio podem ser essenciais para um limitado número de espécies. Uma característica comum dos elementos-traço é que, geralmente, independe se eles são biologicamente essenciais ou não, o que importa é que os mesmos já podem exercer efeitos tóxicos em baixas concentrações, comparados com macronutrientes. A toxicidade é uma curiosa e um tanto incomum forma de estresse (Shaw, 1990).

Nas condições naturais, como as das matas virgens, todos os elementos que as plantas retiram do solo são devolvidos quando morrem e se decompõem. No entanto, quando se tem cultivo intensivo na área anos após anos, a camada superficial do solo sofre perdas, seja pela erosão, seja pela própria cultura que, em parte, é exportada para consumo; como conseqüência a planta começa a ter deficiência nutricional e a colheita diminui. A única maneira de resolver esse problema e conseguir de novo boas colheitas é através de uma adubação bem feita, dando-se à planta os elementos de que necessita.

Atualmente, a abordagem ecológica e a compreensão de um desenvolvimento sustentável face à crescente perda do potencial produtivo e à indiscriminada degradação dos ecossistemas assumem grande importância na pesquisa científica.

A qualidade do solo é considerada como a capacidade de manutenção da produtividade biológica, da qualidade ambiental e das vidas vegetal e animal saudáveis na face da Terra (Doran & Parkin, 1994). Essa qualidade está estreitamente correlacionada ao sistema de produção e a sustentabilidade do mesmo, sendo sensível às alterações decorrentes das práticas de manejo. Isso é possível através da melhoria dos atributos químicos, físicos e biológicos do solo.

Nas regiões tropicais e subtropicais, as perdas de matéria orgânica, decorrentes do manejo inadequado, contribuem para a diminuição da fertilidade e redução da capacidade produtiva do solo. 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 exerce importantes efeitos benéficos sobre o solo, influenciando as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, afetando sua fertilidade e contribuindo substancialmente para o crescimento e desenvolvimento das plantas.

As características químicas mais influenciadas pela matéria orgânica são a capacidade de troca de cátions, a disponibilidade de nutrientes para as plantas (elementos como o N, P e S), e a complexação de elementos tóxicos e micronutrientes, característica muito importante em solos tropicais, que na sua maioria são altamente intemperizados e ácidos.

A agregação é a principal característica física do solo influenciada pela matéria orgânica. A partir do seu efeito sobre a agregação do solo, indiretamente outras características físicas são influenciadas como a densidade, porosidade, aeração, capacidade de retenção e infiltração de água, entre outras características fundamentais à capacidade reprodutiva do solo.

A matéria orgânica também tem influência direta nas características biológicas do solo, pois atua como fonte de carbono, energia e nutrientes para os microrganismos quimioheterotróficos e, através da mineralização do N e S orgânico atua como fonte de energia para os microrganismos quimiautrotóficos. Esses dois tipos de microrganismos se sobressaem em quantidade e importância no solo, (Bayer, 1999).

A adição de matéria orgânica no sistema solo-planta ocorre via adição de carbono pela síntese de compostos orgânicos no processo da fotossíntese. A quantidade adicionada de carbono em determinadas condições edafoclimáticas depende das espécies e dos sistemas de cultura utilizados. Já as perdas de carbono ocorrem principalmente pela liberação de CO_2 na respiração, pela decomposição microbiana dos resíduos e da matéria orgânica do solo e pelas perdas de compostos orgânicos por lixiviação e erosão. A perda de CO_2 corresponde à soma das perdas por oxidação, erosão e lixiviação. As perdas por lixiviação podem ser consideradas relativamente desprezíveis (Dala & Mayer, 1986). As perdas por oxidação são as mais importantes e a extensão das perdas por erosão, depende da situação em que o solo se encontra quanto ao relevo e cobertura da superfície. (Bayer, 1999).

A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grupos fundamentais. O primeiro é constituído pelos produtos da decomposição dos resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano como proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas e outros. Essas macromoléculas constituem, aproximadamente, 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos minerais. O segundo grupo é representado pelas substâncias húmicas propriamente ditas, constituindo 85 a 90% da reserva total do carbono orgânico (Kononova, 1982; Andreux, 1996).

A formação das substâncias húmicas se dá por inúmeros mecanismos e rotas bioquímicas, que são mais ou menos atuantes de acordo com a quantidade do substrato orgânico e das condições químicas/bioquímicas do meio onde se processam essas reações (Stevenson, 1982).

Embora as substâncias húmicas não sejam consideradas polímeros, por não apresentarem uma unidade básica definida que se repita regularmente (Hayes et al, 1989), as mesmas se constituem de uma série de unidades estruturais aromáticas, produzidas pela degradação microbiana de compostos orgânicos, que se ligam por meio de ligações covalentes, formando o núcleo da macromolécula (Frund et al.; 1994; Guggenberger & Zech, 1994). A partir desse núcleo aromático são associados outros compostos existentes no meio, como compostos nitrogenados e substâncias alifáticas (Schnitzer e Schutten, 1992). Ao longo da macromolécula húmica são encontrados diversos grupos funcionais, entre os quais estão os grupos fenólicos e carboxílicos. De acordo com as condições do meio, força iônica e pH, os grupos funcionais da molécula orgânica podem estar ionizados, representando importante fonte de carga para a capacidade de troca catiônica do solo e fazendo com que esta se comporte como um polieletrólito (Hayes et al, 1989).

As substâncias húmicas podem ser classificadas segundo a sua solubilidade e reatividade, o que de certo modo, depende do tamanho de suas moléculas em humina, ácidos húmicos e fúlvicos. A humina é a fração insolúvel em todos os meios (alcalino e ácido), o ácido húmico é a fração escura extraída geralmente em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído e os ácidos fúlvicos são frações coloridas alcalino-solúvel que se mantêm em solução após a remoção dos ácidos húmicos por acidificação. Alguns autores consideram ainda os ácidos himatomelânicos, que são a fração solúvel em álcool dos ácidos húmicos (Stevenson,1994).

Segundo Vaughan & McDonald (1976), nas substâncias húmicas somente frações de peso molecular menor são biologicamente ativas. Vaughan & Ord (1981) através de estudos também indicaram que as frações de ácido húmico de peso molecular baixo são

absorvidas ativamente e passivamente pelas plantas, enquanto que as de peso molecular maiores do que 50000 $g.mol^{-1}$ são absorvidas somente passivamente.

Chen, (1990) diz ser provável que o ácido fúlvico seja biologicamente mais ativo que o ácido húmico. Esse fato é corroborado pelos resultados dos estudos de Vaughan & Mc Donald (1976). Os ácidos húmicos freqüentemente contêm frações de peso molecular baixo, portanto seu potencial para a atividade biológica não deve ser subestimado.

A importância do estudo das substâncias húmicas vem crescendo, de forma significativa, no Brasil e no mundo. Esse crescimento deriva de várias questões relevantes e entre elas está também a necessidade de um melhor entendimento sobre o ciclo do carbono no planeta, o qual está associado ao efeito estufa.

Estudos sobre substâncias húmicas incluem as questões relacionadas ao acúmulo de carbono em solos e plantas ou ao seqüestro de carbono, como formas de mitigar o efeito estufa. As condições para o seu acúmulo no solo e as suas reais condições de estabilização, para poder ser aceito e considerado como um benefício ambiental concreto, são um desafio e um potencial de trabalho a ser explorado (Martin-Neto, 2005).

Outra questão relacionada ao meio ambiente são os estudos sobre a complexação de metais pesados, interações com pesticidas e outros xenobióticos com substâncias húmicas, que ampliam possibilidades de remediação de solos e limpeza de águas. Há trabalhos que buscam a remoção de ácidos húmicos de águas de consumo humano, já que a presença dessas substâncias afeta a qualidade da água. Isso se deve às reações ocorridas durante o processo de desinfecção da água, onde o cloro (desinfectante mais usado) reage com ácido húmico presente na água, formando clorofenóis, os quais são prejudiciais à saúde humana, além de conferirem cor e odor à água.

As aplicações medicinais de substâncias húmicas para tratamentos de casos de intoxicação por metais pesados têm despertado interesse internacional nesses trabalhos (Santos, 2004). O uso da capacidade de complexação das substâncias húmicas como elementos ativos em sensores de metais pesados e pesticidas são possibilidades concretas (Martin-Neto, 2005).

Muito relevantes também são os temas relacionados à reciclagem de resíduos orgânicos, notadamente o lodo de esgoto e o aproveitamento de outros resíduos urbanos, como poda de árvores e gramas e também a busca de alternativas adequadas para a reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais, como dejetos de bovinos, suínos, resíduos de abatedouros e outros, muitas vezes produzidos em larga escala, como nos confinamentos de animais.

Um exemplo bem original de potencial de aproveitamento de resíduo agrícola propõe a produção do ácido levulínico (um catalisador que pode aumentar em até 25% o desempenho do óleo diesel) a partir do material rico em celulose, como a palha das culturas e o bagaço da cana-de-acúçar, que podem impactar positivamente a geração de energia renovável no planeta (Hayes *et al*, 2004).

Substâncias húmicas são amplamente reconhecidas como principal componente da matéria orgânica, influenciando indiretamente as propriedades químicas, físicas e biológicas dos solos. Em solos, a adição de compostos pode estimular o crescimento além daquele fornecido pelos nutrientes minerais, presumivelmente por causa dos efeitos das substâncias húmicas, mas os humatos comerciais aplicados aos solos agrícolas normalmente produtivos em taxas recomendadas por seus promotores não parecem conter quantidades suficientes dos ingredientes necessários para produzir os efeitos benéficos anunciados. Aumentos de produção, com o uso de tais produtos, não parecem ser suficientes para compensar os maiores custos de produção dos fazendeiros (Chen & Aviad, 1990).

A adição de substâncias húmicas em solos não é econômico, mas a resposta à adubação foliar tem um potencial mais econômico por causa das quantidades necessárias relativamente pequenas. A adubação foliar pode ser eficaz em uma taxa de aplicação que é de pelo menos 100 vezes mais baixa. Devido ao custo relativamente alto da geração de produtos que contenham substâncias húmicas, parece que perspectivas futuras para uso econômico desses produtos na agricultura são muito melhores para a aplicação de adubação foliar (Chen & Aviad, 1990).

Efeitos diretos de sua aplicação sobre o crescimento e metabolismo das plantas têm sido descritos para ácidos fúlvicos (Vaughan & Malcom, 1989) e mais recentemente para ácidos húmicos (Chen & Aviad, 1990). Vários trabalhos relatam o efeito sinergético da interação entre substâncias húmicas e fertilizantes minerais sobre o crescimento de plantas cultivadas em solução nutritiva, mostrando efeitos positivos consistentes na biomassa vegetal. A avaliação do potencial de ácidos húmicos isolados de diferentes fontes de matéria orgânica sobre o crescimento e desenvolvimento de plantas de interesse agronômico tem sido amplamente explorada em experimentos em casa-de-vegetação (Chen & Aviad, 1990). Experimentos em áreas de produção apontam resultados positivos e significativos para o aumento de produtividade de diversas culturas em talhões que receberam adubação foliar com soluções de ácidos húmicos (Brownell *et al*, 1987).

Na última década, estudos envolvendo associação de substâncias húmicas com bactérias diazotrópicas endofíticas em plantas de interesse agrícola tem intensificado

devido as suas potencialidades como agente de promoção de crescimento e proteção de plantas (Olivares, 2005).

Segundo Chen (1990), alguns parâmetros em condições de laboratório são influenciados pelas substâncias húmicas, tais como aumento no comprimento e peso fresco e/ou seco de brotos, influência na iniciação da raiz, no crescimento da plântula, na inflorescência e na absorção de nutrientes. Efeitos diretos ou indiretos favoráveis também são observados, como uma resposta à aplicação de substâncias húmicas. Tais efeitos nas colheitas agrícolas estavam relacionados aos aumentos na concentração de ácidos fúlvicos na solução do solo, o que induziu o aumento de crescimento ou aumentou as concentrações de micronutrientes solúveis.

Os efeitos diretos requerem absorção pelo tecido da planta, tendo efeito em suas membranas, resultando em melhor transporte de elementos nutricionais. Esses efeitos são: aumento da síntese de proteínas e na atividade de enzimas, atividade semelhante ao hormônio vegetal, aumento da fotossíntese, e efeitos indiretos na solubilização de microelementos (ex: ferro, zinco, manganês) e alguns macroelementos (ex: K, Ca e P), redução de níveis ativos de elementos tóxicos e aumento de população microbiana.

Segundo Nardi (1991), os efeitos estimuladores do crescimento de plantas se refletem na aceleração das taxas de crescimento radicular, incremento de biomassa vegetal, alterações na arquitetura do sistema radicular, tais como incremento da emissão de pêlos radiculares e de raízes laterias finas, resultando no aumento na área superficial/ comprimento do sistema radicular. Embora as bases celulares e moleculares de ação de ácidos húmicos não estejam ainda estabelecidas, estudos apontam para uma estimulação das bombas H+ATPases da membrana plasmática e uma ação predominantemente auxínica.

Do ponto de vista de trabalhos aplicados que envolvem a matéria orgânica e substâncias húmicas as questões relacionadas à fertilidade do solo e à nutrição de plantas devem continuar merecendo atenção e grande interesse. Os estudos em agricultura orgânica, até o momento, especialmente no Brasil, têm sido analisados em bases empíricas sem o devido embasamento científico (Martin-Neto, 2005).

Sem dúvida, está é uma temática que devemos nos empenhar e inserir procedimentos científicos, para mais do que entender os princípios envolvidos, garantir procedimentos reprodutíveis e confiáveis sem prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente.

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.

Esses produtos são registrados no MAPA (Ministério da Agricultura, Pesca e Abastecimento), segundo o decreto nº 4.954. Apesar da existência desse decreto, novos produtos surgem no mercado. No entanto, mesmo com a edição de novos aditivos à IN nº23, que dispõe sobre as definições e normas, as especificações e as garantias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos e organominerais, uma série de problemas tem ocorrido pelo não enquadramento de alguns produtos e pela falta de normas específicas para a sua avaliação.

A IN nº 27, de junho de 2006, que dispõe sobre limites estabelecidos para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas também é muito recente.

Apesar da publicação das Instruções Normativas, ainda são escassas as metodologias de análise de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos que permitam separar produtos por classe de qualidade, e que de fato subsidie o consumidor em uma análise custo/benefício.

As normas atualmente em vigor para fertilizantes orgânicos e organominerais tratam superficialmente de atributos que indiquem a qualidade agronômica desses produtos como, por exemplo, teores de ácidos húmicos. Existe, também disponível no mercado, uma série de produtos que têm como foco a ação fisiológica sobre as plantas, efeito esse impossível de ser avaliado pelas normas atuais.

Dessa forma, sugere-se uma reorganização das leis que regem o registro desses produtos, identificando diferentes categorias e determinando normas específicas para esses grupos, direcionadas a sua função agrícola. Tal reestruturação permitirá que novas tecnologias sejam reconhecidas e devidamente valorizadas, e evitará que produtos de baixa eficiência se aproveitem de falhas existentes na legislação atual, competindo com produtos de qualidade comprovada.

A determinação do teor de carbono presente em amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais é de grande interesse. Diversos métodos têm sido utilizados para a determinação de carbono e de matéria orgânica, porém há uma carência de informações consistentes quanto à definição e recomendação do método mais adequado para a obtenção de resultados confiáveis e satisfatórios (Manzatto, *et al*., 1999).

Algumas dessas foram muito bem resumidas por Nelson e Sommers (1982). Basicamente, podem se reunir as técnicas de análise de carbono em dois grupos. O primeiro envolve métodos de oxirredução, em que o material orgânico sofre diálise ácida na presença de agente oxidante em excesso e o oxidante não-reduzido é determinado por titulação. Esse processo apresenta inúmeras variações quanto ao tipo de oxidante, à forma de determinação (titulação, titulação potenciométrica ou fotocolorimetrica), à presença ou não de fonte externa de calor e os indicadores utilizados na titulação

(Walkley & Black, 1934; Mebius, 1960; Raveh & Avnimelech, 1972; Bartlett & Ross, 1988; Yeomans & Bremner, 1988). O segundo processo consiste na oxidação completa do carbono por processos físicos ou químicos, recuperando-se e determinando o CO_2 resultante dessa reação (Dalal, 1979). Esse último método tem sido usado como padrão para determinação de carbono total, devido a sua grande precisão e reprodutibilidade. Entretanto, devido ao alto custo do analisador automático de carbono, os métodos via úmida têm sido usados para análise de rotina. Outro fato a ser observado é a presença de carbono inorgânico, como o carvão ou carbono na forma de carbonatos, os quais são registrados pelo analisador de carbono, mas não participam dos resultados determinados por métodos de oxirredução, uma vez que esse carbono encontra-se no estado de oxidação máxima.

O método gravimétrico de perda por ignição é uma das formas de se estimar a matéria orgânica do solo (Ball,1964; Davies,1974). Por esse método, mede-se a diferença de peso da amostra antes e após calcinação a uma temperatura variando entre 375°C e 550°C, atribuindo essa perda de peso à queima de matéria orgânica. Embora em algumas condições esse método apresente boa correlação com a matéria orgânica determinada pelo método-padrão (Goldin,1987), sabe-se que alguns constituintes minerais podem perder água nessa faixa de temperatura, interferindo assim nos resultados (Davies,1974).

Grande parte das características de uma amostra de matéria orgânica é obtida a partir de sua composição elementar. Os primeiros experimentos para determinação da composição elementar das substâncias húmicas foram realizados por Sprengel e Berzelius entre os anos de 1826 e 1845 (Stevenson, 1994). Segundo esses autores, as substâncias húmicas eram constituídas 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).

A metodologia se baseia na oxidação da amostra em alta temperatura (1000°C), posteriormente os gases resultantes são separados por uma coluna cromatográfica e detectados, geralmente por meio de detector de infravermelho. Analisam-se simultaneamente C, H, N e S presentes em amostras orgânicas ou inorgânicas na forma sólida, líquida ou gasosa.

A composição elementar das substâncias húmicas é afetada diretamente por diversos fatores entre eles o pH, tipo de material, vegetação e a idade do material de origem (Stevenson, 1994).

A análise elementar é amplamente utilizada para a caracterização de substâncias húmicas, entretanto é uma técnica limitada quanto a informações sobre a estrutura das

substâncias húmicas. Essa técnica é um recurso auxiliar o qual permite comparações entre classes e origens de diferentes materiais húmicos, além de ser útil para avaliar a eficiência dos procedimentos de extração e purificação. (Huffmann *et al*., 1985). A desvantagem é o custo elevado de cada análise e a manutenção do equipamento que também é dispendiosa.

Foram testados e comparados por Dias *et al.* (1991) alguns métodos para a determinação do carbono orgânico, em amostras de solos, com o emprego do dicromato de potássio em meio ácido na oxidação por via úmida. Os autores recomendaram o método de Yeomans & Bremner (1988) com modificações, pois se mostrou de boa confiabilidade para trabalhos de rotina.

O método Yeomans & Bremner utiliza oxidação com dicromato de potássio em meio ácido para determinação do material facilmente oxidável com a aplicação de calor externo. A reação é muito mais rápida e a oxidação do carbono orgânico é mais completa do que nos métodos sem fonte externa de calor. No entanto, as condições devem ser cuidadosamente controladas, a fim de que os resultados sejam reprodutíveis. O controle da temperatura é extremamente importante**,** o grau de temperatura utilizado não é tão crítico, desde que o procedimento seja padronizado. À medida que a temperatura aumenta, o tempo requerido de reação decresce e a precisão aumenta. As principais fontes de erro estão associadas à digestão e ao dicromato em meio ácido e são: interferência de constituintes inorgânicos; diferença nas condições de digestão e composição do reagente; composição variável do material orgânico (Guerra, 1999).

Além da determinação da matéria orgânica total, faz-se necessário a sua separação em frações específicas, para o entendimento de alguns fenômenos não explicáveis apenas com o valor de carbono total (Longo 1982). Inúmeras formas de fracionamento da matéria orgânica, seja por processos físicos (Christensen,1992) ou químicos (Schnitzer, 1982; Schnitzer & Schuppli,1989; Beyer et al , 1993), têm sido usadas. Talvez a técnica mais empregada atualmente seja o fracionamento das substâncias húmicas por solubilidade diferencial em meio alcalino ou ácido. Esse processo permite a individualização das substâncias humificadas nas frações ácido fúlvico, ácido húmico e humina, as quais se diferenciam quanto ao tamanho médio das moléculas, composição elementar, concentração de grupos reativos por unidade de carbono e capacidade de reação com substâncias inorgânicas (Stevenson,1982). Cada fração parece relacionar-se com processos específicos, participando ativamente da biogeoquímica de elementos minerais, dos processos de gênese do solo, interagindo com a microbiota, com as plantas e com a matriz mineral (Greenland,1970; Chen & Aviad,1990).

Os métodos espectroscópicos contribuíram para os principais avanços no estudo da matéria orgânica. Entre os métodos espectroscópicos disponíveis para o estudo de substâncias húmicas, encontra-se a espectrofotometria na faixa do UV-visível. A espectrofotometria na faixa do ultravioleta visível (UV-vis) permite a identificação de transições eletrônicas de elétrons π em ligações duplas conjugadas e reações de transferência de elétrons entre grupos adjacentes. Os elétrons dessas ligações absorvem energia na faixa do UV-vis e os grupos que os contêm são chamados cromóforos. Cromóforos são grupos de átomos com ligações insaturadas, cuja faixa de absorção de energia vai de 200 a 400 nm e de 400 a 800 nm, correspondentes as faixas do ultravioleta e do visível, respectivamente (Silverstein *et al*., 1987).

Em função da grande quantidade e variabilidade de cromóforos existentes nas macromoléculas húmicas, os espectros obtidos são geralmente formados pela sobreposição de várias bandas, sem picos definidos, apresentando absorção decrescente com o aumento da freqüência de onda (MacCarthy & Rice,1985). Os principais grupos cromóforos das substâncias húmicas estão relacionados com anéis aromáticos polissubstituídos com OH ou COOH (Bloom & Leenheer, 1989).

Segundo Ceretta (1999), a espectrofotometria UV-vis é muito utilizada devido ao fácil manuseio, à rapidez e ao baixo custo operacional. Além disso, possui baixos limites de detecção, permitindo determinações em pequenas quantidades de amostra e possibilidade de quantificação a partir de comparações com padrões. Por outro lado, não é uma técnica qualitativa, pois, como é uma absorção molecular, o espectro gerado é de bandas. Os espectros no ultravioleta-visível correspondem a um gráfico de freqüência ou comprimento de onda de absorção *versus* intensidade de absorção, medida em transmitância ou absorbância.

Na faixa do visível, as absorbâncias em 465 e 665nm e a relação entre elas (E4/E6) têm sido usadas para caracterização de substâncias húmicas (Chen *et al*, 1977; Ghosh & Schnitzer, 1979; Stevenson, 1982). Analiticamente, a determinação da razão E4/E6 de ácidos húmicos e fúlvicos é um procedimento rápido e conveniente, que não requer equipamentos complexos nem técnicas avançadas, mas que pode produzir informações valiosas sobre substâncias húmicas (Schnitzer & Khan, 1972; Perdue, 1978).

Segundo Chen *et al.* (1977), a razão E4/E6 está relacionada ao tamanho e ao peso molecular das substâncias húmicas e, secundariamente, com a acidez total e o conteúdo de COOH, oxigênio e carbono. Baes & Bloom (1990) contestam essa afirmativa e concluem que a razão E4/E6 está relacionada à absorção de fótons por grupos cromóforos, e, logo, está associada ao seu conteúdo.

A estrutura e a decomposição química dessas substâncias orgânicas devem ser conhecidas, para que se possa entender sua participação em processos químicos, biológicos e ambientais. Muitos dos avanços obtidos no entendimento de processos químicos e bioquímicos têm sua origem no conhecimento da estrutura dos reagentes envolvidos. Portanto, para a compreensão do papel das substâncias húmicas nos processos pedológicos, deve-se procurar sua perfeita caracterização, utilizando os recursos desenvolvidos na área da ciência macromolecular (Hayes *et al*., 1989).

Entre os mais recentes métodos desenvolvidos para a caracterização de macromoléculas, aplicadas ao estudo de substâncias húmicas, encontram-se algumas técnicas espectrométricas, como ressonância magnética nuclear (tais como, ^{13}C NMR E ^{1}H NMR), ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectrometria de massa (CG-MS E Py-FIMS), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além de técnicas cromatográficas, como cromatografia líquida de alta performance (HPLC) (Schnitzer, 1991; Frund *et al.*, 1994; Sorge *et al.*; 1994; Preston, 1996).

Esses métodos, associados ou não, fornecem uma série de informações que permitem inferências sobre a gênese e o comportamento de substâncias húmicas formadas em diferentes ambientes (Malcom,1990).

Durante o processo de extração e fracionamento de ácidos húmicos, grande quantidade de impurezas minerais são co-extraídas, interferindo em algumas determinações espectrométricas e na análise elementar. Para esse fim, é desejável que os ácidos húmicos apresentem teor de cinzas inferior a 1%, e a eliminação de impurezas minerais das amostras pode ser feita por hidrólise em solução mista de ácido fluorídrico e clorídrico (Schnitzer, 1982).

Esse tratamento reduz significativamente o teor de cinzas, embora seu efeito sobre as estruturas orgânicas seja questionável (Piccolo, 1988). Entretanto, esse processo tem sido adotado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas.

A espectrometria na faixa do infravermelho permite identificar diferentes ligações químicas entre átomos através de deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada freqüência, de acordo com as características químicas das ligações envolvidas. A aplicação dessa técnica no estudo de substâncias húmicas permite observar a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais que contêm oxigênio; a ocorrência de proteínas e carboidratos; e o grau de pureza da amostra quanto a contaminantes inorgânicos como argilas, metais e sais (Stevenson, 1982). Embora existam diferenças entre os espectros obtidos de ácidos húmicos provenientes de diferentes ambientes, o aspecto geral dos espectros é muito parecido (Maccarthy & Rice, 1985), ocorrendo variações nas proporções entre sinais e pequenos deslocamentos na freqüência de absorção.

As substâncias húmicas possuem alto peso molecular e caracterizam-se pela presença de grupos oxigenados como carboxílicos, hidroxílicos e fenólicos, além de elevada concentração de radicais livres, possivelmente do tipo semiquinona.

As interações entre grupos orgânicos, principalmente grupos carboxílicos e metais podem ser estudadas pela análise de espectros no infravermelho, uma vez que a coordenação dos grupos funcionais orgânicos com metais provoca deslocamentos nas freqüências de absorção das ligações do íon carboxilato, permitindo a identificação da natureza (iônica ou covalente) da interação organometálica (Vinkler *et al*., 1976; Hernandez *et al.*, 1993). As ligações de hidrogênio intra- e intermolecular causam alterações na freqüência de absorção, com deslocamento dos sinais, fundindo diferentes sinais em uma única banda larga (MacCarthy & Rice, 1985; Silverstein *et al.*, 1987).

Os elementos-traço estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, mesmo que não haja pertubação antrópica do ambiente. O aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas.

Alguns insumos agrícolas ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura também representam possível fonte de contaminação, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes de solo e da água.

Um aumento significativo no teor de elemento-traço nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas e, não só a concentração do elemento-traço no insumo, mas também as doses aplicadas devem ser levadas em consideração, quando se pretende calcular a carga do elemento-traço adicionada ao solo.

Quando se trata de um contaminante químico, sua distribuição espacial vai depender das características como o peso das partículas, sua volatilidade, irrigação, condições climáticas como chuvas e direção dos ventos dominantes, sua capacidade de reação, interação, neutralização, biotransformação, biomagnificação e bioacumulação dessas substâncias no meio ambiente e suas inter-relações com a saúde humana.

A poluição de solo por esses elementos tem merecido especial atenção, sendo mundialmente reconhecida como problema que pode representar intoxicação de plantas, sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente.

Dentre os processos biogeoquímicos envolvendo as substâncias húmicas no meio ambiente, um dos mais relevantes é a complexação com metais, pois altera a concentração desses na forma livre e diminui sua toxicidade para os organismos, incluindo as plantas. Por essa razão, é de grande importância a determinação precisa da acidez das substâncias húmicas, visto que esta está relacionada com a sua reatividade (Rashid, 1985). Além disso, essas moléculas têm em sua estrutura uma série de grupos

funcionais, normalmente contendo oxigênio, responsáveis pela acidez orgânica e pela capacidade de troca catiônica.

A interação com os metais se dá por meio de adsorção na superfície, reações de troca catiônica e pelo fenômeno de quelação. As reações de quelação são as mais importantes, pois afetam profundamente a geoquímica dos íons metálicos, modificando sua solubilidade, valência e potencial redox. Essas mudanças influenciam a biodisponibilidade, transporte e migração dos metais nos ecossistemas (Rashid, 1985).

Titulação potenciométrica pode ser muito útil para determinar interações químicas, tanto quanto possível, conforme se encontra na natureza (Szpoganicz, 2003).

Para melhor compreender o papel das substâncias húmicas na complexação dos íons metálicos, faz-se a especiação por meio de titulação potenciométrica dos grupos funcionais mais reativos presentes nesses grupos como fenol, catecol, e os ácidos carboxílicos, ftálico e salicílico. Essa técnica permite identificar diferentes grupos, a partir dos valores de pKa, e quantificá-los, em função da quantidade de titulante consumido.

3. Objetivo

Esta dissertação tem como objetivo principal caracterizar fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos encontrados no mercado, utilizando métodos químicos e espectrométricos convencionais ou adaptação dos mesmos métodos utilizados para avaliação de solos, visando subsidiar tecnicamente os órgãos fiscalizadores.

4. Materiais e métodos

4.1. Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação são listados a seguir:

- 1,10-Fenantrolina - procedência: Quimex, grau de pureza: PA-ACS, usado como recebido.
- Acetanilida – procedência: Perkin Elmer; C=71,09%, H=6,71%, N=10,36%, O=11,84%.
- Ácido clorídrico - procedência: Quimex, grau de pureza: PA-ACS, usado como recebido.
- Ácido fluorídrico - procedência: Merck, grau de pureza: PA, usado com recebido.
- Ácido nítrico - procedência: Quimex, grau de pureza: PA, usado como recebido.
- Ácido perclórico - procedência: Merck, grau de pureza: PA-ACS, usado como recebido.
- Ácido sulfúrico - procedência: Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza: PA, concentração do ácido = 98%, usado como recebido .
- Água oxigenada - procedência: Merck, grau de pureza: 30 % v/v, PA.
- Brometo de potássio espectrométrico- procedência: Merck.
- Dicromato de potássio - procedência: Mallinckrodt Baker, Inc., grau de pureza: PA, levado a estufa a 105°C por 24 h para eliminação da umidade.
- Hidróxido de sódio - procedência: Quimex, grau de pureza: PA-ACS, usado como recebido.
- Membrana Sartorius Cellulose nitrate filter, diâmetro de poro de 0,45 μm, modelo AG 37070.
- Papel celofane
- Parafilm- procedência: Good Pac Estrela Comércio e Representações Ltda; rolo de 28 cm x 30m, 30 metros.
- Sílicagel azul 1/4mm- procedência: Synth, grau de pureza: PA, levado a estufa a 110°C por 24 h para eliminação da umidade.
- Sulfato ferroso amoniacal - procedência: Synth, grau de pureza: PA-ACS, usado como recebido.

4.2. Equipamentos

Nesta Dissertação, foram usados, além de aparelhos e vidrarias comuns de laboratório, os seguintes equipamentos:

- Agitador de tubos Phoenix, modelo AP 56.
- Agitador magnético Marconi, modelo MA089.
- Analisador elementar Perkin Elmer, modelo CHNS/O 2400.
- Bomba de vácuo Tecnal, modelo TE-058.
- Bureta digital II Brand, 50 ml.
- Centrífuga International Equipment Company, modelo IEC B-22M.
- Condutivímetro Microprocessado MS. Mistura, modelo MSM 150
- Desmineralizador de água Millipore, modelo Milli-Q Academic.
- Destilador de água em aço inox Nova Técnica Indústria e Comércio de equipamentos para laboratório Ltda, modelo NT 426-10L/H.
- Espectrofotômetro Femto, modelo 600S.
- Espectrômetro de emissão por plasma Perkin-Elmer-ICP-OES, modelo Optima 3000.
- Espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo Spectrum One.
- Estufa de secagem e esterilização Fanem São Paulo-Brasil, modelo 315 SE (usada a 65°C).
- Estufa Fanem Ltda, patente nº 32.683 (usada a 100-110°C).
- Liofilizador LABCONCO, modelo XX.
- pHmetro MS Mistura, modelo MSM-210
- Pipeta de êmbolo Transferpette Brand 0,5-5ml.
- Pipetador automático Eppendorf 1000 μl.
- Pipetador automático Eppendorf 500 μl.
- Redispensador Brand, modelo Handy step.
- Seringa BD Plastipak 5 mL 0,70 x 30 22G.

4.3. Métodos

Foram selecionadas amostras de 20 fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos encontrados no mercado para uso agrícola (**Tabela 1**). Essas amostras foram caracterizadas por métodos físicos, químicos e espectroscópicos descritos a seguir. Além do produto comercial foram também caracterizados os ácidos húmicos extraídos e purificados.

Tabela 1 - Classificação e material de origem dos fertilizantes orgânicos e organominerais

amostras	**classificação**	**material de origem**
1L	orgânico	turfa
3L	organomineral	*
4L	organomineral	aminoácidos
5L	organomineral	*
6L	organomineral	*
7L	organomineral	aminoácidos
8L	organomineral	leonardita
9L	organomineral	leonardita
10L	orgânico	turfa
11L	orgânico	turfa
12L	orgânico	extraído do húmus de minhoca vermelha da Califórnia
13L	orgânico	turfa
14L	orgânico	hidrólise de resíduos do processamento de pescados
15L	orgânico	carvão vegetal
16L	orgânico	turfa
17L	organomineral	turfa
18L	orgânico	*
T	orgânico	turfa
TG	orgânico	turfa
D20	orgânico	turfa

** empresas que não forneceram informações sobre o material de origem*

4.3.1. Caracterização do produto comercial

Os produtos comerciais foram caracterizados por vários métodos descritos a seguir.

4.3.1.1. Caracterização física

Determinaram-se densidade, teor de sólidos totais e umidade.

4.3.1.1.1. Determinação de densidade, teor de sólidos totais e umidade

Foram utilizados dois métodos (cadinho e liofilizador) para as determinações de densidade, teor de sólidos totais e umidade. No método do cadinho de porcelana, pesaram-se 5 mL (medidos em seringa graduada) de produto comercial. Este método é baseado na perda de umidade por meio do aquecimento das amostras.

No segundo método, foram utilizados frascos de polietileno de 15 mL, onde foram pesados 5 mL (medidos com seringa graduada) de produto comercial. Em seguida, os frascos foram levados ao liofilizador, para eliminação da umidade (por meio de resfriamento e vácuo).

O teor de umidade das amostras, do cadinho, na estufa a 65°C, foi determinada pela diferença do peso da amostra (antes e após a secagem até peso constante) dividido pelo peso da amostra antes da secagem. O teor de sólidos totais foi determinado, multiplicando-se a massa da amostra seca a 100-110°C na estufa pelo fator 200, obtendo-se o valor de sólidos em 1L de produto comercial. Esse fator 200 foi obtido por uma regra de três simples, na qual, relacionou-se:

Peso em gramas da amostra seca----------5 mL (alíquota usada da amostra)
Peso da amostra em 1000 mL----------1000 mL

No processo de liofilização, os teores de umidade foram determinados pela diferença de peso da amostra antes e após 72 h no liofilizador, dividido pelo peso da amostra antes de ser submetida ao processo de liofilização. O teor de sólidos totais foi determinado multiplicando-se a massa das amostras após as 72 horas no liofilizador por 200, para que se tenha o valor de sólidos em relação à 1L de produto comercial.

A densidade dos fertilizantes foi determinada, dividindo a massa do produto comercial, pelo volume (5mL).

Para a verificação da precisão e da variabilidade dos métodos estudados foram realizadas análises de 10 repetições da amostra D20 pelo método cadinho e 10 repetições pelo método liofilizador.

4.3.1.2. Caracterização química

A caracterização química dos fertilizantes foi dividida em análise de pH, condutividade elétrica e determinação dos macronutrientes, micronutrientes e metais pesados.

4.3.1.2.1. Determinação de pH e condutividade elétrica

As determinações de pH e condutividade elétrica dos fertilizantes foram feitas conforme método da Embrapa (Claessen, 1997). O pH foi determinado nas amostras diluídas em água destilada em uma proporção de 1:10. A condutividade elétrica foi determinada nas amostras também diluídas com água destilada na proporção 1:100, com exceção da amostra 12L que foi diluída em 1:10.

4.3.1.2.2. Determinação de macronutrientes, micronutrientes e metais pesados

Uma das características mais importantes das substâncias húmicas (SH), presentes nos fertilizantes, é a sua elevada capacidade de complexação com íons metálicos. Isso se deve à grande variedade de grupos funcionais presentes em sua estrutura, especialmente grupamentos oxigenados, como carboxílicos e hidroxílicos (Hardman & Gilman, 1996). Sua capacidade em complexar íons metálicos tem um papel importante na agricultura e no estudo da especiação desses complexos no ambiente.

A metodologia adotada para a determinação de macro-, microelementos e metais pesados nos fertilizantes foi uma adaptação proposta pela Embrapa Solos (Carmo, 2000), a partir da metodologia descrita por Malavolta, (1997). Para isso, foi pesado exatamente 0,3000 g ± 0,100 mg de fertilizante liofilizado em papel de seda e em seguida colocados (papel de seda mais amostra pesada) em tubos de digestão, onde foram adicionadas esferas de vidro a cada tubo, contendo a amostra, para evitar que o material transbordasse durante a fase posterior. Além das 20 amostras, foram usados dois tubos com amostras utilizadas como padrão de referência do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP e dois brancos com o papel de seda. Adicionou-se água oxigenada em todos os tubos com

conta-gotas, um volume aproximado de 2 mL. Deixou-se em repouso por 2 h. Após o repouso, foram adicionados 4 mL de ácido nítrico concentrado, usando o dispensador, e deixado em repouso por 24 h. Posteriormente, aqueceu-se a 50°C e em seguida a temperatura foi aumentada gradativamente até 140°C, mantendo-se essa temperatura até redução do volume a aproximadamente 1 mL de ácido nítrico. Foram então adicionados 2,0 mL de ácido perclórico concentrado, usando o dispensador, e foram colocados funis de 30 mm de diâmetro nos tubos de digestão, atuando como condensadores, para evitar a secagem dos tubos. Aqueceu-se gradativamente a 180-220°C, e a temperatura foi mantida até que o material digerido ficasse totalmente claro. Após o material esfriar, adicionou-se água de qualidade *milli-Q* nos tubos, homogeneizando-os para o arraste do material digerido, no agitador de tubos. Em seguida, verteu-se o material para os tubos, rinsando com água de qualidade *milliq*-Q e avolumando-os a 30 mL. Os tubos foram mantidos sob refrigeração. Finalmente, os micro-, macronutrientes e metais pesados foram analisados no espectrômetro de emissão por plasma (ICP-OES).

4.3.1.3. Métodos de determinação de carbono e matéria orgânica

Os teores de carbono e matéria orgânica foram determinados por métodos de oxidação completa de carbono e por via úmida.

4.3.1.3.1. Determinação do teor de carbono orgânico oxidável

O teor de carbono orgânico foi determinado em triplicata para cada uma das 20 amostras. Foi empregado o método de oxidação com dicromato de potássio em meio ácido, utilizando método adaptado da Embrapa Solos (Benites, 2003) e de Yoemans e Bremner (1988). Foi preparada uma solução contendo 5 mL do produto comercial e 45 mL de água destilada. Essa diluição foi necessária, pois a alta viscosidade de alguns produtos dificultava a retirada de alíquotas pequenas com as pipetas automáticas. Essa alta viscosidade ocasionava entupimento das ponteiras das pipetas e provocava entrada de ar. A partir da solução diluída (1:10), uma alíquota de 1 mL foi transferida para um tubo de digestão. Ao tubo de digestão, adicionaram-se 5 mL de solução de dicromato de potássio (0,1667 $mol.L^{-1}$) e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Os tubos foram colocados em bloco digestor, pré-aquecido a $140^{o}C$ durante 30 minutos. Três provas em branco (Baq) contendo a solução de dicromato, ácido sulfúrico e 1 mL de água destilada foram submetidas ao mesmo processo de aquecimento. O conteúdo dos tubos foi quantitativamente transferido para frascos erlenmeyer de 125 mL de capacidade e o

volume foi completado para cerca de 75 mL com água destilada. Adicionaram-se 5 gotas do indicador Ferroin (preparado com 1,10-fenantrolina) e titulou-se com sulfato ferroso amoniacal a 0,25 $mol.L^{-1}$. A solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) teve sua concentração padronizada pela titulação de três provas em branco, não submetidas a aquecimento (Bf). O resultado de carbono orgânico foi expresso em gramas de carbono por litro de produto comercial.

Os valores foram determinados pela aplicação da fórmula desenvolvida para o método Yeomans & Bremner, a seguir:

A = (Bqmed – Vsfa) x (Bfmed – Bqmed)/ Bfmed + (Bqmed – Vsfa)

CYB = (valor de A x Nsfa) x3*****x10******x1/a

Onde:

A = fator de correção do aquecimento

Bqmed = média dos valores dos brancos submetidos a aquecimento;

Vsfa = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

Bfmed = média dos valores dos brancos sem aquecimento;

Nsfa = normalidade do sulfato ferroso amoniacal;

a = alíquota usada da amostra; e

*3 é resultado da divisão de 12/4, onde 12 é o peso molecular do carbono e 4 é o número de elétrons envolvidos na oxidação;

**10 é o fator de diluição das amostras

Para a verificação da precisão e da variabilidade do método estudado foram realizadas análises de 10 repetições da amostra D20.

4.3.1.3.2. Determinação de matéria orgânica por calcinação

Foi determinado o teor de matéria orgânica por calcinação, segundo metodologia, desenvolvida para análise de fertilizantes e corretivos, adotada pelo MAPA (Coelho *et al*, 1988). Para isso, utilizou-se uma alíquota de 5 mL de produto comercial, colocou-se em cadinhos de porcelana. Antes da calcinação, o produto foi seco em estufa a 65°C por 16 h. O material foi então pesado e, posteriormente, levado à estufa a 100-110°C durante 3 h para finalmente ser calcinado em mufla por 1 h a 550°C. O teor de matéria orgânica foi expresso em gramas de matéria orgânica por litro de produto comercial ($g.L^{-1}$) e em gramas de matéria orgânica por quilograma de produto comercial ($g.Kg^{-1}$), em base

úmida e em base seca respectivamente. Os valores foram obtidos pela aplicação das expressões:

% matéria orgânica total= (p1 - p2). (100 - U65°C)/ a

Onde:

p1 = massa (em gramas) da amostra seca a 100-110°C;

p2 = massa (em gramas) do resíduo após ignição a 550°C;

U65°C = % de umidade eliminada a 65°C; e

a = massa em gramas da amostra "*in natura*".

Para a verificação da precisão e da variabilidade do método estudado foram realizadas análises de 10 repetições da amostra D20.

4.3.1.3.3. Análise elementar

Os teores de carbono e nitrogênio totais foram determinados por analisador elementar (CHN) em amostras sólidas, obtidas após a liofilização do produto comercial. Nessa análise, foram utilizados 5 mg ± 0,100 mg de produto liofilizado, homogeneizado por moagem manual em gral de ágata.

A composição elementar (teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio) dos ácidos húmicos foi determinada em um analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400.

As amostras foram pesadas em microbalança acoplada ao aparelho. A acetanilida (C = 71,09%, H = 6,71%, N = 10,36%, O =11,84%) foi utilizada como padrão de referência, sendo o aparelho calibrado diariamente. As leituras das amostras foram alternadas por leituras de brancos e padrões de referência, na razão de um branco para cada cinco amostras e um padrão de referência para cada quinze amostras.

Para a verificação da precisão e da variabilidade do método estudado foram realizadas análises de 10 repetições da amostra D20.

4.3.1.4. Teor de carbono nas frações húmicas isoladas

O fracionamento das substâncias húmicas foi realizado em triplicata, através de adaptação do método da Embrapa Solos (Benites, 2003). Foi pesado 0,2000 g de cada amostra de material sólido obtido por liofilização e homogeneizados em gral de ágata. Em tubos de centrífuga, foram adicionados 20 mL de NaOH (0,1 $mol.L^{-1}$). Os tubos, após serem agitados manualmente, foram deixados em repouso por 1 hora e em seguida centrifugados por 30 minutos a 5000 g (FCR). O sobrenadante foi recolhido em copos

plásticos descartáveis de 200 mL. Foram adicionados aos tubos de centrífuga com o resíduo mais 20 mL de NaOH (0,1 mol.L^{-1}), e novamente foram levados à centrífuga por mais 30 minutos a 5000g (FCR). O sobrenadante foi retirado e recolhido junto com o previamente reservado. Abaixou-se o pH das amostras para 2,00 com ácido sulfúrico diluído e deixou-se precipitar durante 24 h. O precipitado das amostras foi filtrado através de membrana de 0,45 μm, sob vácuo. Recolheu-se o filtrado e aferiu-se o volume para balão volumétrico de 100 mL, usando água destilada acidificada em pH 1,00 para as frações de ácidos fúlvicos e, posteriormente, adicionou-se NaOH (0,1 mol L^{-1}) sobre o precipitado até a lavagem completa do filtro. Em seguida, aferiu-se novamente seu volume para balão volumétrico de 100 mL, empregando NaOH (0,1 mol.L^{-1}) para obtenção da fração ácido húmico. O material foi mantido sob refrigeração. Após serem obtidas as frações de ácidos fúlvicos e húmicos de cada amostra, determinou-se o teor de carbono dessas frações húmicas.

Para a determinação de carbono, foram transferidos 5 mL de solução de ácido fúlvico fracionado e 2 mL de solução de ácido húmico fracionado de cada amostra, utilizando pipeta automática, para os tubos de digestão. Adicionaram-se 1 mL de $K_2Cr_2O_7$ (0,042 mol.L^{-1}) e 5 mL de H_2SO_4 concentrado a cada tubo de digestão e aos quatro tubos contendo 5 mL de H_2O destilada (Branco - Bq). Os tubos com as amostras e os quatro brancos foram colocados no bloco digestor, pré-aquecido a 150°C, por 30 minutos. Em seguida, os tubos foram resfriados. O conteúdo desses tubos foi quantitativamente transferido para erlenmeyer de 125 mL, completando-se o volume para cerca de 75 mL com água destilada. Foram adicionadas 3 gotas do indicador Ferroin e titulou-se com sulfato ferroso amoniacal (0,0125 mol.L^{-1}) sob agitação magnética. A solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) teve sua concentração padronizada pela titulação de três provas em branco sem aquecimento (Bf).

Os valores foram determinados por meio da aplicação da fórmula do método Yeomans & Bremner:

A = (Bqmed – Vsfa) x (Bfmed – Bqmed)/ Bfmed + (Bqmed – Vsfa)

CYB = (valor de A x Nsfa) x 3*x (100**/a) x (1/w)

Onde:

A = fator de correção do aquecimento;

Bqmed = média dos valores dos brancos submetidos a aquecimento;

Vsfa = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

Bfmed = média dos valores dos brancos não submetidos a aquecimento;

Nsfa = normalidade do sulfato ferroso amoniacal;

*3 é resultado da divisão de 12/4, onde 12 é o peso molecular do carbono e 4 é o número de elétrons envolvidos na oxidação;

**100 é o volume do balão volumétrico onde as amostras foram avolumadas;

a = alíquota usada de ácido húmico ou fúlvico de cada amostra; e

w = gramas da amostra usada antes do fracionamento.

Para a verificação da precisão e da variabilidade do método estudado foram realizadas análises de 10 repetições da amostra D20.

4.3.1.5. Densidade ótica

As amostras de fertilizantes foram diluídas com água destilada de modo que a leitura no espectrofotômetro ficasse entre os valores de 0,3 e 0,7 nos comprimentos de onda 465 e 665 nm. Essa uniformização foi necessária devido às diferentes características dos fertilizantes, já que as diluições variaram desde a leitura do produto sem diluição até uma diluição de 3000 vezes. Os resultados foram obtidos multiplicando-se o valor lido no espectrofotômetro pela diluição feita:

$DO = ABS_{465}$ ou ABS_{665} x D; diluição = 1/D

Onde:

DO= densidade ótica;

ABS_{465} = absorvância no comprimento de onda 465nm;

ABS_{665} = absorvância no comprimento de onda 665nm;

D= diluição

4.3.1.6. Titulação potênciométrica

Por meio da titulação potenciométrica, fez-se a especiação dos grupos funcionais mais reativos presentes nesses compostos como fenol, ácido carboxílico, catecol, ácido ftálico e ácido salicílico.

Os sítios ácidos e básicos das amostras foram determinados sob atmosfera de argônio a 25 ºC (regulada por um termostato). As quantidades tituladas foram de 0,06700 g de cada amostra, diluídas em 50 mL de água bidistilada e fervida. As titulações foram realizadas com um pHmetro equipado com um eletrodo combinado, calibrado para ler Log [H+] diretamente, designado como pH. As amostras foram tituladas com KOH 0,100

M isento de CO_2 até pH 11,0 e tituladas de volta com HCl 0,100 M até pH próximo de 2,0. A força iônica das soluções experimentais foi mantida 0,100 M com KCl, em uma célula termostatizada acoplada com uma bureta de pistão Metrohn; uma para a base e uma para a solução ácida.

Os dados experimentais foram tratados com o programa Best7 (Szpoganicz, 2003), que tem como arquivo de entrada informações como: a concentração da base ou do ácido, a concentração aproximada do total dos ácidos e bases, os volumes de base ou de ácidos adicionados e os valores de pH correspondentes. A distribuição das espécies foi determinada com a ajuda dos programas SPE e SPELOT (Martell & Motekaitis, 1992).

4.3.2. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos dos produtos comerciais

Os ácidos húmicos extraídos e purificados foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho e análise elementar.

4.3.2.1. Extração e purificação das substâncias húmicas para fins espectroscópicos

Foram feitas extrações dos ácidos húmicos nas amostras de fertilizantes antes de serem analisadas no espectrômetro de infravermelho (FTIR). Para isso, cerca de 200 mL de NaOH (0,1 M) foram transferidos para tubos de centrífuga de 250 mL contendo a amostra. Esses tubos foram agitados manualmente e deixados em repouso por 3 h. Após o repouso, foram centrifugados por 30 minutos a 10.000g (FCR), separando os sobrenadantes. Foram adicionados, aproximadamente, 100 mL de NaOH (0,1 M) aos tubos com os resíduos. Esses tubos foram agitados manualmente e deixados em repouso por mais 3 h. Em seguida, foram novamente centrifugados por 30 minutos a 10.000g (FCR), recolhendo-se o sobrenadante e juntando ao previamente separado. Abaixou-se o pH para 2,00 com HCl diluído em água destilada (2:1). Novamente os tubos foram centrifugados por mais 10 minutos a 5.000 g (FCR), reservando-se o precipitado e descartando-se o sobrenadante. O precipitado foi tratado com uma mistura de ácidos fluorídrico e clorídrico, preparada previamente (25 mL de cada ácido concentrado e diluídos com água destilada a 5L). Os tubos de centrífuga com os precipitados foram tratados com 200 mL dessa solução ácida e deixados em repouso por 72 h, com a tampa semi-aberta. Em seguida, centrifugou-se a 5000g (FCR) por 10 minutos, descartando-se o sobrenadante. Novamente, os precipitados foram tratados com a mistura de HCl/HF e deixados em repouso por 48 h. Centrifugou-se a 5000g (FCR) por 10 minutos,

descartando-se o sobrenadante. Adicionou-se água de qualidade *milli-Q*, agitando-se manualmente. Centrifugou-se novamente a 4000g (FCR) por 10 minutos, descartando-se o sobrenadante. Retirou-se o precipitado de cada tubo com água de qualidade *milli-Q* e foi feita a diálise em saquinhos de papel celofane amarrados com linha de poliamida em água destilada por 3 dias. A água destilada foi trocada duas vezes no 1ºdia e uma vez nos dias subsequentes. As amostras foram congeladas e depois liofilizadas. Somente 16 amostras produziram ácido húmico purificado em quantidade suficiente para as análises.

4.3.2.2. Caracterização espectroscópica na região do infravermelho

Após a purificação, foram pesadas uma massa conhecida de amostra e uma massa conhecida de KBr, de tal forma que se obtivesse aproximadamente 200 mg e se tivesse uma boa relação em função da amostra utilizada (aproximadamente 2 mg de ácido húmico purificado de cada amostra e 198 mg de KBr). Para homogeneizar essas misturas (amostra e KBr), elas foram maceradas em um gral de ágata. Em seguida, essas misturas foram colocadas em uma prensa hidráulica, sob uma pressão com força aproximada de 10^{15} N, formando pastilhas para serem analisadas por FTIR. Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer, onde foram feitas 16 varreduras em uma faixa de números de onda de 4000 a 450 cm^{-1}.

4.3.2.3. Análise elementar

A composição elementar (teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio) das 16 amostras sólidas, obtidas após a purificação dos ácidos húmicos, conforme descrito no item 4.3.2.1. foi determinada em um analisador elementar Perkin-Elmer CHNS/O 2400. Nessa análise, foram utilizados 3 mg ± 0,100 mg de ácido húmico purificado de cada amostra.

As amostras de ácidos húmicos foram pesadas em microbalança acoplada ao aparelho. A acetanilida (C = 71,09%, H = 6,71%, N = 10,36%, O =11,84%) foi utilizada como padrão de referência, sendo o aparelho calibrado diariamente. As leituras das amostras foram alternadas por leituras de brancos e padrões de referência, na razão de um branco para cada cinco amostras e um padrão de referência para cada quinze amostras.

4.3.3. Análises estatísticas

Foram feitas análises descritivas dos dados (média, desvio padrão e coeficiente de variação) entre as amostras e, em alguns métodos, entre 10 repetições de uma mesma amostra. Também foram realizadas regressões lineares com o intuito de prever o valor de uma variável com base nas informações de outras variáveis consideradas relevantes.

Para concluir as análises, foi realizada uma análise de agrupamento (*cluster)* com o objetivo de agrupar os fertilizantes segundo suas características. Os grupos obtidos apresentam uma homogeneidade dentro de cada grupo e uma heterogeneidade entre os grupos, como esperado.

As correlações, regressões lineares, construção de gráficos e análise *cluster* foram realizadas utilizando-se o programa Excel, Statística ®, o programa Origin ® e programas dos próprios instrumentos espectroscópicos.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização do produto comercial

5.1.1. Caracterização física

Foram utilizados dois métodos (cadinho e liofilizador) para as determinações de densidade, teor de sólidos totais e umidade das amostras comerciais de fertilizantes. A velocidade das análises foi diferente nos dois métodos. Enquanto foram determinadas em aproximadamente 22 horas pelo método do cadinho, no método do liofilizador foram necessárias 72 horas. Tanto o método do cadinho quanto o método do liofilizador apresentaram o mesmo valor de média para densidade (**Tabela 2**). A média dos valores da porcentagem de umidade no método do liofilizador (70,70%) foi ligeiramente superior à do método do cadinho (68,40%). Já os valores médios de sólidos totais apresentaram uma maior diferença entre os dois métodos, sendo os teores no método do liofilizador (349,59 $g.dm^{-3}$) superiores aos do método do cadinho (330,01$g.dm^{-3}$). Essa pequena diferença encontrada entre os dois métodos pode ser atribuída à presença de compostos voláteis a 65ºC. Uma diferença mais acentuada foi encontrada nas amostras 5L e 6L. Por esse motivo, optou-se pela utilização das amostras liofilizadas.

Tabela 2- Valores médios de umidade, densidade e teor de sólidos totais determinados pelos métodos do cadinho e do liofilizador nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos.

Amostras	Liofilizador			Cadinho		
	Umidade* (%p/p)	**Densidade g.cm^{-3}**	**Sólidos totais g.dm^{-3}**	**Umidade** (%p/p)**	**Densidade g.cm^{-3}**	**Sólidos totais g.dm^{-3}**
1L	75	1,10	271,88	76	1,12	262,00
3L	36	1,26	801,98	31	1,26	781,02
4L	58	1,23	516,48	54	1,24	507,68
5L	46	1,29	694,66	25	1,27	656,70
6L	36	1,41	900,66	28	1,40	839,48
7L	55	1,17	531,32	52	1,17	505,52
8L	64	1,15	412,06	63	1,17	419,86
9L	67	1,12	372,78	64	1,12	353,50
10L	98	0,99	21,8	99	0,97	11,60
11L	97	1,00	28,94	99	0,97	11,34
12L	100	0,98	2,06	100	0,98	4,10
13L	99	0,99	14,12	98	0,96	14,56
14L	71	0,88	253,16	71	1,10	287,82
15L	90	1,02	100,24	86	1,05	140,52
16L	56	1,17	514,22	56	1,16	455,94
17L	54	1,24	563,42	55	1,24	468,14
18L	76	1,11	267,2	75	1,11	219,44
T	91	1,03	95,6	91	1,02	79,04
TG	87	1,07	140,38	87	1,06	111,50
D20	58	1,17	488,8	58	1,12	470,4
Média	70,70	1,12	349,59	68,40	1,12	330,01
DV	20,94	0,13	273,49	23,95	0,12	258,46
CV (%)	0,30	0,11	0,78	0,35	0,10	0,78

**Umidade através de resfriamento e vácuo*
***Umidade a 65ºC*
DV- desvio padrão; CV- coeficiente de variação

Observou-se correlação positiva e significativa entre a densidade e o teor de sólidos totais dos fertilizantes estudados nos dois métodos (**Figuras 1 e 2**). Essa relação pode ser importante considerando-se a facilidade e menor custo de determinação da densidade em produtos dessa natureza, comparado aos outros dois métodos (cadinho e liofilizador) para obtenção dos teores de sólidos totais. Quanto à umidade, mesmo se tendo expressado os valores em base seca conforme a Instrução Normativa nº23, os resultados estão acima dos valores limites permitidos para fertilizantes orgânicos e

organominerais. Muitos desses fertilizantes estariam somente dentro dos limites estipulados para fertilizantes orgânicos e organominerais da classe D (70%), cuja matéria-prima é oriunda de tratamento de despejos sanitários. Esse fato se explica devido à natureza fluida dos produtos. Portanto, é importante que se estabeleçam limites para produtos dessa natureza para a padronização da qualidade dos fertilizantes.

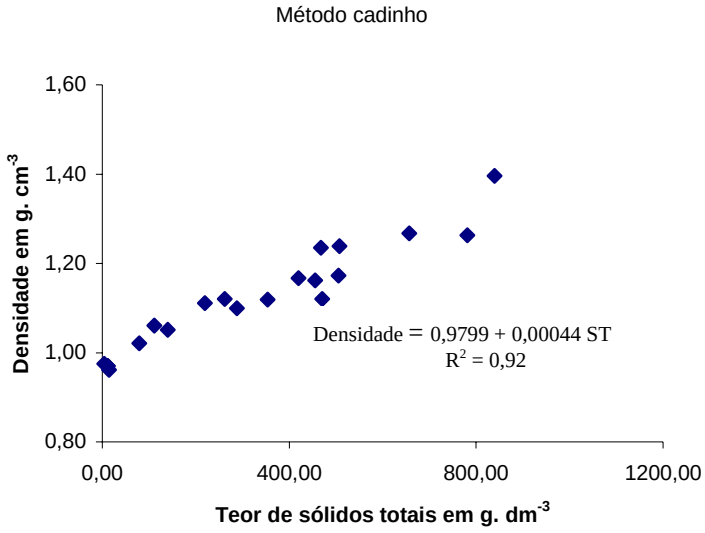


Figura 1- Relação entre o teor de sólidos totais e densidade pelo método do cadinho nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

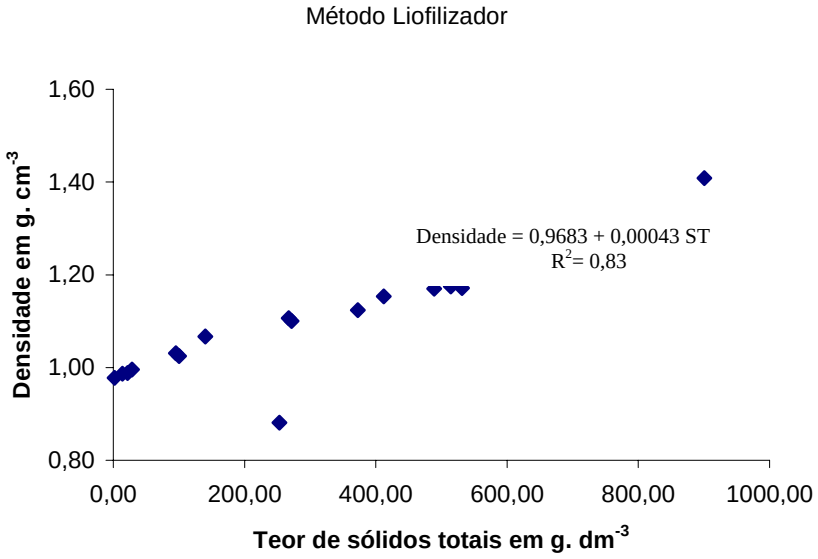


Figura 2- Relação entre o teor de sólidos totais e densidade pelo método do liofilizador nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

As amostras de fertilizantes apresentaram características bem distintas entre si. A grande amplitude dos valores se confirma nos valores altos de desvio padrão.

Para a verificação da precisão e da variabilidade dos métodos estudados foram realizadas análises de 10 repetições da amostra D20 pelo método do cadinho e 10 repetições pelo método do liofilizador.

Comparando as duas metodologias a partir dos valores da **Tabela 3**, verificou-se que em relação à precisão e à variabilidade dos métodos estudados, ambos apresentam baixo coeficiente de variação.

Tabela 3- Valores médios de dez repetições da amostra D20 para umidade, teor de sólidos totais e densidade pelos métodos do cadinho e do liofilizador.

Amostras	Umidade (%p/p)		Sólidos Totais (%p/p)		Densidade*	
	liofilizador	cadinho	liofilizador	cadinho	liofilizador	cadinho
1	58,32	58,72	0,4168	0,4128	1,1732	1,1645
2	58,21	58,75	0,4179	0,4125	1,1714	1,1683
3	58,34	58,61	0,4166	0,4139	1,1653	1,1623
4	58,36	58,67	0,4164	0,4133	1,1742	1,1770
5	58,31	58,66	0,4169	0,4134	1,1668	1,1665
6	58,00	58,75	0,4200	0,4125	1,1732	1,1675
7	58,33	58,71	0,4167	0,4129	1,1613	1,1665
8	58,33	58,72	0,4167	0,4128	1,1698	1,1720
9	58,34	58,71	0,4166	0,4129	1,1722	1,1588
10	58,35	58,71	0,4165	0,4129	1,1670	1,1671
Média	58,29	58,70	0,4171	0,4130	1,1694	1,1670
DV	0,0011	0,0004	0,0011	0,0004	0,0042	0,0050
CV (%)	0,002	0,001	0,26	0,10	0,36	0,43

*DV- desvio padrão; CV- coeficiente de variação; * em g. cm^{-3}*

5.1.2. Caracterização química

5.1.2.1. pH e condutividade elétrica

A dinâmica no solo e os mecanismos das interações das substâncias húmicas e moléculas orgânicas dependem de propriedades físicas e químicas, das quais se destaca o pH (Seneci & Felici, 1993).

A determinação de pH em fertilizantes é uma medida importante porque indica suas condições químicas. A acidez ou alcalinidade interfere na forma como os vários elementos químicos essenciais ao desenvolvimento vegetal estão disponíveis, fator esse que favorece ou não a sua absorção pelas plantas.

Foram observados valores de pH bastante variados entre os produtos, variando de pH 12 a pH 2 (**Tabela 4**). Segundo a Instrução Normativa nº 23, os valores de pH devem ser declarados no rótulo do produto. Essa exigência se faz importante, principalmente, devido a certos valores de pH serem incompatíveis com alguns produtos que também são utilizados na lavoura. Não há limites de pH para fertilizantes organominerais e orgânicos simples. Entretanto, para fertilizantes orgânicos mistos e compostos o valor mínimo é de 6,0 a 6,5 dependendo da sua classe. Fato esse que desclassificaria alguns produtos analisados.

Tabela 4- Valores de pH e condutividade elétrica das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Amostras	pH*	Sólidos Totais** ($g.L^{-1}$)	Condutividade elétrica*** ($dS.m^{-1}$)
1L	9,44	271,88	0,01
3L	7,19	801,98	0,02
4L	3,86	516,48	0,02
5L	6,01	694,66	0,04
6L	2,66	900,66	0,05
7L	4,84	531,32	0,02
8L	9,96	412,06	0,01
9L	12,34	372,78	0,01
10L	9,90	21,80	0,00
11L	9,34	28,94	0,00
12L	7,68	2,06	0,00
13L	10,52	14,12	0,00
14L	3,49	253,16	0,01
15L	1,84	100,24	0,01
16L	9,30	514,22	0,03
17L	2,38	563,42	0,02
18L	10,68	267,20	0,01
T	10,38	95,60	0,00
TG	12,60	140,38	0,02

**diluição 1:10 **teor de sólidos totais obtidos pelo método do liofilizador ***diluição 1:100*

A medida da condutividade elétrica representa uma estimativa da quantidade total de sais (cátions e ânions) presentes na solução, e se baseia na resistência para a passagem de corrente elétrica, que diminui com o aumento da concentração de sais (Raji *et al.*, 2001). A quantidade de sais nos fertilizantes é um parâmetro importante porque o seu excesso leva à salinidade do solo, prejudica o desenvolvimento e produtividade das plantas, em função de um maior gasto de energia para absorção de água, prejudicando seus processos metabólicos.

Os resultados de condutividade elétrica foram expressos em $dS.m^{-1}$ (**Tabela 4**). Os valores de condutividade também foram bastante diferentes entre as amostras de fertilizantes, mas na legislação não foram encontrados limites para essa variável. Por esse motivo, foram usados como parâmetro os valores limites de condutividade elétrica para águas utilizadas em fertirrigação e irrigação (**Tabela 5**).

Tabela 5- Limites de condutividade elétrica utilizados para águas em fertirrigação e irrigação (Ayers, 1991)

Limites para águas utilizadas em fertirrigação[1] ($mmhos.cm^{-1}$)[a]		
Níveis de dano		
Nenhum	Alto	Severo
0,5 - 0,75	0,75 - 3,0	>3,0
Limites para águas utilizadas em irrigação[2] ($dS.m^{-1}$)		
Grau de restrição para uso		
Nenhuma	Ligeira a moderada	Severa
<0,7	0,7- 3,0	>3,0

a- *(1 mmho/cm = 1 $dS.m^{-1}$)*

Fonte:

1- *University of Califórnia Committee of Consultants, 1974 (diretrizes para interpretar a qualidade da água para irrigação)*

2- *Vitti, G. C; Boaretto, A.E; Fertilizantes fluidos. In: Simpósio Brasileiro de Fertilizantes Fluidos. Piracicaba, 1993. Potafós. 1994.*

Observou-se que, apesar das amostras serem diluídas, os valores dificilmente irão atingir os níveis de dano severo para águas de fertirrigação, nos quais os valores são mais restritivos se comparados aos limites de uso da água em irrigação.

Foram correlacionados os valores de pH, condutividade elétrica e teor de sólidos totais (obtidos pelo método do liofilizador). Somente a condutividade elétrica e o teor de sólidos totais tiveram correlação positiva e significativa (**Figura 3**).

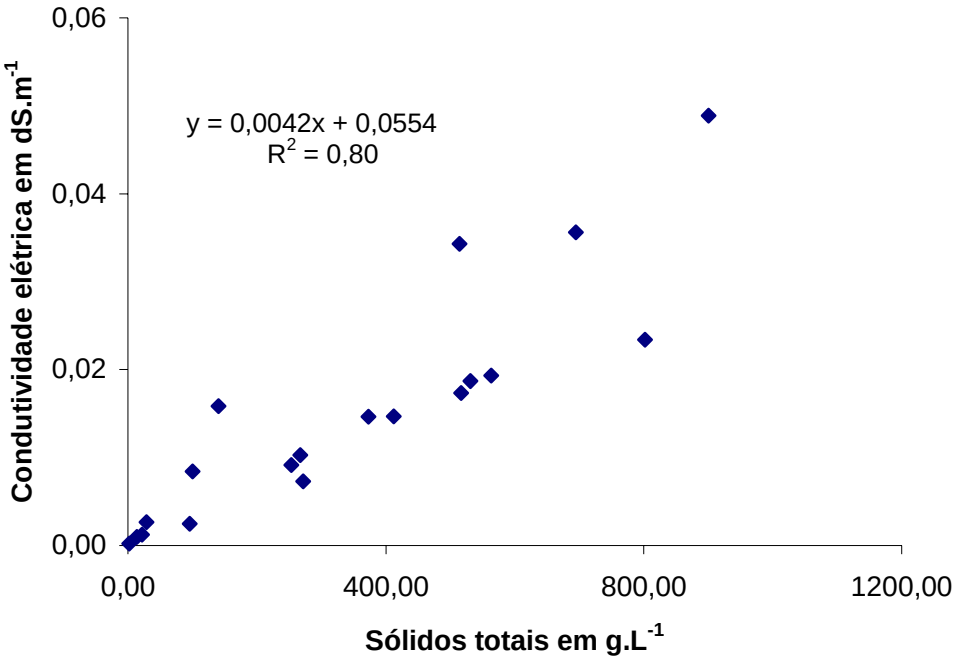


Figura 3- Regressão linear entre condutividade elétrica e teor de sólidos totais

5.1.2.2. Teores de nutrientes e metais pesados

As análises dos elementos Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb foram conduzidas em espectrômetro de emissão por plasma (ICP-OES), conforme procedimento descrito no item 4.3.1.2.2. No espectrômetro, obtiveram-se também os limites de detecção dos referidos elementos (**Tabela 6**), visto que, em alguns casos, não se chegava a uma leitura confiável.

Tabela 6- Valores de limites de detecção obtidos no espectrômetro de emissão por plasma

Elementos	**Limites de detecção mg.kg^{-1}**
Al	4,00
Ca	25,00
Co	0,80
Cd	0,30
Cr	0,70
Cu	1,20
Mn	0,15
Ni	2,07
Pb	4,90

Os resultados foram expressos em mg ou g do elemento por quilograma de fertilizante liofilizado e também em mg ou kg.L^{-1} de produto comercial conforme exigência da Instrução Normativa nº 23, 2005. Para essa conversão de unidades, multiplicaram-se as concentrações dos elementos, lidas no ICP-OES, pelo fator de correção de umidade, que relaciona a quantidade de sólido em 1 L de produto comercial. Os resultados encontram-se nas **Tabelas 7 e 8**.

Tabela 7- Concentração em massa/massa dos elementos analisados nos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Amostras	Elementos											
	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
	(g. kg^{-1})				(mg.kg^{-1})							
1L	1,94	0,75	54,10	4,35	12,70	23,17	18,53	31,37	2,90	7,77	<0,30	<4,90
3L	1,19	0,55	0,00	0,01	<1,20	1,92	0,15	2,39	<0,80	5,33	<0,30	<4,90
4L	0,67	1,14	0,00	24,60	<1,20	8442,33	29103,33	6,56	7,19	<2,07	4,42	<4,90
5L	33,97	8,21	16,30	6,85	492,67	574,00	416,00	5,93	4,33	6,00	<0,30	<4,90
6L	8,90	7,44	0,27	1,70	2727,67	6404,67	22550,00	51,70	5,86	24,57	9,32	<4,90
7L	0,53	1,01	0,38	0,11	<1,20	37,90	0,15	<0,70	<0,80	<2,07	<0,30	<4,90
8L	7,86	4,97	3,40	2,80	6,08	48,53	14,60	8,03	<0,80	5,25	<0,30	32,25
9L	0,03	0,10	0,16	0,18	<1,20	<0,15	0,15	<0,70	<0,80	<2,07	<0,30	<4,90
10L	2,25	0,86	38,75	2,25	1367,67	1206,00	3228,33	113,00	5,24	11,80	<0,30	<4,90
11L	4,11	1,92	39,17	2,55	1521,00	1267,33	3547,67	94,47	5,79	9,73	<0,30	<4,90
12L	13,20	7,60	44,10	18,91	60,93	582,43	147,33	28,32	8,83	<2,07	<0,30	<4,90
13L	0,63	0,18	21,90	1,04	87,87	42,65	77,20	71,35	4,05	11,10	<0,30	<4,90
14L	27,35	2,89	1,37	7,38	19,70	637,67	44,70	3,68	5,37	<2,07	1,26	<4,90
15L	0,14	0,03	0,14	0,02	<1,20	0,72	0,15	<0,70	<0,80	<2,07	<0,30	<4,90
16L	0,95	0,38	32,40	2,74	21,60	11,85	25,20	17,30	<0,80	<2,07	<0,30	22,17
17L	12,23	2,25	1,03	1,07	51,20	103,00	1088,67	4,39	120,00	6,25	<0,30	<4,90
18L	0,46	0,06	0,37	0,27	<1,20	2,59	0,15	<0,70	<0,80	<2,07	<0,30	<4,90
T	2,33	2,49	22,90	3,07	106,67	46,93	68,63	91,27	4,34	9,72	0,30	17,80
TG	1,77	0,22	15,13	2,07	71,70	35,93	51,50	67,67	3,24	<2,07	0,30	18,57

Tabela 8- Concentração em massa/volume dos elementos analisados nos fertilizantes orgânicos e organominerias fluidos

Amostras	Elementos											
	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
	($g.L^{-1}$)				($mg.L^{-1}$)							
1L	0,53	0,20	14,71	1,18	3,45	6,30	5,04	8,53	0,79	2,11	0,08	1,33
3L	0,96	0,44	0,003	0,01	0,96	1,54	0,12	1,92	0,64	4,27	0,24	3,93
4L	0,35	0,59	0,002	12,71	0,62	4360,30	15031,29	3,39	3,72	1,07	2,28	2,53
5L	23,60	5,70	11,32	4,76	342,24	398,73	288,98	4,12	3,01	4,17	0,21	3,40
6L	8,02	6,70	0,24	1,53	2456,70	5768,43	20309,88	46,56	5,27	22,13	8,39	4,41
7L	0,28	0,53	0,20	0,06	0,64	20,14	0,08	0,37	0,43	1,10	0,16	2,60
8L	3,24	2,05	1,40	1,15	2,51	20,00	6,02	3,31	0,33	2,16	0,12	13,29
9L	0,03	0,04	0,06	0,07	0,45	0,06	0,06	0,26	0,30	0,77	0,11	1,83
10L	0,05	0,02	0,84	0,05	29,82	26,29	70,38	2,46	0,11	0,26	0,01	0,11
11L	0,12	0,06	1,13	0,07	44,02	36,68	102,67	2,73	0,17	0,28	0,01	0,14
12L	0,03	0,02	0,09	0,04	0,13	1,20	0,30	0,06	0,02	0,00	0,00	0,01
13L	0,01	0,00	0,31	0,01	1,24	0,60	1,09	1,01	0,06	0,16	0,00	0,07
14L	6,92	0,73	0,35	1,87	4,99	161,43	11,32	0,93	1,36	0,52	0,32	1,24
15L	0,01	0,00	0,01	0,00	0,12	0,07	0,02	0,07	0,08	0,21	0,03	0,49
16L	0,49	0,19	16,66	1,41	11,11	6,09	12,96	8,90	0,41	1,06	0,15	11,40
17L	6,89	1,27	0,58	0,60	28,85	58,03	613,38	2,47	67,61	3,52	0,17	2,76
18L	0,12	0,02	0,10	0,07	0,32	0,69	0,04	0,19	0,21	0,55	0,08	1,31
T	0,22	0,24	2,19	0,29	10,20	4,49	6,56	8,73	0,41	0,93	0,03	1,70
TG	0,25	0,03	2,12	0,29	10,07	5,04	7,23	9,50	0,45	0,29	0,04	2,61

Determinaram-se, também, os limites máximos de metais pesados permitidos, de acordo com a Instrução Normativa nº 27, 2006. Nessa instrução normativa, os cálculos são baseados em informações e valores percentuais apresentados no rótulo do produto. Dessa forma, nem sempre foi possível a comparação de todos os 20 fertilizantes selecionados, posto que alguns produtos não apresentavam informações suficientes para preencher esse pré-requisito. Somente os fertilizantes 5L e 6L se encaixaram na situação em que o valor limite calculado foi superior ao valor máximo recomendado (**Tabela 9**). Nesses casos, os valores apresentados, nos parênteses, são os que devem ser considerados para fins de avaliação da qualidade do fertilizante com base na Instrução Normativa nº 27**.**

Tabela 9- Limites máximos de metais pesados estabelecidos pela Instrução Normativa nº 27, 2006

Elementos	**Amostras (valores em mg/kg)**									
	3L	**4L**	**5L**	**6L**	**7L**	**8L**	**9L**	**14L**	**17L**	**18L**
Arsênio (As)	30	1020	**1.286*** (250)	**1.236*** (250)	30	30	30	20	40	20
Cádmio (Cd)	23	33	**72,5 *** (57)	**73 *** (57)	23	23	23	3	43	3
Chumbo (Pb)	250	1650	**2.185*** (1000)	**2.110*** (1000)	250	250	250	150	350	150
Cromo (Cr)	400	1200	1770	1720	400	400	400	200	600	200
Mercúrio (Hg)	1,2	21	26,40	25,4	1,2	1,2	1,2	1	1,5	1
Níquel (Ni)	70	70	70	70	70	70	*	70	70	70
Selênio (Se)	80	80	80	80	80	80	*	80	80	80

***** *valores acima do limite (que está entre parênteses)*

Tendo como base os limites calculados conforme as normas da Instrução Normativa nº 27, 2006, avaliou-se a conformidade dos valores obtidos pela análise por ICP-OES, conforme **Tabela 7**.

As amostras 5L e 6L foram as únicas que apresentaram valores acima do permitido pela Instrução Normativa nº 27, no caso, para cádmio (Cd).

Individualmente, as amostras que apresentaram valores elevados, quando comparados com as outras amostras, independente do limite estabelecido pela Instrução Normativa nº 27, foram para:

a) Ni – amostras 6L e 13L;
b) Cd – amostras 4Le 6L;
c) Pb – amostras 8L e 16L;
d) Cr – amostras 10L e 11L;
e) Zn – amostras 4L e 6L;
f) Fe – amostras 4L e 12L;
g) Al – amostras 1L e 12L;
h) Cu - amostras 6L e 11L;
i) Mn- amostras 4L e 6L;
j) Co- amostras 12L e 17L.

A **Tabela 8**, ao contrário da Tabela 7, indica valores mais elevados do Ni, Co, Cr, Mn, Cu, Fe e Al em amostras diferentes daquelas comparadas anteriormente com base na **Tabela 6**. Esse resultado expressa também a diferença da quantidade de sólidos totais entre as amostras. Contudo, para fins da IN nº 27 de 2006, a obrigatoriedade é da apresentação dos valores expressos em massa/massa.

Com base na Instrução Normativa nº 23 de 2005, foi também realizado o cálculo de concentração mínima necessária de nutrientes para o fertilizante ser comercializado, que se baseia, também, em informações declaradas no rótulo do produto. Nesse sentido, somente as amostras 3L, 4L, 5L, 6L, 7L, 8L, 9L, 14L, 17L e 18L declararam no rótulo as informações pertinentes para avaliação desse parâmetro. Embora, em alguns casos, não tenha ficado claro se o modo de aplicação era de solo ou foliar, informação necessária para escolher a forma de cálculo da qualidade mínima requerida pelo fertilizante para comercialização. Ao final, todas essas 10 amostras de fertilizantes apresentaram valores adequados, ou seja, acima dos limites mínimos estabelecidos na legislação.

De acordo com a **Tabela 7**, observa-se que os valores dos macroelementos e microelementos apresentaram uma grande amplitude entre as amostras. Os teores de cálcio variaram de 0,03 $g.kg^{-1}$, para a amostra 9L, a 34 $g.kg^{-1}$ para a amostra 5L. As amostras 1L, 11L e 12L tiveram valores altos para alumínio (respectivamente 54; 40 e 44 $g. kg^{-1}$), o que pode ser prejudicial, devido à capacidade fitotóxica desse elemento. Nesse sentido, deve salientar-se, também, para os elevados teores de alguns micronutrientes. Teores de 29.000 $mg.kg^{-1}$ de zinco da amostra 4L e 120 $mg.kg^{-1}$ de Co da amostra 17L podem ser prejudiciais às plantas (Pendias & Pendias, 2001).

Desse modo, conclui-se que a adaptação do método da Embrapa Solos (Carmo, 2000), no qual a leitura final é feita em ICP-OES, ainda precisa ser testada em um número maior de amostras. Além disso, o controle da umidade tem que ser monitorado já que as amostras são muito higroscópicas, alterando, conseqüentemente, os resultados. Outro ponto a se destacar é a morosidade do método, fator que deve ser levado em conta, já que aumenta a possibilidade de contaminação das amostras.

Foram feitas simulações para saber se os fertilizantes analisados contaminariam os solos com metais pesados. O Brasil ainda não possui limites de metais pesados para solo. Foram usados os valores estabelecidos pela comissão técnica da União Européia, apesar de os valores terem sido estabelecidos para solos com pH entre 6 e 7, o que não caracteriza exatamente a nossa realidade, já que solos brasileiros são mais ácidos. A União Européia não estabelece valores para cromo, por esse motivo os limites referenciais foram os suecos, país que possui os valores mais restritivos. Os limites europeus e suecos estão descritos na **Tabela 10**.

Tabela 10- Limites da União Européia para metais pesados em solo (mg.kg^{-1} de matéria seca)

Elementos	**Limites europeus** 6<pH<7	**Suécia**
Cd	1-3	0,4
Cr	-	60
Cu	50-140	40
Hg	1-1,5	0,3
Ni	30-75	30
Pb	50-300	40
Zn	150-300	100-150

Fonte: http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge-disposal.htm

A partir dos valores descritos na **Tabela 10**, calculou-se o número de aplicações possíveis de cada fertilizante para atingir os limites estabelecidos para solo, pela União Européia. Esse cálculo foi feito considerando 1 ha de solo, com 20 cm de profundidade e com uma densidade igual a 1,5 g.cm^{-3}, ou seja, de 3x10^{6} kg de solo na área em que o fertilizante vai atuar. Esse valor foi multiplicado pelos valores limites, sempre os menores, caso exista uma faixa (por exemplo, 1-3 mg. kg^{-1} de matéria seca, usou-se o valor de 1 mg. kg^{-1} de matéria seca) e posteriormente o resultado foi dividido pela quantidade desse elemento determinado em cada amostra. Os resultados dessa simulação estão na **Tabela**

11. É importante salientar que os valores usados foram obtidos no produto comercial sem diluição, apesar de alguns fabricantes indicarem que o produto deva ser diluído, seja atuando como fertilizante foliar ou para fertirrigação. Observando os valores da **Tabela 11** conclui-se que os fertilizantes não representam risco de contaminação aos solos, sendo necessárias inúmeras aplicações ao longo de muitos anos para que isso possa ocorrer.

Tabela 11- Número de aplicações de cada fertilizante para atingir os limites de metais pesados em solo estabelecidos pela União Européia

Amostras	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	Nº de Litros/ ha					
1L	36780933	21107018	43442047	42585128	112594692	89306222
3L	12469139	93909833	155864236	21068007	38170833	3740741664
4L	1315143	53153993	242022924	84181887	59270920	29938
5L	14395532	43696386	438294	21593297	44067954	1557209
6L	357392	3865637	61058	4067573	33988680	22157
7L	18821049	483969843	235263118	81830650	57615458	5646314839
8L	24268310	54433594	59872476	41642477	11287586	74799587
9L	26825473	689797889	335318418	116632493	82118796	8047642041
10L	458715596	73069741	5031002	349867828	1404231417	6394074
11L	345542502	65840844	3407717	319617936	1057783169	4382997
12L	4854368932	3085730860	1195003293	21105951878	14860313057	1482669244
13L	708215297	178668458	120901701	574228620	2168006013	412819798
14L	9442401	193035149	30076684	171742222	120920544	39765816
15L	99760575	2565271919	1247007183	433741629	305389514	29928172386
16L	19446929	20233799	13504812	84551867	13159576	34726660
17L	17748749	72829212	5199829	25578661	54332904	733644
18L	37425150	962360992	467814371	162718042	114566785	11227544910
T	104602510	20630152	14709728	96820973	88148183	68583482
TG	71235219	18949270	14902765	309718342	57550895	62244366

O valor do número de aplicações limite tem grande amplitude entre as amostras. Tendo como exemplo o zinco, o número de aplicações varia de 22.157 da amostra 6L até 8.047.642.041 da amostra 9L. Geralmente as amostras 4L e 6L tem os menores valores de nº de aplicações, e a amostra 12L os maiores valores de nº de aplicações. Fato que também acontece com os valores de sólidos solúveis totais de 2,06; 516,48 e 900,26 g de sólidos por litro de produto comercial das amostras 12L, 4L, e 6L respectivamente, sendo 6L a amostra que tem maior valor de sólidos solúveis totais.

5.1.3. Teores de carbono e matéria orgânica

Os teores de carbono foram determinados pelo método adaptado de Yeomans & Bremner (CYB), perda por ignição da matéria orgânica (PPI) e análise elementar (CHN) conforme procedimentos descritos no item 4.3.1.3. É importante salientar que as análises via úmida foram realizadas em triplicata, por ser um método susceptível a erros manuais e variações na temperatura nos diferentes lugares do bloco digestor. Os resultados das determinações de carbono pelo método de Yeomans & Bremner são mostrados na **Tabela 12**.

Tabela 12- Determinação de carbono pelo método adaptado de Yeomans & Bremner

Amostras	Média*	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
1L	47,0	1,87	4
3L	223,4	3,30	1
4L	123,6	2,01	2
5L	91,9	1,23	1
6L	120,2	1,64	1
7L	158,4	2,10	1
8L	147,1	1,40	1
9L	154,6	2,02	1
10L	5,4	0,69	13
11L	5,6	0,39	7
12L	4,5	0,95	21
13L	4,4	1,04	24
14L	72,3	0,26	0
15L	23,7	4,60	19
16L	63,7	2,43	4
17L	91,4	2,43	3
18L	114,3	0,74	1
T	24,9	0,92	4
TG	27,1	3,74	14
D20	59,8	6,4	11

*média das triplicatas em g de C. L^{-1}

Os teores de carbono apresentaram valores bastante contrastantes entre os diferentes produtos e entre os diferentes métodos (**Tabela 13**). As amostras 3L, 7L e 9L

apresentaram maiores valores de carbono pelos métodos CHN e Yeomans & Bremner adaptado, mas não foram as amostras que tiveram maiores teores de carbono no método de perda por ignição. Foi também possível observar, por exemplo, nos resultados obtidos por análise elementar (CHN) que há produtos com teores de carbono em torno de 270 g por litro de produto comercial, enquanto que outros apresentaram teores de carbono inferiores a 1 $g.L^{-1}$. Essa variação grande nos teores de carbono entre os produtos pode ser justificada pelo fato de alguns produtos serem recomendados para aplicação foliar ou para fertirrigação. Além disso, a legislação para a classe de fertilizantes orgânicos ou organominerais permite os registros para uso do produto comercial sem diluição, ou com as diluições recomendadas nos rótulos dos produtos comerciais.

Tabela 13- Teores de carbono pelos métodos de Yeomans & Bremner adaptado (CYB), analise elementar (CHN) e perda por ignição (PPI), respectivamente

Amostras	**CYB[1]***	**CHN***	**PPI***
1L	47,0	52,8	79,70
3L	223,4	267,9	465,50
4L	123,6	121,9	253,93
5L	91,9	94,3	247,20
6L	120,2	111,1	337,27
7L	158,4	172,7	294,63
8L	147,1	139,2	102,63
9L	154,6	149,3	151,06
10L	5,4	5,9	6,33
11L	5,6	5,4	7,58
12L	0,5	0,4	1,54
13L	4,4	3,9	5,25
14L	72,3	74,5	142,44
15L	23,7	58,1	89,58
16L	63,7	122,1	226,44
17L	91,4	134,2	129,11
18L	114,3	114,2	52,97
T	24,9	27,8	31,64
TG	27,1	34,5	24,59
D20	59,8	118,9	247,44
Média	78,2	90,5	144,8

1-valores médios das triplicatas
* g C. L^{-1}

Observou-se uma boa correlação entre o carbono determinado pelos métodos CHN e Yeomans & Bremner adaptado (**Figura 4**). A relação entre o teor de carbono determinado pelos dois métodos também apresentou variação grande entre os produtos (**Tabela 14**). As menores relações foram encontradas nos produtos a base de turfa e de carvão vegetal (amostras 15L, 16L e D20). Esses produtos contêm compostos aromáticos policondensados, de difícil oxidação pelos métodos de determinação de carbono por via úmida e, portanto, esperam-se relações baixas.

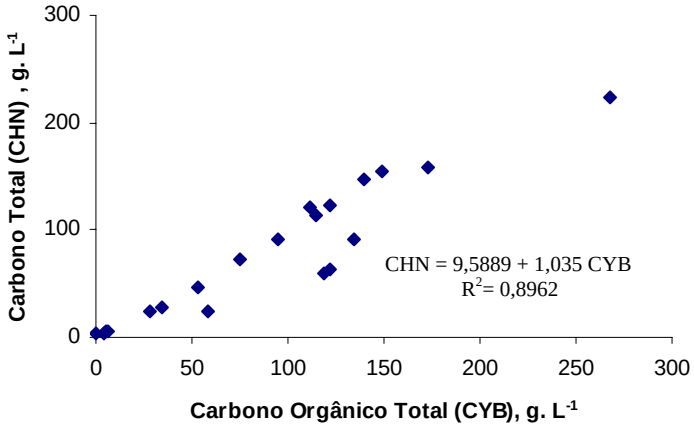


Figura 4 - Relação entre o teor de carbono orgânico total determinado por via úmida (CYB) e o carbono total determinado por análise elementar (CHN), em amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais líquidos

Outro parâmetro que pode influenciar essa relação é a presença de carbono inorgânico nos produtos. A análise elementar determina todas as formas de carbono, sejam essas orgânicas ou inorgânicas. Portanto, seria esperado que a variação entre os métodos dependesse não somente da capacidade de recuperação do método via úmida, mas também do teor de carbono inorgânico (carbonatos) presentes nos produtos. Contudo, não foi encontrada correlação significativa entre a relação CYB/CHN e o pH dos produtos, o qual está relacionado à possível presença de carbonatos (r = - 0,2452).

Tabela 14 - Concentração de carbono orgânico e total em fertilizantes orgânicos e organominerais líquidos determinados pelos métodos via úmida (CYB) e por análise elementar (CHN), respectivamente.

Amostras	CYB[1] g de C. L^{-1}	CHN g de C. L^{-1}	Relação CYB/CHN
1L	47,0	52,8	0,89
3L	223,4	267,9	0,83
4L	123,6	121,9	1,01
5L	91,9	94,3	0,97
6L	120,2	111,1	1,08
7L	158,4	172,7	0,92
8L	147,1	139,2	1,06
9L	154,6	149,3	1,04
10L	5,4	5,9	0,91
11L	5,6	5,4	1,04
12L	0,5	0,4	1,25
13L	4,4	3,9	1,13
14L	72,3	74,5	0,97
15L	23,7	58,1	0,41
16L	63,7	122,1	0,52
17L	91,4	134,2	0,68
18L	114,3	114,2	1,00
T	24,9	27,8	0,90
TG	27,1	34,5	0,79
D20	59,8	118,9	0,50

[1] Valores médios das triplicatas

Comparando as duas metodologias a partir dos valores obtidos (**Tabela 14**), pode-se concluir que o método via úmida subestima o teor de carbono por não oxidar compostos orgânicos de maior recalcitrância, na forma de compostos aromáticos policondensados, os quais são oxidados pela análise elementar (CHN).

Observou-se também uma correlação positiva e significativa entre o carbono determinado nos métodos CHN e perda por ignição (PPI) (**Figura 5**). A relação entre os dois métodos também apresentou grande variação entre os produtos.

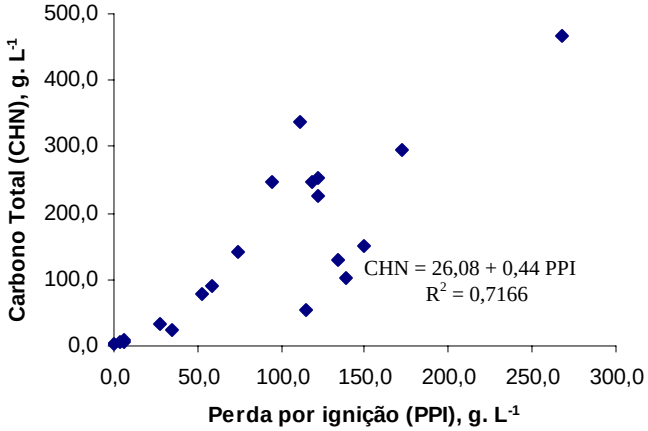


Figura 5 - Relação entre o teor de carbono total determinado pela perda por ignição (PPI) e o carbono total determinado por análise elementar (CHN), em amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

Foram calculados também os teores de cinzas, que são o resíduo final após a ignição, não orgânico (**Tabela 15**). As amostras 5L, 6L e 17L têm os maiores valores de cinza entre as amostras analisadas. Por outro lado, as amostras 5L e 6L apresentaram os maiores valores de condutividade elétrica. Fez-se então a relação entre o teor de cinzas e condutividade elétrica das amostras como apresentada na **Figura 6**. Observa-se, nessa figura que houve uma correlação positiva, mas não tão significativa.

Tabela 15 - Concentração de carbono orgânico e total em fertilizantes orgânicos e organominerais determinados pelos métodos de perda por ignição (PPI) e análise elementar (CHN), respectivamente.

Amostras	PPI g de C. L^{-1}	Teor de cinzas g de C. L^{-1}	CHN g de C. L^{-1}	Relação CHN/PPI
1L	79,80	142,98	52,8	0,66
3L	465,50	60,12	267,9	0,58
4L	253,93	132,14	121,9	0,48
5L	247,20	291,58	94,3	0,38
6L	337,27	342,22	111,1	0,33
7L	294,63	70,76	172,7	0,59
8L	102,63	267,80	139,2	1,36
9L	151,06	131,32	149,3	0,99
10L	6,33	2,18	5,9	0,93
11L	7,58	0,22	5,4	0,71
12L	1,54	1,84	0,4	0,26
13L	5,25	6,76	3,9	0,74
14L	142,44	79,00	74,5	0,52
15L	89,58	5,74	58,1	0,65
16L	226,44	119,56	122,1	0,54
17L	129,11	277,32	134,2	1,04
18L	52,97	140,08	114,2	2,16
T	31,64	31,36	27,8	0,88
TG	24,59	74,84	34,5	1,40
D20	247,44	87,38	118,9	0,48

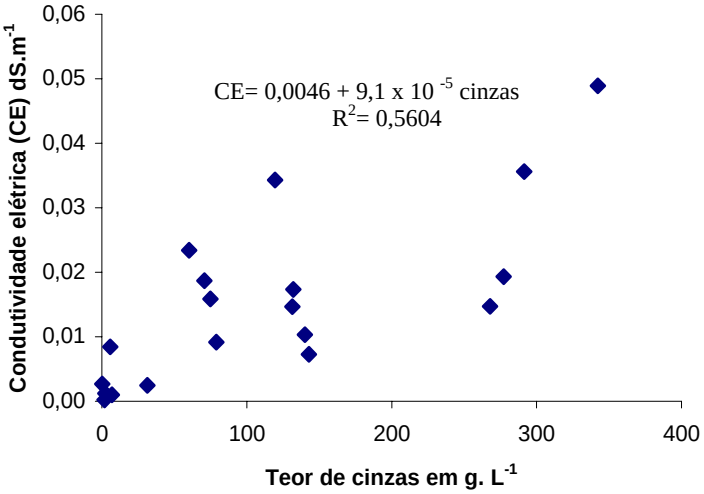


Figura 6- Relação entre a condutividade elétrica e o teor de cinzas

As amostras 3L, 4L, 5L, 6L e 7L apresentaram resultados de teores de carbono superiores no método da calcinação se comparados ao método CHN. Esse fato sugere que a perda de peso após a ignição não está somente relacionada à matéria orgânica, mas também envolve compostos inorgânicos (Goldin, 1987). Portanto, conclui-se que o método de perda por ignição pode superestimar o teor de carbono por fazer a calcinação de compostos inorgânicos além da matéria orgânica presente nas amostras.

Adicionalmente, dez repetições da amostra D20 foram analisadas pelo método via úmida e o de perda por ignição e cinco repetições do mesmo produto foram analisadas pelo CHN para verificação da variabilidade de cada método.

Em relação à precisão e à variabilidade dos métodos estudados, observa-se na **Tabela 16** que os três métodos apresentaram baixo coeficiente de variação. Contudo, a análise elementar é muito mais precisa, e apresentou os menores valores de desvio padrão, tendo um coeficiente de variação inferior a 1 %.

Tabela 16 - Teores de carbono em diferentes repetições de um mesmo fertilizante orgânico, obtidos pelos métodos via úmida (CYB), análise elementar (CHN) e pelo método de ignição (PPI)

Parâmetros	**CYB**	**CHN**	**PPI**
		g de C. L^{-1}	
Média	59,8*	118,7**	90,86*
Desvio Padrão	1,9	0,3	0,8
CV (%)	3,1	0,2	0,88

* média de 10 repetições; ** média de 5 repetições

5.1.4. Teor de carbono nas frações húmicas isoladas

As amostras foram fracionadas em ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH), os valores foram expressos em gramas de carbono por litro de produto (**Tabela 17**).

Tabela 17- Teor de carbono nas frações húmicas isoladas de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Amostras	AF	AH	EHT	AH/AF
		g de $C.L^{-1}$		
1L	4,3	27,9	32,2	6,47
3L	223,9	14,2	238,1	0,06
4L	115,0	8,0	123,0	0,07
5L	59,4	12,7	72,1	0,21
6L	105,2	16,0	121,1	0,15
7L	142,2	3,8	146,0	0,03
8L	99,5	35,7	135,3	0,36
9L	90,9	40,6	131,5	0,45
10L	0,3	3,8	4,1	14,11
11L	0,5	4,1	4,6	9,00
12L	0,0	0,1	0,1	1,20
13L	0,3	2,9	3,1	10,48
14L	70,3	4,0	74,3	0,06
15L	2,8	25,5	28,3	9,08
16L	12,3	36,3	48,6	2,95
17L	72,9	42,3	115,2	0,58
18L	46,4	60,8	107,2	1,31
T	1,4	12,0	13,4	8,33
TG	2,3	14,4	16,7	6,18
D20	2,9	17,2	20,0	5,95
Média	52,64	19,10	71,74	3,85

AF- ácidos fúlvicos; AH- ácidos húmicos; EHT- extrato húmico total
AH/AF- ácido húmico/ ácido fúlvico.

A distribuição dos teores de carbono nas frações húmicas podem ser vistas nas **Figuras 7 e 8**. A maioria das amostras (53%) de fertilizantes tem teores de ácidos fúlvicos até 50g de $C.L^{-1}$ e apenas uma amostra com teor de carbono orgânico acima de 200g de $C.L^{-1}$. Já os teores de carbono orgânico na fração ácido húmico têm em sua maioria (37%) valores compreendidos até 10g de $C.L^{-1}$, 32% entre 20 e 50g de $C.L^{-1}$ e apenas 5% entre 60 e 70g de $C.L^{-1}$.

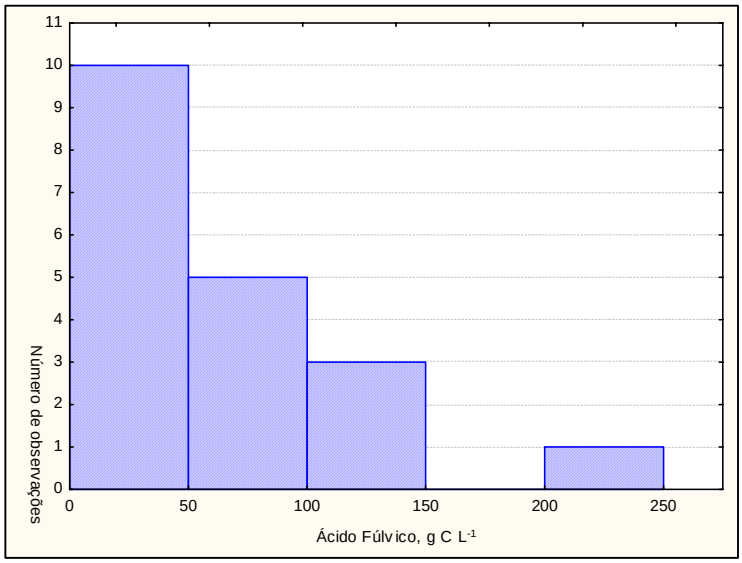


Figura 7- Histograma dos teores de carbono orgânico na forma de ácidos fúlvicos

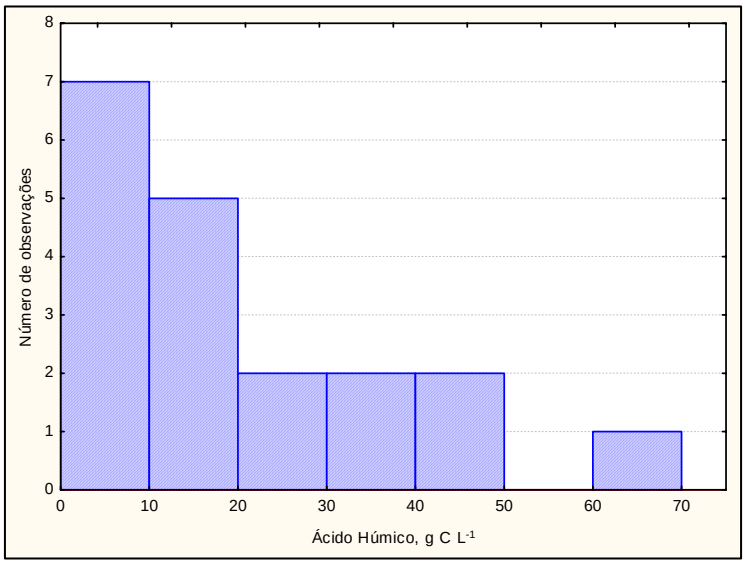


Figura 8- Histograma dos teores de carbono orgânico na forma de ácidos húmicos

As amostras 10L, 13L e 15L foram as que apresentaram maiores relações AH/AF, ou seja, uma maior amplitude entre os teores das duas frações, predominando a existência de AH. Essa característica é importante porque indica a melhor forma de sua aplicação (foliar ou no solo). Sugere-se que fertilizantes com maior predominância de AH sejam mais indicados para uso em solo. Já os fertilizantes com predominância de AF tenham maior eficiência quando aplicados como fertilizantes foliares (Chen & Aviad, 1990).

Calculou-se o extrato húmico total (EHT) das amostras, que é o somatório dos teores de ácidos fúlvicos e húmicos, e em seguida comparou-se com os teores de carbono orgânico total (CYB) das amostras sem fracionamento, calculados anteriormente no item 5.1.3. Observou-se uma correlação positiva e significativa (**Figura 9**).

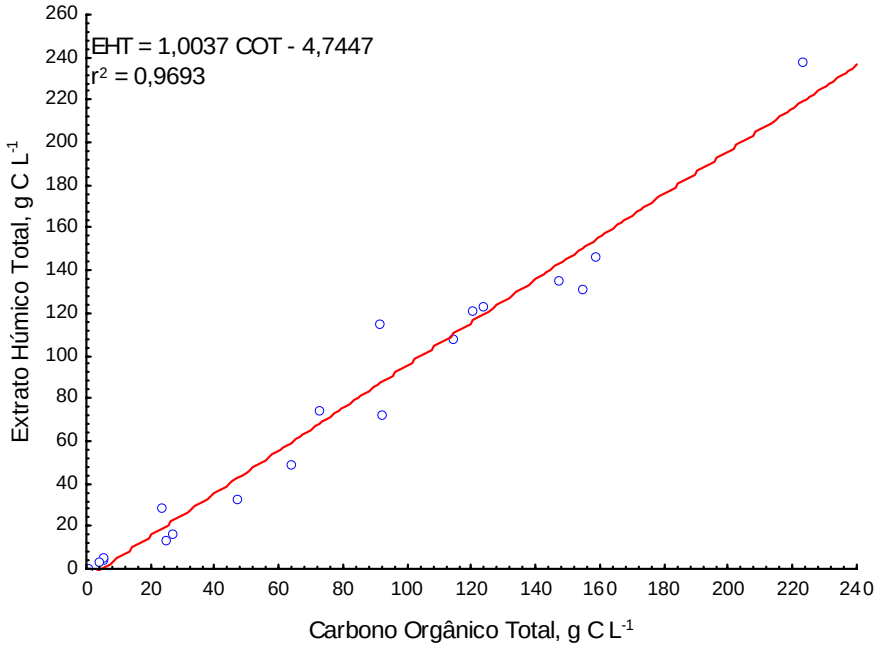


Figura 9 - Relação entre o teor de carbono orgânico total e o teor de carbono no extrato húmico total

Comparando as **Figuras 10 e 11**, nota-se, pelos histogramas, que a maior parte das amostras de fertilizantes tem teores de carbono orgânico total entre 0 e 50 g de $C.L^{-1}$ (42%) e entre 50 e 150 g de $C.L^{-1}$ (42%) e que há apenas 1 amostra (3L) com teores acima de 200 g de $C.L^{-1}$. Já no histograma do EHT, 47% das amostras tem teores de carbono orgânico compreendidos entre 0 e 50g de $C.L^{-1}$ e 37% entre 100 e 150g de $C.L^{-1}$ e apenas a amostra 3L com teores acima de 200g de $C.L^{-1}$.

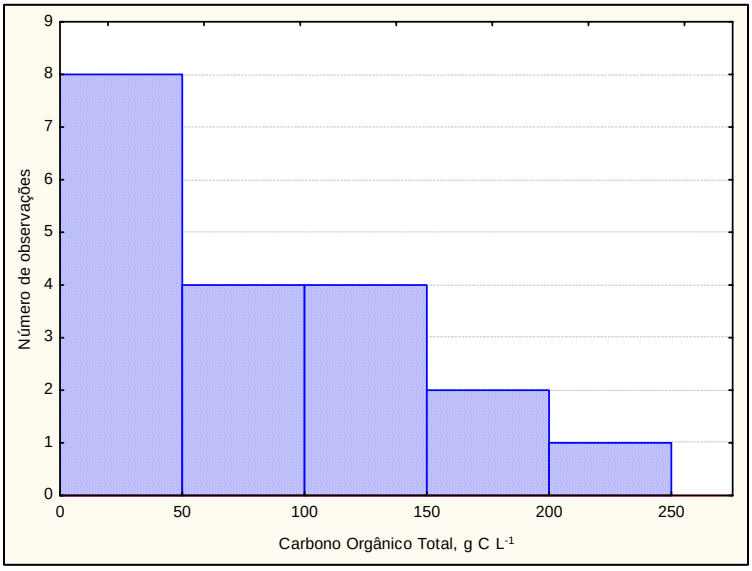


Figura 10- Histograma dos teores de carbono orgânico total nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

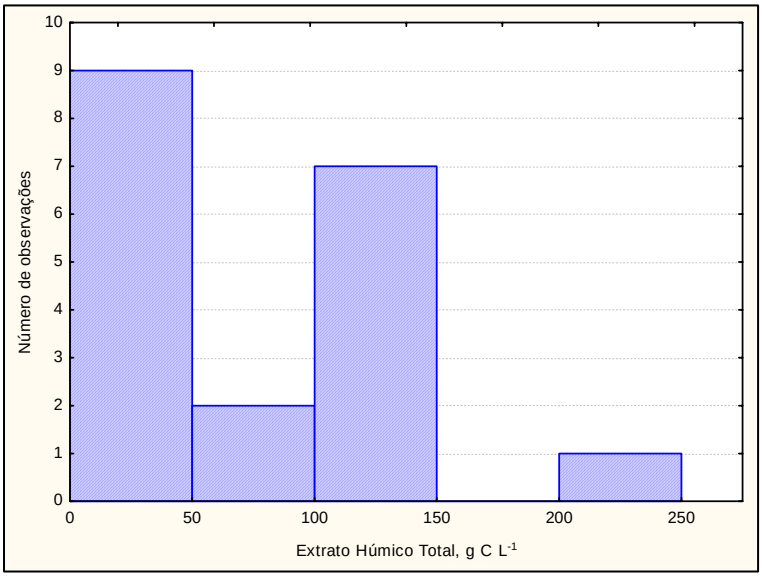


Figura 11- Histograma dos teores de carbono no extrato húmico total das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

Nas amostras 3L, 4L e 7L, as quais, os teores de carbono na fração AF são os mais altos, também apresentam os resultados mais altos de carbono orgânico total (CYB). Foram feitas as correlações entre o teor de carbono determinado pelos dois métodos. Verificou-se uma correlação positiva e significativa entre o teor de carbono orgânico total (CYB) e o teor de carbono na fração AF (**Figura 12**) enquanto que a correlação entre o teor de carbono na fração AH e o carbono orgânico total não é significativa (**Figura 13**).

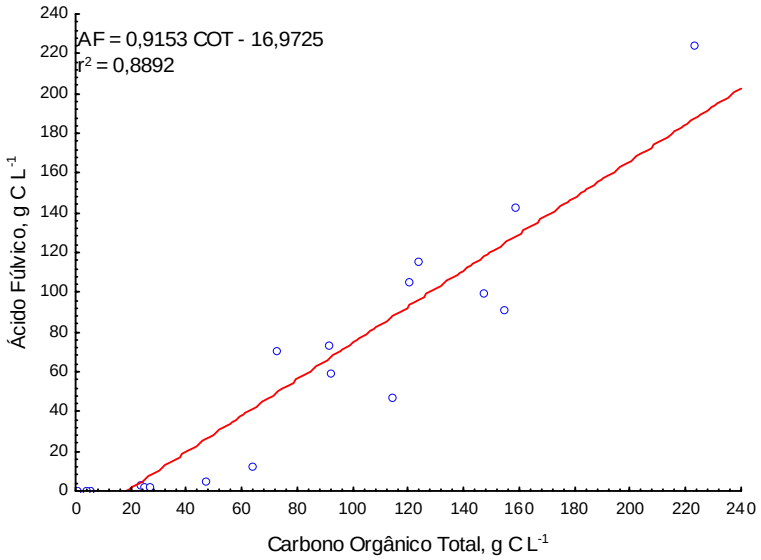


Figura 12 - Relação entre o teor de carbono orgânico total e o teor de carbono orgânico nos ácidos fúlvicos nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

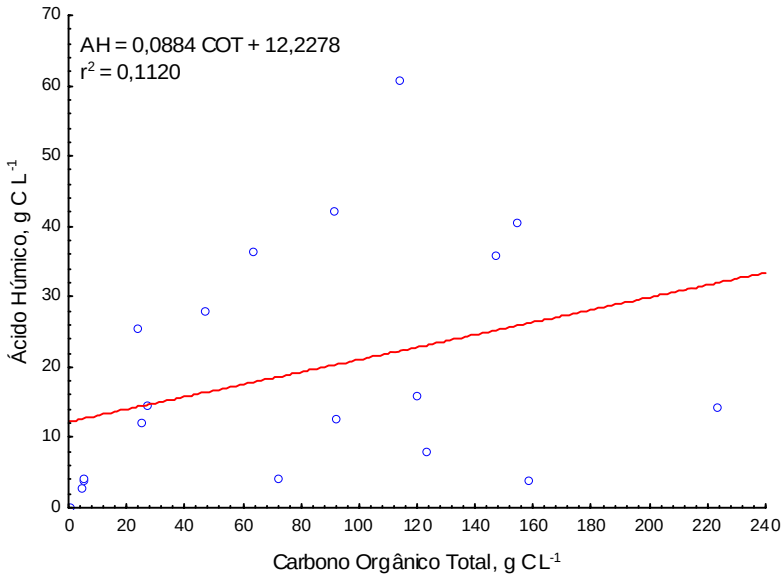


Figura 13 - Relação entre o teor de carbono orgânico total e o teor de carbono orgânico nos ácidos húmicos nas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais

Adicionalmente, dez repetições da amostra D20 foram analisadas para a verificação da variabilidade do método de determinação de carbono nas partes fracionadas. Em relação à precisão e à variabilidade do método estudado, observa-se na **Tabela 18** que o método apresentou baixo coeficiente de variação.

Conclui-se que o fracionamento de substâncias húmicas resultou em dados consistentes e de boa reprodutibilidade, considerando-se a complexidade do processo.

Tabela 18- Teores de carbono nas frações húmicas em diferentes repetições de um mesmo fertilizante orgânico

Parâmetros	**AF**	**AH**	**EHT**
		g de C. L^{-1}	
Média	1,5	17,32	18,75
DP	0,2	0,53	0,65
CV (%)	13,3	3,1	3,5

DP-desvio padrão; CV-coeficiente de variação

5.1.5. Densidade ótica

A densidade ótica foi determinada nas 20 amostras de fertilizantes. Para uma maior padronização do método, as diluições foram feitas de modo que os valores lidos no espectrofotômetro ficassem compreendidos entre 0,3 e 0,7. Observa-se na **Tabela 19** que as amostras de fertilizantes tiveram diluições bem distintas. As diluições mais contrastantes foram entre as amostras 12L e 16L para os dois comprimentos de onda. No comprimento de onda 465 nm, a amostra 12L foi diluída 5 vezes enquanto a amostra 16L foi diluída 3000 vezes. O mesmo acontece no comprimento de onda 665 nm, em que a amostra 12L não foi diluída e a amostra 16L foi diluída 1000 vezes.

A relação E4/E6 também apresenta valores muito contrastantes, variam de 0,93 da amostra 4L até 6,77 da amostra 7L. Segundo Stevenson (1994), menores valores da relação de E4/E6 indicam, possivelmente, um alto grau de condensação de constituintes aromáticos. Quando esta relação é alta, indica um baixo grau de condensação aromática, sugerindo assim uma maior presença de estruturas alifáticas.

As amostras 4L, 14L e 15L foram as amostras que apresentaram menor relação E4/E6. Provavelmente essas amostras apresentam um alto grau de condensação de seus constituintes aromáticos. Na amostra 15L, isso pode ser explicado por um de seus materiais de origem, que é o carvão. Já nas amostras 4L, que têm como origem

aminoácidos, e 14L, que tem origem protéica, os resultados podem estar associados ao processo de fabricação do fertilizante.

Tabela 19- Densidade ótica dos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos nos comprimentos de onda 465 e 665 nm

Amostra	465 nm diluição	665 nm diluição	465 nm resultado	665 nm resultado	Relação E4/E6*
1L	1. 1000	1. 500	747,00	285,00	2,62
3L	1. 60	1.20	37,74	6,52	5,79
4L	1.80	1.100	61,36	65,80	0,93
5L	1. 900	1.300	338,40	177,60	1,91
6L	1. 600	1.300	206,40	129,90	1,59
7L	1. 30	1.5	17,64	2,61	6,77
8L	1. 1000	1.500	577,00	323,00	1,79
9L	1. 900	1.300	564,30	138,90	4,06
10L	1. 120	1.50	82,80	26,60	3,11
11L	1. 120	1.50	86,28	28,75	3,00
12L	1. 5	1.1	1,91	0,78	2,45
13L	1. 80	1.50	54,40	16,65	3,27
14L	1. 200	1.100	74,40	44,20	1,68
15L	1. 300	1.300	127,20	99,90	1,27
16L	1. 3000	1. 1000	906,00	336,00	2,70
17L	1. 500	1. 100	271,00	73,30	3,70
18L	1. 900	1. 300	642,60	136,50	4,71
T	1. 900	1. 300	360,00	93,00	3,87
TG	1. 900	1. 300	401,40	133,80	3,00

**E4/E6 - leitura no comprimento de onda 465 nm/ leitura no comprimento de onda 665 nm*

Foram correlacionados os dois comprimentos de onda com alguns resultados de teores de carbono, calculados anteriomente (carbono total (CHN), carbono orgânico oxidável (CYB), teores de carbono orgânico nos ácidos húmicos e fúlvicos (AF e AH) e no extrato húmico total (EHT)) e suas relações percentuais AF/CHN, AF/CYB, AF/EHT e AH/CHN, AH/CYB, AH/EHT). A densidade ótica se correlacionou positivamente, mas não de forma significativa com nenhum deles. Os valores de R^2 maiores foram as correlações entre AH com as leituras dos comprimentos de onda 465 nm (R^2 = 0,5676) e 665 nm (R^2 = 0,3473).

Portanto, neste caso conclui-se que não se pode associar a cor dos extratos húmicos com o teor de C. Apesar da leitura de cor do extrato húmico ser uma análise rápida, permitindo a realização de centenas de determinações por dia, e também por ser

uma análise que não produz resíduos de laboratório, como o dicromato e ácidos utilizados em determinações de carbono por via úmida, não nos dá informação precisa e segura. Por esse fato, sugere-se que essa metodologia deva ser aplicada a um número maior de amostras para a verificação de sua validade e eficiência.

5.1.6. Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada somente em 8 amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos. Essas amostras apresentaram na maioria das vezes três sítios tituláveis e seus respectivos pKas foram determinados. Algumas amostras tiveram que ser tratadas com 04 sítios e uma amostra teve somente dois sítios, um ácido e um básico. Os valores obtidos dos pKas e a acidez em milimoles por grama são uma média de três experimentos. O erro médio no cálculo dos pKas foi de 0,05 e para os milimoles foi de 0,004. Com os dados encontrados foram obtidas as curvas de titulação das amostras, conforme o exemplo de curva de titulação da amostra 16L (**Figura 14)**.

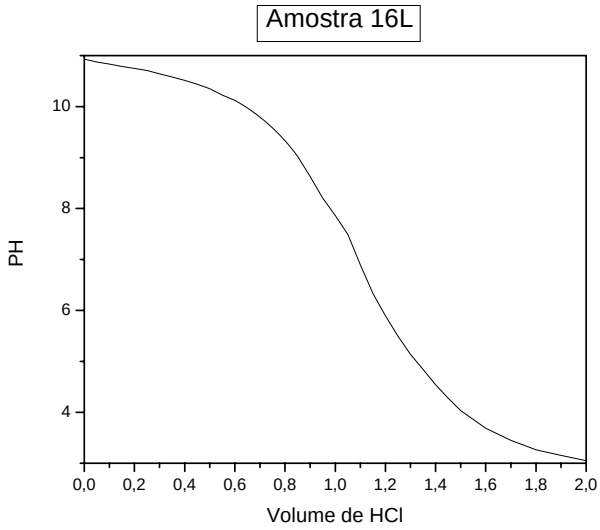


Figura 14 - Curva de titulação potenciométrica de uma amostra de fertilizante orgânico

As moléculas orgânicas presentes nas amostras de fertilizantes analisadas apresentaram vários sítios (**Tabela 20**). Os valores dos pKas encontrados, podem ser atribuídos a grupos ácido carboxílico (ftálico e acético), fenólicos (fenol e catecol) e o salicílico, conforme **Tabela 21.** As amostras 7L e TG tiveram predominância de acidez fenólica, enquanto que nas demais os sítios ionizáveis são em sua maioria carboxílicos. As cargas carboxílicas são mais interessantes porque solos tropicais tem pH baixo e nessa faixa os grupos carboxílicos são os mais ativos, participando mais eficientemente

das reações (Stevenson, 1994). Das amostras com predominância de acidez carboxílica somente a amostra 14L apresentou ácido acético em maior porcentagem, nas demais a predominância foi de ftálico. Esse fato sugere que fertilizantes que tenham turfa ou leonardita como material de origem, material esse mais humificado, tenham uma tendência maior para apresentarem grupos carboxílicos, principalmente os ftálicos. Nas amostras que tiveram predominância de cargas fenólicas, a amostra 7L foi a que apresentou maior porcentagem de catecol enquanto que a amostra TG teve o fenol em predominância.

Tabela 20- Informações sobre a titulação potenciométrica das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerias fluidos

Amostras	Sítios	pKas	%	Ácidos	mmol/g	Acidez total (mmol/g)	Acidez predominante
1L	S1	4,88	49	Ftálico	0,371	0,759	carboxílica
	S2	7,19	27		0,208		
	S3	9,15	24	catecol	0,180		
7L	S1	4,44	31	Acético	0,615	1,981	fenólica
	S2	9,07	69	catecol	1,366		
8L	S1	4,77	46	Ftálico	0,532	1,152	carboxílica
	S2	7,21	23		0,262		
	S3	9,48	18	Catecol	0,205		
	S4	10,34	13	fenol	0,153		
14L	S1	4,18	48	Acético	1,408	2,932	carboxílica
	S2	6,44	27		0,777		
	S3	9,09	25	catecol	0,747		
16L	S1	5,10	43	Ftálico	0,314	0,734	carboxílica
	S2	7,69	30		0,217		
	S3	9,55	28	fenol	0,203		
18L	S1	4,75	44	Ftálico	0,516	1,181	carboxílica
	S2	6,52	21		0,248		
	S3	10,09	35	fenol	0,417		
T	S1	4,90	62	Ftálico	0,419	0,671	carboxílica
	S2	6,88	17		0,117		
	S3	9,28	20	catecol	0,135		
TG	S1	5,93	16		0,164	1,038	fenólica
	S2	8,98	22	Catecol	0,229		
	S3	10,68	62	fenol	0,645		

Tabela 21- Valores de pKa de compostos orgânicos

Grupos	**[HL]/[L][H]**	**[H_2L]/[HL][H]**
Fenol	9,79	
Acético	4.56	
Catecol	13,3	9,26
Ftálico	4,92	2,76
Salicílico	13,4	2,80

Fonte: Martell et al, 2004.

Em relação à acidez total, no qual, soma-se todos os sítios tituláveis da amostra, há uma grande amplitude dos resultados, variando de 0,671 a 2,932 $mmol.g^{-1}$ (amostras 16L e 14L, respectivamente). Porém, não foi possível comparar os resultados com valores de referência estabelecidos pela legislação. A comparação mais coerente seria com valores de capacidade de Troca Catiônica (CTC), os quais, poderiam ser parâmetros de comparação de cargas para fontes orgânicas, mas a Instrução Normativa nº23 também não estabelece valores mínimos de CTC para fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos. Comparando os resultados das amostras desta análise com os valores mínimos de CTC para fertilizantes organominerais sólidos para aplicação no solo estabelecidos pela IN nº23, que é de 80 $mmol_c.Kg^{-1}$, todos os fertilizantes estariam dentro das normas estabelecidas. Entretanto, essa é uma comparação grosseira, já que o estado em que o fertilizante se encontra e a sua forma de aplicação podem influenciar na eficiência agronômica do produto. Por este fato, conclui-se que é importante o estabelecimento de valor mínimo de CTC para os fertilizantes em questão.

5.2. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos das amostras de fertilizantes

5.2.1. Espectrometria na região do infravermelho

Os espectros obtidos na região do infravermelho para os ácidos húmicos extraídos dos fertilizantes orgânicos e organominerais mostraram alguns aspectos parecidos com os espectros de ácidos húmicos extraídos de solos, sobretudo de solos orgânicos (Benites *et al*., 2001), com picos característicos em determinadas regiões do espectro (**Tabela 22**).

Tabela 22 - Regiões de absorção no infravermelho observadas em amostras de ácido húmico, com as respectivas descrições e referências bibliográficas

Freqüência (cm^{-1})	Descrição	Referência Bibliográfica
3.440-3.380	Deformação axial de O-H em grupo fenólico (contribuição de OH alifático, H_2O e amina)	BAES e BLOOM (1989) STEVENSON (1982)
2.918	Deformação axial assimétrica de C-H em metila e metileno	BAES e BLOOM (1989)
2.850	Deformação axial simétrica de C-H em metila e metileno	BAES e BLOOM (1989)
2.600-2.500	Deformação axial de O-H em grupo carboxílico	BAES e BLOOM (1989)
1.720-1.712	Deformação axial de C=O em grupo carboxílico	BAES e BLOOM (1989)
1.660-1.620	Deformação axial assimétrica do ânion carboxilato em ligação covalente com metal; contribuição de amido, cetona ou quinona	McCARTHY e RICE (1985) VINKLER et al. (1976) STEVENSON (1982)
1.620-1.600	Deformação axial assimétrica do grupo carboxílico ou do ânion carboxilato em ligação iônica com metal; deformação axial de C=C de anel aromático	BAES e BLOOM (1989) VINKLER et al. (1976)
1.548-1.510	Amida secundária ou deformação axial de C=C aromático	HERNANDEZ et al. (1993)
1.452	Deformação angular assimétrica de C-H em metila e metileno	RICCA et al. (1993)
1.420-1.400	Deformação axial simétrica do ânion carboxilato;	RICCA et al. (1993)
1.380	Deformação angular simétrica de C-H em metila e metileno	RICCA et al. (1993)
1.262-1.234	Deformação axial de C-OH em grupos carboxílicos ou fenólicos	BAES e BLOOM (1989) RICCA et al. (1993)
1.100	Deformação angular de O-H em gibbsita	RUSSEL (1987)
1.080-1.050	Deformação axial de C-O em polissacarídeos	STEVENSON (1982)
1.030	Deformação axial de Si-O em caulinita ou deformação angular de O-H em gibbsita	RUSSEL (1987)
1.010	Deformação angular de O-H em caulinita e gibbsita	RUSSEL (1987)
910	Deformação angular de O-H em caulinita	RUSSEL (1987)
820-750	Deformação angular fora do plano de ligações C-H de anéis aromáticos	BAES e BLOOM (1989)

Os picos em torno de 2.920, 2.850 e 1.450 cm^{-1}, referentes a ligações C-H em metila e metileno, podem ser observados com grande intensidade em algumas amostras (**Figura 15**) enquanto que em outras esse pico apresentou baixa intensidade. Esses sinais são características de compostos alifáticos, sobretudo os de cadeia longa como óleos e ceras, que são fortemente hidrofóbicos (Novotny *et al*, 2003). Stevenson (1982) relaciona esses picos a materiais mais alifáticos e mais ricos em compostos não-humificados, como carboidratos. De fato, a maior expressão dos picos entre 1.520 e 1.550 cm^{-1}, em algumas amostras, sugere a presença de polissacarídeos, como anteriormente relatado por Hernandez *et al*. (1993). Esses autores estudaram comparativamente os espectros de ácidos húmicos extraídos de composto de lodo de esgoto e de leonardita e atribuíram maior caráter alifático ao primeiro, em virtude da presença de picos referentes a C-H alifáticos (2.940, 2.840 e 1.470 cm^{-1}) e à amida (1.540-1.500 cm^{-1}, 1.080-1.034 cm^{-1}). A última banda, em 1.080-1.050 cm^{-1}, referente à deformação axial da ligação C-O em polissacarídeos (Stevenson, 1982), foi observada em algumas amostras como, por exemplo, na amostra 5L (**Figura 15**). De forma geral, pode-se dizer que as amostras ricas em polissacrídeos e outros carboidratos apresentam picos de maior intensidade em 2.918, 2.850, 1.544, 1.508 e 1.452 cm^{-1}.

Outra região importante que se observa nos espectros é aquela onde aparecem os picos em 1.712 cm^{-1}, 1.640-1.628 cm^{-1} e 1.400 cm^{-1}, atribuídos aos grupos carboxílicos protonados ou complexados com algum metal (MacCarthy e Rice, 1985). A coordenação das cargas de origem carboxílica com metais por ligações covalentes causa o deslocamento da freqüência de ressonância da deformação axial da ligação C=O dos grupos carboxílicos, de 1.712 cm^{-1} para a faixa de 1.630-1.615 cm^{-1}, de acordo com o metal envolvido e a forma de coordenação (Vinkler *et al*., 1976).

O pico em 1.712 cm^{-1} apareceu em várias amostras (ex. 1L e 14L, **Figura 15**), enquanto que seu correspondente carboxilato apareceu em outras (Ex 5L, **Figura 15**) indicando a presença de complexos com metais nessas amostras.

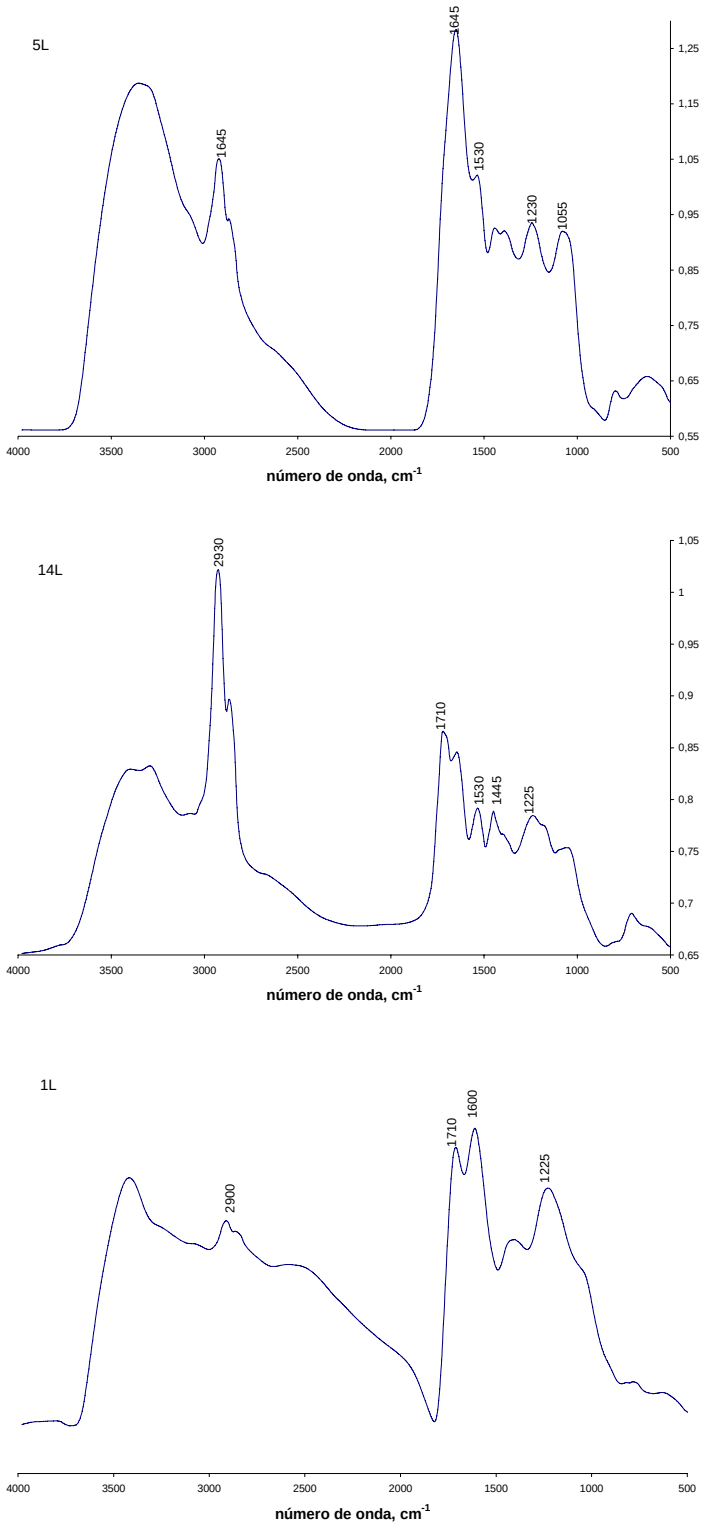


Figura 15- Espectros de infravermelho de ácidos húmicos extraídos de fertilizantes orgânicos e organominerais

5.2.2. Análise elementar dos ácidos húmicos purificados

As 15 amostras que tiveram seus ácidos húmicos purificados também foram analisadas por CHN (análise elementar). Na **Tabela 23,** observam-se os resultados de %C, %N e H% do produto comercial liofilizado e do ácido húmico purificado das mesmas amostras. Os cálculos das relações atômicas H:C e C:N foram realizados dividindo-se o teor em porcentagem do elemento pela sua massa atômica.

Tabela 23 – Teores de carbono, hidrogênio e oxigênio do produto comercial liofilizado e do ácido húmico purificado determinados pelo analisador elementar

Amostras	**Produto comercial liofilizado**					**Ácido húmico purificado**				
	C%	**H%**	**N%**	**H:C**	**C:N**	**C%**	**H%**	**N%**	**H:C**	**C:N**
1L	19,43	2,28	2,35	1,41	9,65	55,65	4,21	2,15	0,908	30,20
2L	29,20	2,65	1,74	1,09	19,58	54,75	4,39	1,98	0,962	32,26
3L	33,40	5,94	21,67	2,13	1,80	54,16	5,98	6,70	1,325	9,43
4L	23,61	6,12	8,70	3,11	3,17	*	*	*	*	*
5L	13,58	3,54	10,31	3,13	1,54	49,42	6,46	6,93	1,569	8,32
6L	12,34	3,70	10,37	3,60	1,39	49,30	6,62	8,41	1,611	6,84
7L	32,51	6,83	23,25	2,52	1,63	47,96	6,28	8,02	1,571	6,98
8L	33,79	4,52	0,93	1,61	36,33	54,19	4,64	0,69	1,027	91,63
9L	40,05	6,15	4,73	1,84	9,88	58,36	4,50	1,27	0,925	53,61
10L	27,12	3,06	1,25	1,35	25,31	*	*	*	*	*
11L	18,52	2,67	2,44	1,73	8,86	*	*	*	*	*
12L	20,19	3,71	1,74	2,21	13,54	*	*	*	*	*
13L	27,59	3,50	1,16	1,52	27,75	49,42	4,26	1,67	1,034	34,52
14L	29,41	5,89	4,54	2,40	7,56	49,30	8,90	6,15	2,166	9,35
15L	58,00	2,49	4,42	0,52	15,31	47,96	3,07	2,20	0,768	25,43
16L	23,74	5,43	24,44	2,74	1,13	54,19	4,75	2,37	1,052	26,68
17L	23,82	4,15	4,58	2,09	6,07	58,36	5,80	7,44	1,193	9,15
18L	42,74	5,39	0,75	1,51	66,48	64,43	5,24	1,05	0,976	71,59
T	29,07	4,56	13,81	1,88	2,46	57,66	3,94	1,75	0,820	38,44
TG	24,58	4,32	7,82	2,11	3,67	78,89	5,32	2,39	0,809	38,51
Média	28,13	4,35	7,55	2,03	13,16	55,25	5,27	3,82	1,17	30,81
Desvpad	10,50	1,40	7,66	0,75	16,05	7,82	1,39	2,84	0,38	24,63
CV (%)	37	32	101	37	122	14	26	74	32	80

** - amostras que não tiveram quantidade suficiente de ácido húmico purificado para as análises*

Os resultados da análise elementar mostraram valores de carbono de 12,34 a 58% para o produto comercial liofilizado com média de 28,13% e teores de carbono de 78,89 a 47,96% nos ácidos húmicos purificados com média de 55,25%. Nos dois casos, houve grande amplitude entre os teores de carbono das diferentes amostras. Os coeficientes de variação apresentaram valores maiores nos produtos comerciais liofilizados se comparados com os ácidos húmicos purificados dos mesmos, sendo a porcentagem de N a que apresentou maior coeficiente de variação.

A maior relação H:C demonstra uma predominância de estruturas alifáticas de suas moléculas. Isso normalmente está relacionado a uma maior biodegradabilidade dessas substâncias. Contudo, atenção especial deve ser dada a compostos alifáticos de cadeia longa (ceras e graxas), que apresentam alta recalcitrância (Stevenson, 1994).

A amostra 6L apresentou maior relação H:C, tanto para o produto comercial liofilizado quanto para os ácidos húmicos purificados. Entretanto, as amostras 4L e 5L apresentaram maiores relações H:C para o produto comercial liofilizado e por outro lado, nos ácidos húmicos purificados, as amostras que tiveram maior relação foram 7L e 14L.
Pela análise da relação atômica H:C é possível separar as amostras com características contrastantes. Ácidos húmicos purificados das amostras de fertilizantes de mesma matéria-prima apresentam razões atômicas semelhantes. Como é o caso das amostras 8L e 9L, provenientes de leonardita e as amostras 1L, 13L, 16L, T e TG, que têm a turfa como matéria-prima.

5.3. Análise de agrupamento das amostras de fertilizantes de acordo com suas características químicas

Uma matriz contendo os atributos químicos das 19 amostras de fertilizantes foi submetida à análise de agrupamento. As amostras foram associadas conforme sua similaridade definida pela análise de componentes principais. As variáveis utilizadas para a construção do modelo foram: densidade (em g. $dm^{-3)}$, sólidos totais em (g. $cm^{-3)}$, umidade em %, valores esses obtidos pelo método do liofilizador, teor de carbono pelo método adaptado de Yeomans & Bremner (CYB), teor de carbono por análise elementar (em $g.L^{-1}$), teor de carbono por perda por ignição (PPI), teor de carbono nos ácidos fúlvicos (AF) e nos ácidos húmicos (AH) e o extrato húmico total (EHT) (em g de $C.L^{-1}$). Foi obtido um modelo capaz de explicar 95% da variância observada entre as amostras, representado por duas variáveis canônicas (**Tabela 24**). O método de determinação de carbono da perda por ignição (PPI) foi o parâmetro de maior peso na composição da

variável canônica 1, e o teor de carbono na fração ácido húmico (AH) na variável canônica 2 (**Tabela 24).**

Tabela 24 - Peso dos diferentes atributos de fertilizantes orgânicos e organominerais sobre as variáveis canônicas geradas pela análise de componente principal

Variáveis	**Canônica 1** R^2**=0,95**	**Canônica 2** R^2**=0,85**
Densidade	0,330427	-0,453719
Sólidos totais	0,397489	-0,517715
Umidade	-0,355975	0,520198
CYB	0,254862	-0,497864
CHN em g. L^{-1}	0,222780	-0,491506
PPI	0,401832	-0,289744
AF	0,274284	-0,289961
AH	-0,147366	-0,655474
EHT	0,238700	-0,444662

CYB – teores de carbono pelo método adaptado de Yeomans & Bremner; CHN – teores de carbono por análise elementar; PPI – teores de carbono pelo método de perda por ignição; AF- teores de carbono na fração ácido fúlvico; AH- teores de carbono na fração ácido húmico; EHT – extrato húmico total

De acordo com o modelo, as amostras puderam ser agrupadas em três diferentes grupos com base em sua composição química. O grupo 2 foi constituído de amostras mais densas e com maiores teores de sólidos totais, apresentando escores positivos na variável canônica 1 (**Figura 16**). Os Grupo 1 e 3, foram formados por amostras de menor densidade e teor de sólidos totais. Estes dois grupos se diferenciam pela quantidade de ácido húmico (AH) presentes, sendo o grupo 3, o que tem maior quantidade de AH.

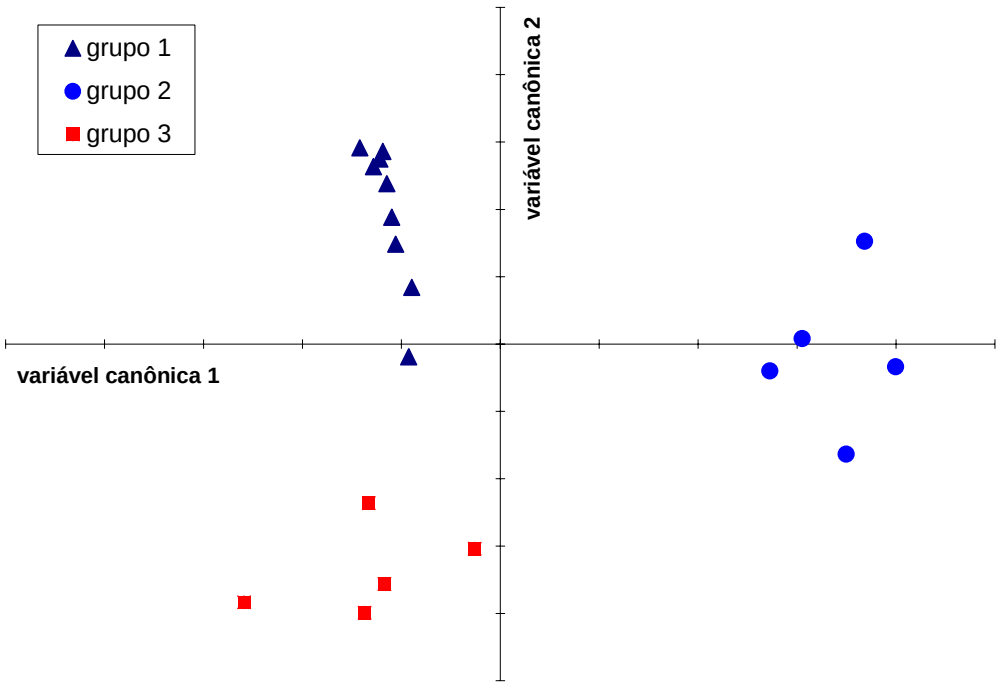


Figura 16 – Distribuição das amostras no espaço bidimensional formado pela variáveis canônicas 1 e 2, obtidas a partir da análise de componentes principais das características químicas de amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais.

De acordo com as características médias dos três grupos, pôde-se inferir sobre sua eficiência agronômica. Se sua eficiência, no sentido de promover o crescimento vegetal, está relacionada a compostos orgânicos presentes em sua constituição, logo, amostras com maior teor de carbono e conseqüentemente com maior teor de sólidos totais, tendem a ser mais eficientes. Amostras do grupo 1, por exemplo, devem apresentar baixa eficiência ou devem ser utilizadas em sua concentração original, sem diluição. Os teores de AH são também normalmente utilizados para indicar a qualidade de fertilizantes. Neste caso, observou-se um comportamento bimodal, onde apenas pelos teores de AH, amostras de fertilizantes podem ser agrupadas em diferentes grupos.

6. Conclusões

Os métodos do cadinho e do liofilizador apresentaram precisão razoável e pouca variabilidade, sendo o método do liofilizador o mais indicado para a retirada de umidade das amostras de fertilizantes.

Os valores de pH e condutividade elétrica apresentaram uma grande amplitude entre as amostras e não apresentaram correlação significativa entre si. Comparando os valores de condutividade elétrica das amostras com valores referenciais de limites de condutividade elétrica para águas utilizadas em fertirrigação e irrigação observa-se que os valores dificilmente irão atingir o nível de dano severo.

Na determinação de macro-, micronutrientes e metais pesados das amostras, concluiu-se que a adaptação do método da Embrapa Solos (Carmo, 2000) utilizado, ainda precisa ser testado em um número maior de amostras. Esse método mostrou-se muito lento, o que aumenta a possibilidade de contaminação das amostras por meio de reações indesejáveis. Através de simulações observou-se que os fertilizantes analisados não representam riscos de contaminação aos solos, sendo necessárias inúmeras aplicações ao longo de muitos anos para que isso venha a ocorrer.

Na comparação dos três métodos de determinação do teor de carbono (método de perda por ignição (PPI), análise elementar (CHN) e o Yeomans & Bremner adaptado), conclui-se que, em relação à precisão e à variabilidade dos métodos estudados, os três possuem baixo coeficiente de variação e boa reprodutibilidade. O método da análise elementar determina todas as formas de carbono, sejam essas orgânicas ou inorgânicas. Comparando a metodologia de determinação de carbono orgânico oxidável (CYB) com a metodologia de análise elementar (CHN), verifica-se que o método via úmida subestima o teor de carbono por não oxidar compostos orgânicos de maior recalcitrância, os quais são oxidados no método da análise elementar. E, na comparação do método de análise elementar com o método PPI conclui-se que o método de perda por ignição pode superestimar o teor de carbono por fazer a calcinação de compostos inorgânicos além da matéria orgânica presente nas amostras.

Os teores de carbono determinados nas frações húmicas (ácido fúlvico e húmico) se correlacionaram positiva e significativamente com os teores de carbono determinados no produto sem fracionamento. Apesar da complexidade do processo utilizado nas análises, os resultados se mostraram consistentes e com boa reprodutibilidade.

Sugere-se que a densidade ótica seja aplicada a um número maior de amostras. Apesar de ser uma metodologia barata e rápida não foi possível uma associação

satisfatória entre a cor dos extratos húmicos com o teor de carbono das amostras de fertilizantes.

Na titulação potenciométrica, após a especiação das moléculas orgânicas presentes nas amostras verificou-se que a acidez carboxílica é predominante entre as amostras. Essa característica é importante, já que grupos carboxílicos são mais ativos em solos tropicais. Os resultados de acidez apresentaram uma grande amplitude. Não foi possível fazer uma comparação com valores de referência porque a legislação não possui valores mínimos para esse atributo em fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos.

Os espectros no infravermelho obtidos para os ácidos húmicos extraídos dos fertilizantes orgânicos e organominerais apresentaram semelhanças com os espectros de ácidos húmicos extraídos de solos, sobretudo de solos orgânicos.

Na comparação entre os teores de carbono obtidos por análise elementar para o produto comercial liofilizado e o ácido húmico purificado notou-se, conforme esperado, uma diferença entre os teores de carbono nas duas fases, pela análise da relação atômica H:C foi possível separar as amostras com características contrastantes.

Pela análise de agrupamento, o modelo conseguiu agrupar as amostras de fertilizantes em 3 grupos de acordo com sua composição química.

7. Referências Bibliográficas

ANDREUX, F. Humus in world soils. In: PICCOLO, A. (Ed.) **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. p.45-100.

AYERS, R.S.; WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura- Estudos FAO irrigação e drenagem** 1ªed. Paraíba:FAO, 1991. 218p.

BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: Influence of solvent and pH. **Soil Science Society. American Journal**; Madison, v54, p.1248-1254, 1990.

BAES, A. U., BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and transmition Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.695-700, 1989.

BALL, D. F. Loss on ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soils. **Journal Soil Science**, Baltimore, v.15, p.84-92, 1964.

BARTLETT, R. J.; ROSS, D. S. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v.52, p.1191-1192, 1988.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; Dinâmica e Função da Matéria Orgânica In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da Matéria orgânica do Solo.** Porto Alegre: Gênesis, 1999. cap.2, p.9-26.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. **Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas: um procedimento simplificado e de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 14p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).

BENITES, V. M. **Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude**. 2001. 71f. Tese (Doutorado) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2001.

BENITES, V. M. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do brigadeiro, Zona da Mata mineira.** 1998. 123f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 1998.

BEYER, L.; WACHENDORF, C.; KOEBBEMANN, C. A single wet chemical extraction procedure to characterize soil organic matter. I. Application and recovery rate. **Communications Soil Science Plant Analysis**., New York, v.24, n.13-14, p.1645-1663, 1993.

BLOOM, P. R.; LEENHEER, J. A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M. H. B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, R. S. (Ed.). **Humic substances: II.In search of structure**. New York: J.Wiley, 1989. p.410-446.

BRASIL, Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Diário Oficial da União do dia 09 de junho de 2006, nº110, seção1,p.15-16.

BRASIL, Instrução Normativa nº 23, de 31 de agosto de 2005. Aprova as Definições e Normas Sobre as Especificações e as Garantias, as Tolerâncias, o Registro, a Embalagem e a Rotulagem dos Fertilizantes Orgânicos Simples, Mistos, Compostos, Organominerais e Biofertilizantes Destinados à Agricultura. Diário Oficial da União do dia 08 de setembro de 2005, seção1,p.12.

BRASIL, Decreto Nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 de janeiro de 2004, 2p

BROWNELL, J. R. et al.; Crop responses from two new Leonardite extracts. **Science Total Environmental**, v. 62, p.492-499, 1987.

CARMO, C. A. F. S. et al*.* **Métodos de Análises de Tecido Vegetal utilizados na EMBRAPA Solos**. Circular Técnica nº 06- EMBRAPA Solos, 41p, 2000.

CERETTA, C. A.; BAYER, C.; DICK, D.P.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L. A.. Métodos Espectroscópicos In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da Matéria orgânica do Solo.** Porto Alegre: Gênesis, 1999. c.14, p.293-336.

CHEN, Y.; AVIAD, T. Effects of humic substances on plant growth. In: MaCCARTHY, P.; CAPP, C. E.; MALCOLM, R. L. & BLOOM, P. R., eds **Humic substances in soil and crop sciences**: selected readings. Madison, American Society of America, 1990. p.161-186.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 rations. **Soil Science Society of America Jour**nal, Madison, v.41, p.352-358. 1977.

CHRISTENSEN, B. T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, New York, v.20, p.1-90, 1992.

CLAESSEN, M. E. C. (Org). **Manual de Métodos de análise de Solo**. 2ª ed. (rev.atual). Rio de Janeiro, 1997. 212p. Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos.

COELHO, A. J. G.et al. **Análise de Corretivos, Fertilizantes e Inoculantes Métodos Oficiais.** 1988, LANARV (Laboratório Nacional de Referência Vegetal) – MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento).

DALAL, R. C.; MAYER, R. J. Long-term trends in fertility of soil under continuous cultivation and cereal cropping in Southern Queensland: II. Total organic carbon and its rate loss from soil profile. **Australian Journal of Soil Research**, Melborne, v.24, p.281-292, 1986.

DALAL, R. C. Simple procedure for the determination of total carbon and its radioactivity in soils and plants materials. **Analyst**, London, v.104, p.151-154, 1979.

DAVIES, B. E. Loss on ignition as an estimate of soil organic matter. **Soil Science Society American Procedure**, Madison, v.38, p.150-151, 1974.

DIAS, J. C. **Raízes da Fertilidade**. 1ª ed. São Paulo: Calandra Editorial, 2005. 129p.

DIAS, L. E. et al. Comparação de diferentes métodos de determinação de carbono orgânico em amostras de solo, **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Campinas, v.15, p.157-162, 1991.

DORAN, J.W., PARKIN, T.B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J.W., COLEMAN, D.C., BEZDICEK, D.F.and STEWART, B.A. **Defining soil quality for a sustainable environment**. Madison: SSSA/ASA, Special Publication Nº 35,1994. Cap. 1, p. 3-21

DUCHAUFOUR, P., JACQUIN, F. Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. **Bulletin de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Nancy**, Nancy, v.8, n.1, p.3-24, 1966.

EUROPEAN COMMISSION ENVIRONMENT. Disponível em: http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge-diposal.htm Acesso em dezembro de 2006.

FRUND, R., GUGGENBERGER, G., HAIDER, K. et al. Recent advances in the spectroscopic characterization of soil humic substance and their ecological relevance. **Z. Pflanzenernahr. Bodenk.**, Weinheim, v.157, p.175-186, 1994.

GHOSH, K.; SCHNITZER, M. UV and Visible absorption spectroscopic investigations in relation to macromolecular characteristics of humic substances. **Journal of. Soil Science**, London, v30, p.735-745, 1979.

GOLDIN, A. Reassessing of the use of loss on ignition for estimating the organic matter content in non-calcareous soils. **Communications in soil science and plant analysis**, Taylor & Francis, New York, v.18, n.10, 1987, p1111-1116.

GREENLAND, D. J. Interactions between humic and fulvic acids and clays. **Soil Science**, Baltimore, v.111, p.34-41, 1970.

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A. Métodos químicos e físicos In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da Matéria orgânica do Solo.** Porto Alegre: Gênesis, 1999. c.13, p.267-291.

GUGGENBERGER, G., ZECH, W. Dissolved organic carbon in forest floor leachates: simple degradation products or humic substances **Science Total Environmental**, Amsterdam, v.152, p.37-47, 1994.

HARDMAN, L.; MOLINOFF, R. GILMAN. **As bases farmacológicas da terapêutica**. 9ª ed. Rio de Janeiro: Mcgraw-Hill, 1996.

HAYES, D. J.; **Humic substances and soil and water environment: proceedings** of 12th International Meeting of IHSS, 2004, 11-13.

HAYES, M. H. B. et al. The search for structure:setting the scene. In: HAYES, M. H. B. MACCARTHY, P., MALCOLM, R. L (Ed.) **Humic substances II:** In search of structure. Chichester: John Wiley, 1989. 764p.

HERNANDEZ, T., MORENO, J. I., COSTA, F. Infrared spectroscopic characterization of sewage sludge humic acids. Evidence of sludge organic matter-metal interactions. **Agrochimica**, Pisa, v.37, n.1, p.12-17, 1993.

HUFFMANN, E. W. D. JR; STUBER, H.A. P. Humic Substances in soil, sediment and water In:. AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, M.D.; WERSHAW, R.L.; MACCARTHY **Geochemistry, isolation and characterization,** New York: John Wiley, 1985; p433-451.

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**, 24 (15 e 16). p.1897-1924, 1993.

KIEHL, E. J.; **Fertilizantes Orgânicos** 32ª ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1985, 492p.

KONONOVA, M. M. **Matéria orgânica del suelo; su naturaleza, propriedades y métodos de invertigación**. Barcelona: Oikos-Tau, 1982. 365p.

LONGO, J. V. **Fracionamento e caracterização de substâncias húmicas em materiais de solos**. Viçosa, MG: UFV, 1982. 66p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1982.

LUTZENBERGER, J. A. **Manifesto ecológico brasileiro.** Porto Alegre: Editora Movimento, 1976, 100p.

MacCARTHY, P.; RICE, J. A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN, G. R., McKNIGHT, D. M., WERSHAW, R. L., and MacCARTHY, P (Ed.) **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization**. p.527-560. New York: John Wiley, 1985. 692p.

MACHADO, P. L. O. A.; BERNARDI, A. C.C.; SILVA, C. A. **Agricultura de Precisão para o Manejo da Fertilidade do Solo em Sistema Plantio Direto**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004.209p.

MALAVOLTA, E; VITTI. C. G; OLIVEIRA, A. S; **Avaliação do Estado Nutricional das Plantas – Princípios e Aplicações** 2ª ed. São Paulo: EdUSP, 1997,p.319.

MALCOLM, R.L. The uniqueness of humic substances stream and marine environments. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.232, p.19-30, 1990.

MANZATTO, C. V. et al. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 5p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 3).

MARTELL, A. E.; SMITH, R. M.; MOTEKAITIS, R. J.; NIST Critically Selected Stability Constants, Database 46, version 8.0, 2004.

MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. **Determination and use of stability constants**,1ª ed., VCP Publishers, New York, 1992.

MARTIN-NETO, L.; O estado da arte das pesquisas sobre substâncias húmicas no mundo. Os primeiros passos, In: **ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**, VI, 2005. Rio de Janeiro: Embrapa, 2005.

MARTIN NETO, L., ANDRIULO, A. E., TRAGHETTA, D.B. Effects of cultivation on the ESR spectra of organic matter from soil size fractions of a Mollisol. **Soil Science**, Baltimore, v.156, p.365-372, 1994.

MEBIUS, L. J. A rapid method of the determination of organic carbon in soil. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.22, p.120-124, 1960.

NARDI, S. et al. Nitrate uptake and ATPase activity in oat seedlings in the presence of two humic fractions. **Soil Biol & Biochemistry**., 23: 833-836, 1991.

NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E.; Total Carbon, organic carbon and organic matter. **American. Society of Agronomy**. Madison: v.9, p.539-577,1982.

NOVOTNY, E.H.; BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; Grupos alquila de cadeia longa identificados por FTIR em ácidos húmicos obtidos de solo sob vegetação rupestre de altitude In: **ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**, V, 2003. Paraná, Universidade Federal do Paraná.

OLIVARES, F.L.; Experiências e perspectivas para aplicação conjunta de substâncias húmicas e bactérias diazotróficas endofíticas em plantas de interesse agrícola In: **ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS**, VI, 2005. Rio de Janeiro, Embrapa, 2005.

PASCHOAL, A. D.; **Produção Orgânica de Alimentos** 1ª ed. São Paulo: Edusp, 1994, 191p.

PASCHOAL, A. D. **Pragas, praguicidas e a crise ambiental: Problemas e soluções**. 1ªed. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1979, 102p.

PASCHOAL, A. D. **Agroecossistemas com ênfase nos agrotóxicos** 1ªed. Piracicaba: Editora do Centro Acadêmico “Luiz de Queiroz”, 1977, 47p.

PENDIAS, A. K.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3rd ed.London:CRC Press, 2001.

PERDUE, E. M. Solution Thermochemistry of Humic Substances. I. Acid-Base Equilibria of Humic Acid. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 42, p.1351-1358, 1978.

PICCOLO, A. Characterization of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by HCl-HF treatment. **Soil Science**, Baltimore, v.146, n.6, p.418-426, 1988.

PRESTON, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospect. **Soil Science.**, Baltimore, v.161, n.3, p.144-166, 1996.

RAIJ, B. V.; GHEYI, H. R.; BATAGLIA, O. C. Determinação da condutividade elétrica e de cátions solúveis em extratos aquosos de solos. In: RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais.** Campinas 1ª ed**.** Instituto Agronômico, 2001. Cap 20, p.227-284.

RASHID, M. A; **Geochemistry of Marine Humic Compounds**, 1ª ed. New York: Springer- Verlag, 1985. 67p.

RASHID, M. A. Role of humic acid of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di and trivalent metal. **Soil Science**, Baltimore, v.111, p.298-306, 1971.

RAVEH, A.; AVNIMELECH, Y. Potentiometric determination of soil organic matter. **Soil Science Society American Procedure**, Madison, v.36, p.967, 1972.

RAVEN P.H.; EVERT, R. F.; EICHHORN,S.E.; **Biologia Vegetal** 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992, 728p.

RICCA, G. et al. Structural investigations of humic acid from leonardite by spectroscopic methods and thermal analysis. **Geoderma**, Amsterdam, v.57, p.263-274, 1993.

RUSSEL, J.D. Infrared methods In: WILSON, M.J. (Ed.) **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**. London: Blackie e Sons, 1987. p.133-173.

SANTANA, D. P. BAHIA FILHO, A. F. C. Indicadores de qualidade do solo. In: **Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**, CD-ROM, 1999. Brasília, EMBRAPA-CPAC/SBCS.

SANTOS, A. **Humic substances and soil and water environment: Proceedings of 12th International Meeting of IHSS**, 2004, p465-468.

SCHNITZER, M., SCHULTEN, H.R. The analysis of soil organic matter by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Science Socity. American Journal**, Madison, v.56, p.1811-1817, 1992.

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

SCHNITZER, M.; SCHUPPLI, P. Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soils fractions. **Soil Science Society. American Journal**, Madison, v.53, p.1418-1424, 1989.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A.L.; MILLER, R.H.; KEENEY, D.R. (Ed.). **Methods of soil analysis**. chemical and microbiological properties. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, 1982. v.2, p.581-594.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Humic Substances in the Environment**; Marcel Deckker: New York, 1972.

SENESI, N.; FELICI, M. Interazioni tra sostanza organica e pesticidi. In: NANNIPIERI, P. 1 ed. **Ciclo della sostanza organica nel suolo**. Bologna: Patron Editore, 1993. p.197-238.

SENESI, N. Application of electron spin resonance and fluorescence spectroscopy to the study of soil humic substances. In: KUBÁT, J. (Ed.) **Humus, its structure and role in agriculture and environment**. Elsevier, 1992. p.11-26.

SENESI, N., STEELINK, C. Application of ESR spectroscopy to the study of Humic substances. In: HAYES, M.H.B. et al. (Ed.). **Humic substances II:** In search of structure. Chichester: John Wiley & Sons, 1989. p.373-408.

SHAW,A.J.;**Heavy Metal tolerance in Plants: Evolutionary Aspects** 1st. ed. New York: CRC, 1990, 353p.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley, 1987. 301p.

SORGE, C. et al. Molecular-chemical characterization of organic matter in whole soil and particle-size fractions a spodosol by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Science**, Baltimore, v.158, n.3, p.189-203, 1994.

STEVENSON, F.J., **Húmus Chemistry:genesis, composition and reaction**. New York: John Wiley; 1994, p214. 496p.

STEVENSON, F.J., **Húmus Chemistry:genesis, composition and reaction**. New York: John Wiley; 1982, 443p.

SZPOGANICZ, B.; Aquatic Fulvic Acids: Chemical Characteristics and Complexation with Copper (II). **Journal of Coastal Research**, special issue, v.39, 2003.

VAUGHAN, D.; MALCOLM, R.E.; Effect of humic acid on invertase synthesis in roots of higher plants. **Soil Biology. Biochemistry**. 11:247-273, 1984.

VAUGHAN, D.; ORD, B. G. Uptake and incorporation of 14C-labelled soil organic matter by roots of *Pisum Sativum* L. **Journal. Exp. Bot**. 32:679-687, 1981.

VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. Effect of humic acid on invertase synthesis in roots of higher plants. **Soil Biology. Biochemistry**. 11: 247-272, 1979.

VAUGHAN, D.; McDONALD, I. R.; Some Effects of humic acid on the cation uptake by parenchyma tissue **Soil Biology. Biochemistry**. 8:415-421, 1976.

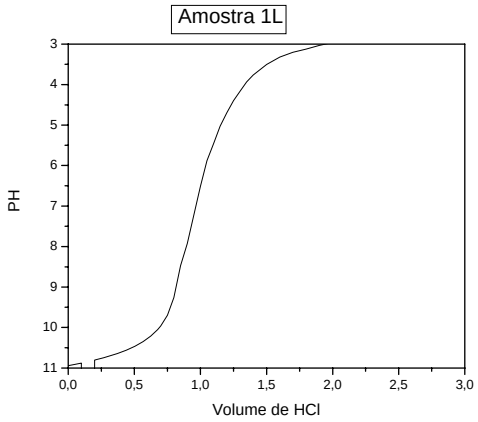
VINKLER, P., LAKATOS, B., MEISEL, J. Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. **Geoderma**, Amsterdam, v.15, p.231-242, 1976.

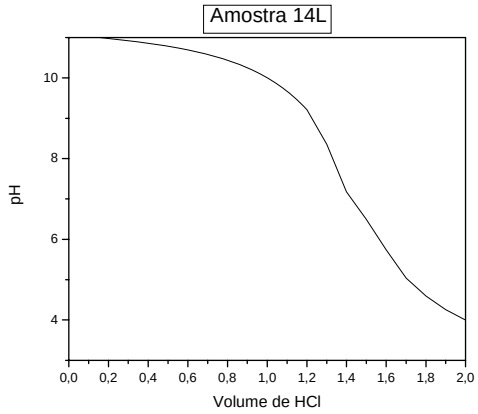
WALKLEY, A., BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v.34, p.29-38, 1934.

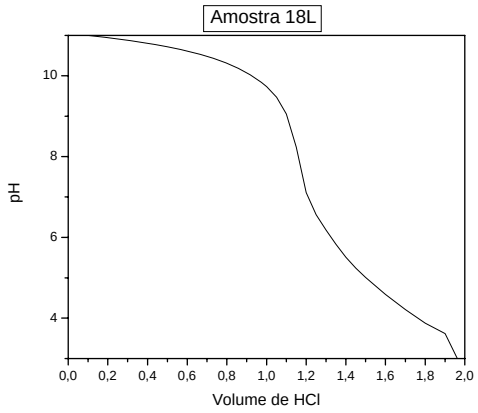
YEOMANS, J. C; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**; 19:1467-1476, 1988.

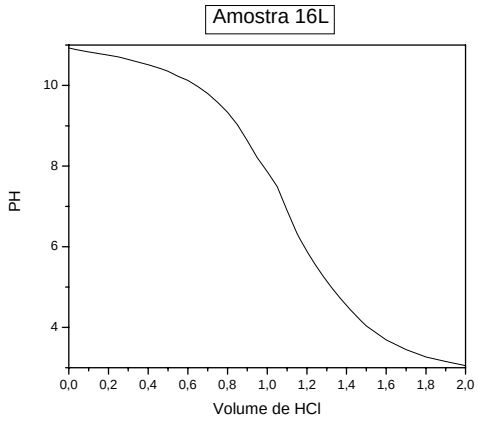
Anexo 1

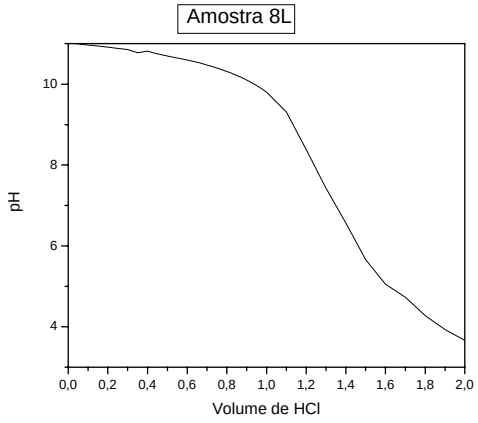
Curvas de titulação potenciométrica de algumas amostras de fertilizantes orgânicos e organominerias fluidos.

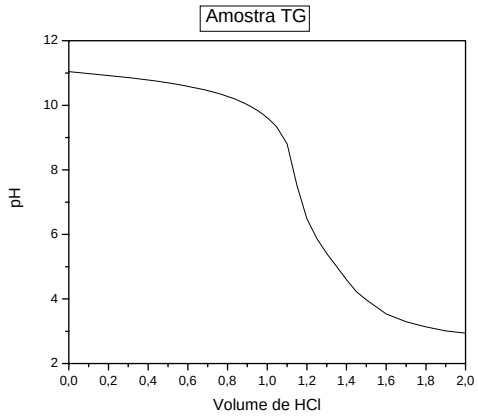

Amostra 1L
PH
Volume de HCl

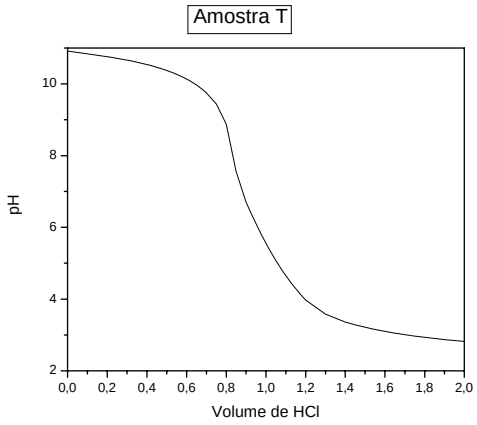

Amostra 14L
pH
Volume de HCl


Amostra 18L
pH
Volume de HCl


Amostra 16L
PH
Volume de HCl

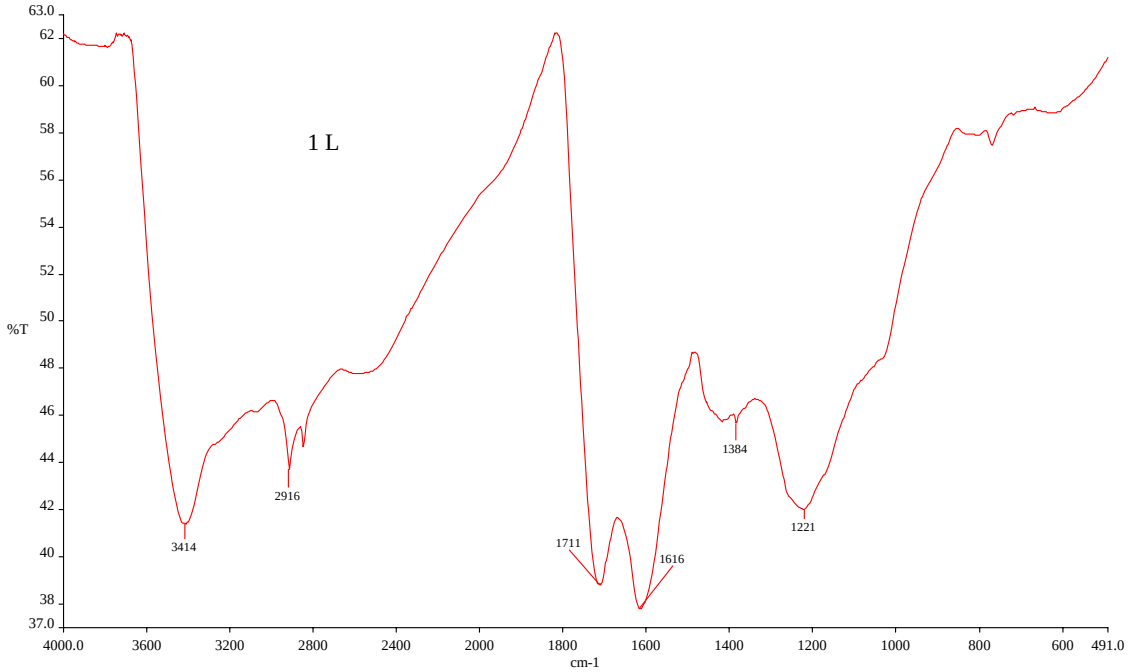

Amostra 8L
pH
Volume de HCl

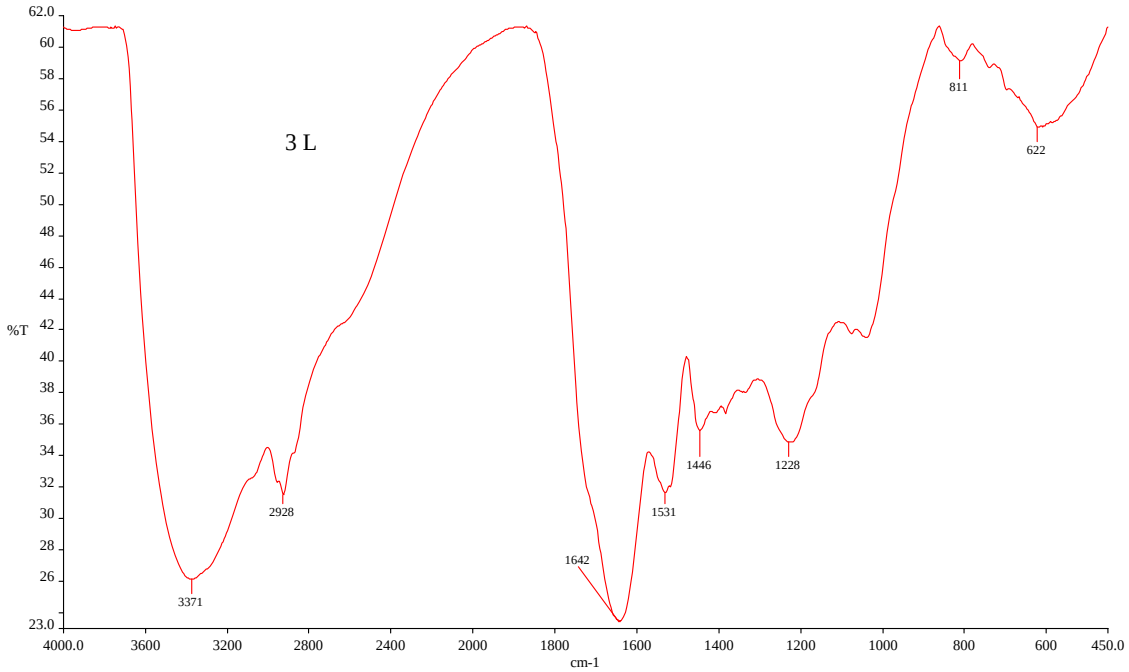

Amostra TG
pH
Volume de HCl

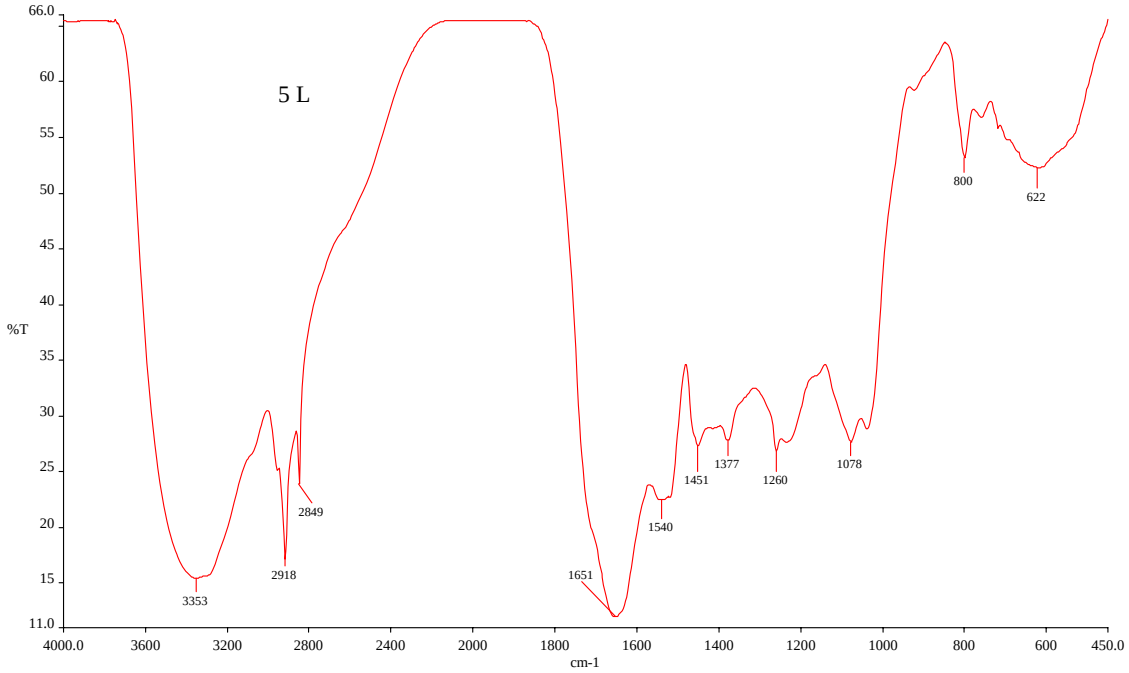

Amostra T
pH
10
8
6
4
2
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
Volume de HCl

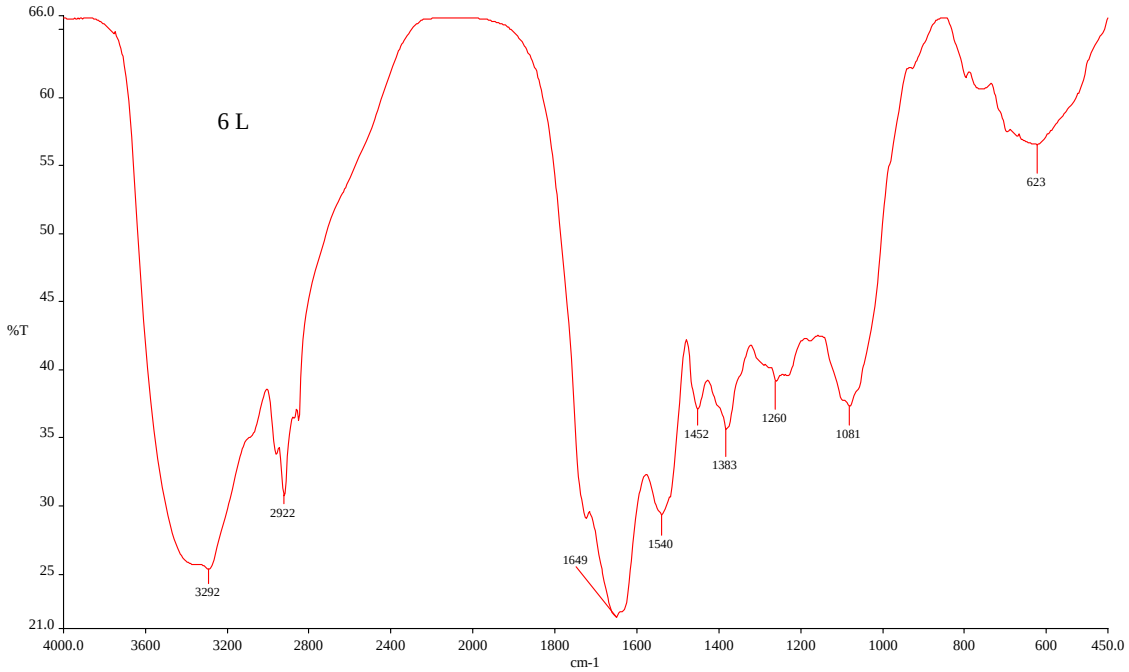
Anexo 2

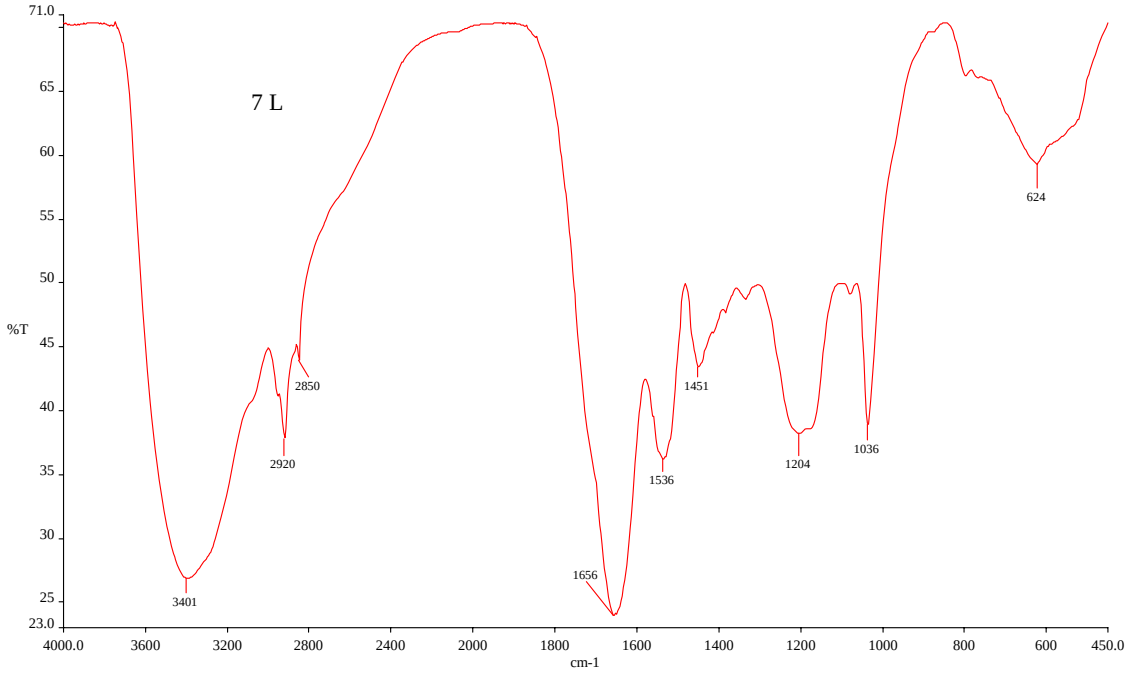
Espectros de infravermelho de ácidos húmicos extraídos de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

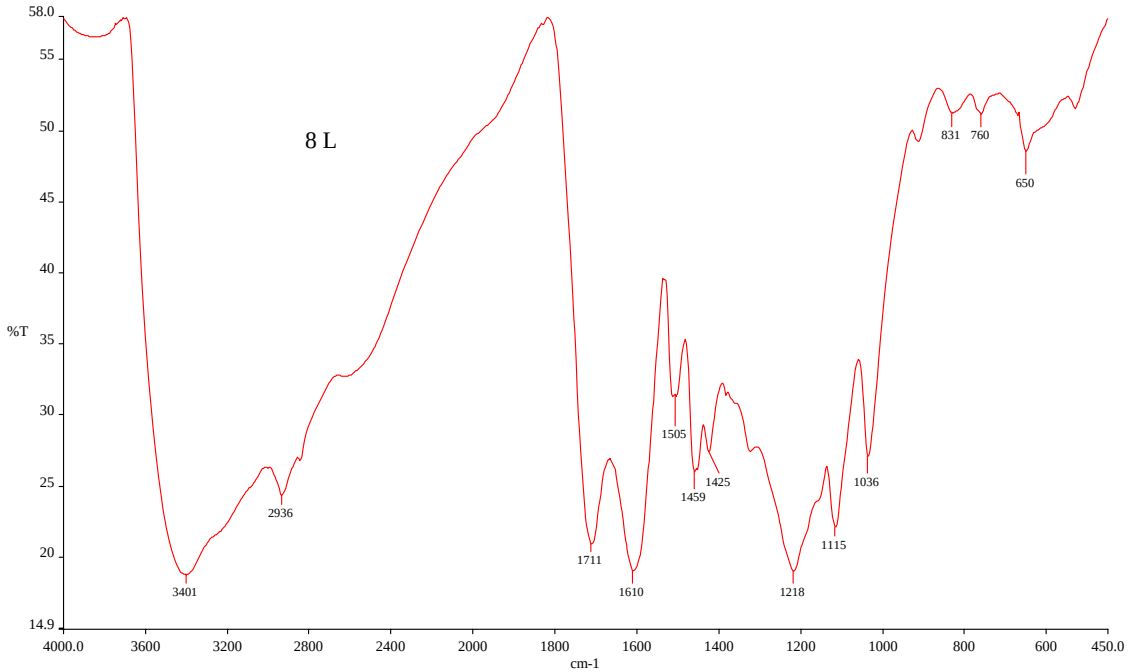

1 L
%T
cm-1
3414
2916
1711
1616
1384
1221

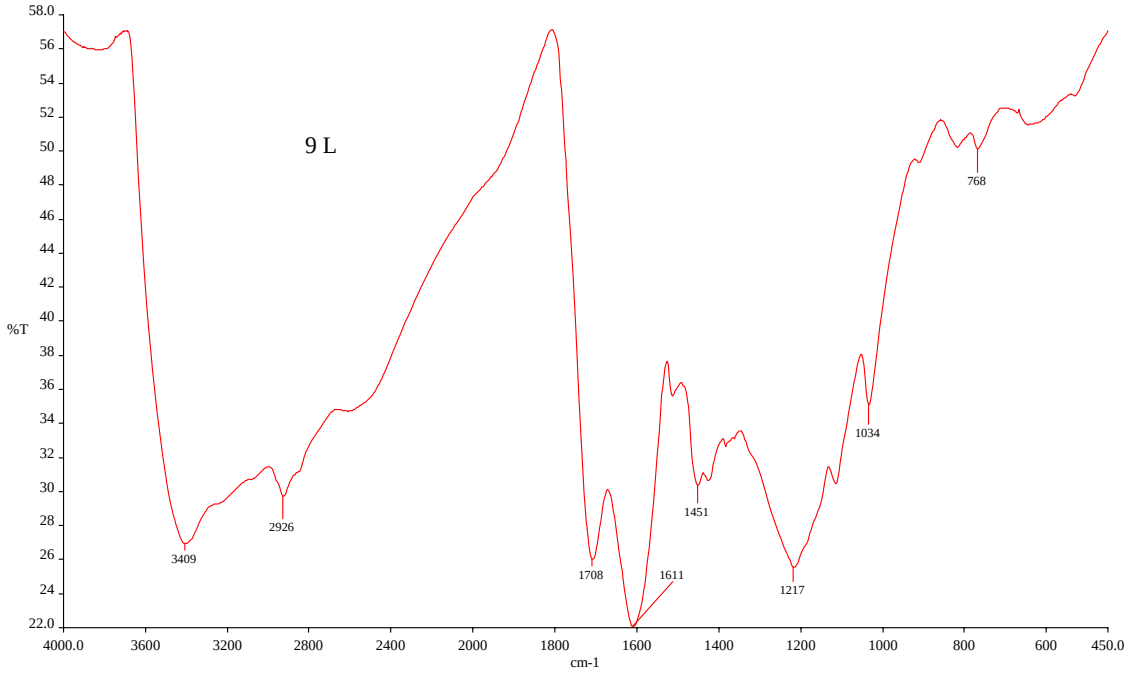

3 L
%T
cm-1
3371
2928
1642
1531
1446
1228
811
622

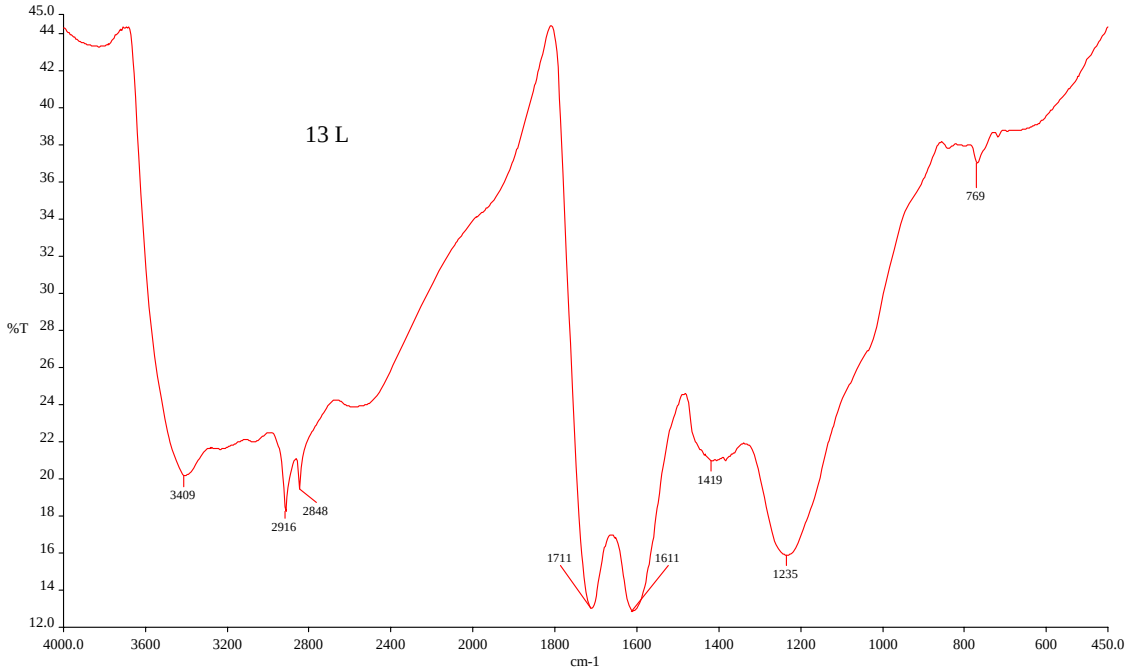

5 L
%T
cm-1
66.0
60
55
50
45
40
35
30
25
20
15
11.0
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
450.0
3353
2918
2849
1651
1540
1451
1377
1260
1078
800
622

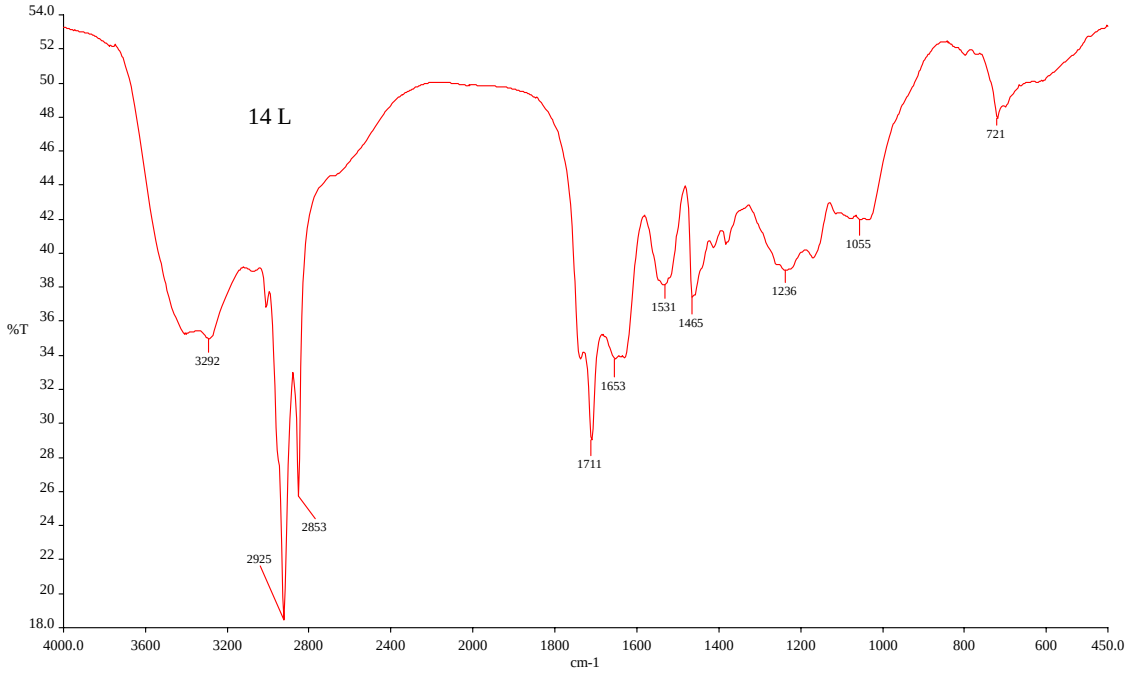

6 L
%T
cm-1
66.0
60
55
50
45
40
35
30
25
21.0
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
450.0
3292
2922
1649
1540
1452
1383
1260
1081
623


7 L
%T
cm-1
71.0
65
60
55
50
45
40
35
30
25
23.0
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
450.0
3401
2920
2850
1656
1536
1451
1204
1036
624

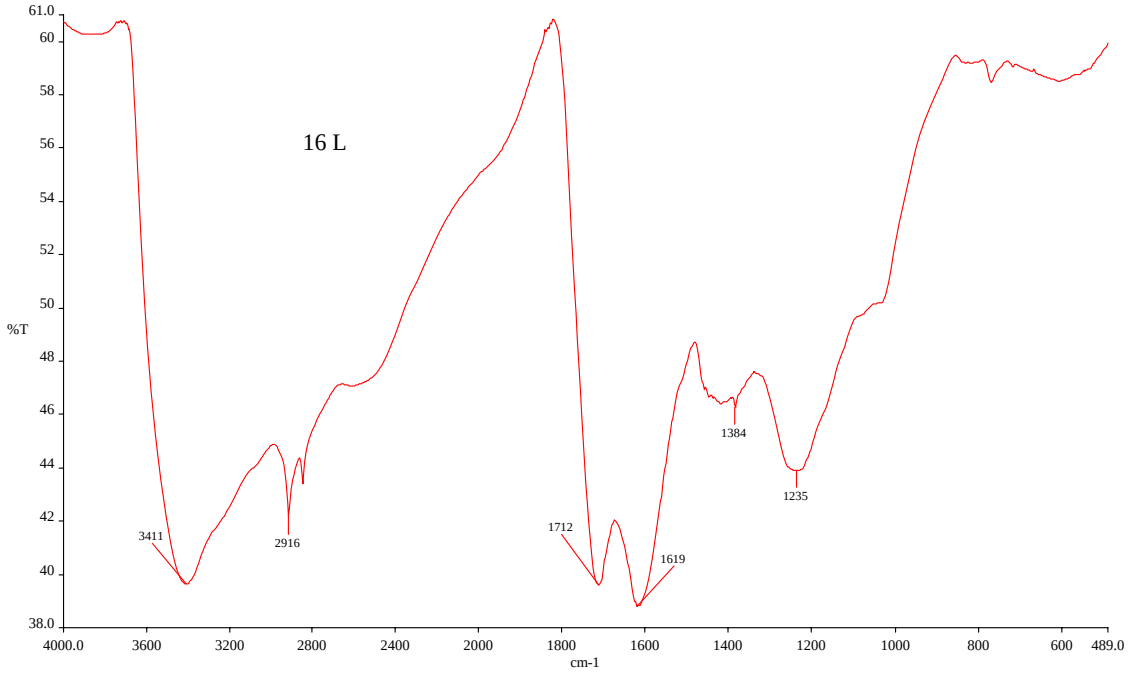

8 L
%T
cm-1
58.0
55
50
45
40
35
30
25
20
14.9
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
450.0
3401
2936
1711
1610
1505
1459
1425
1218
1115
1036
831
760
650

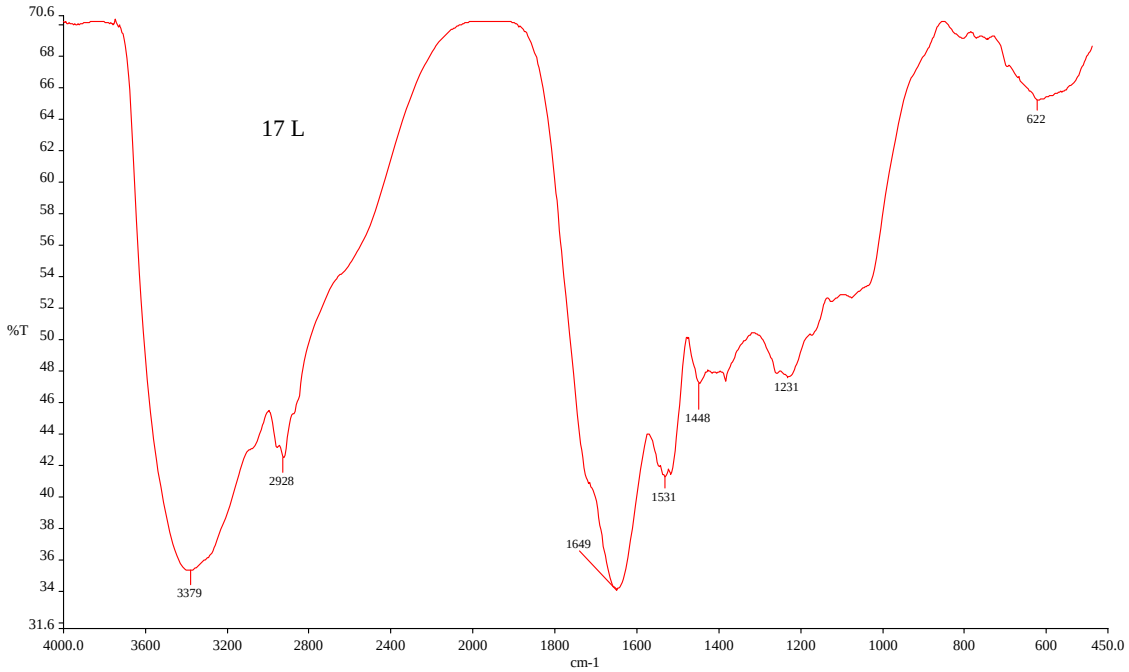

9 L
%T
cm-1
3409
2926
1708
1611
1451
1217
1034
768

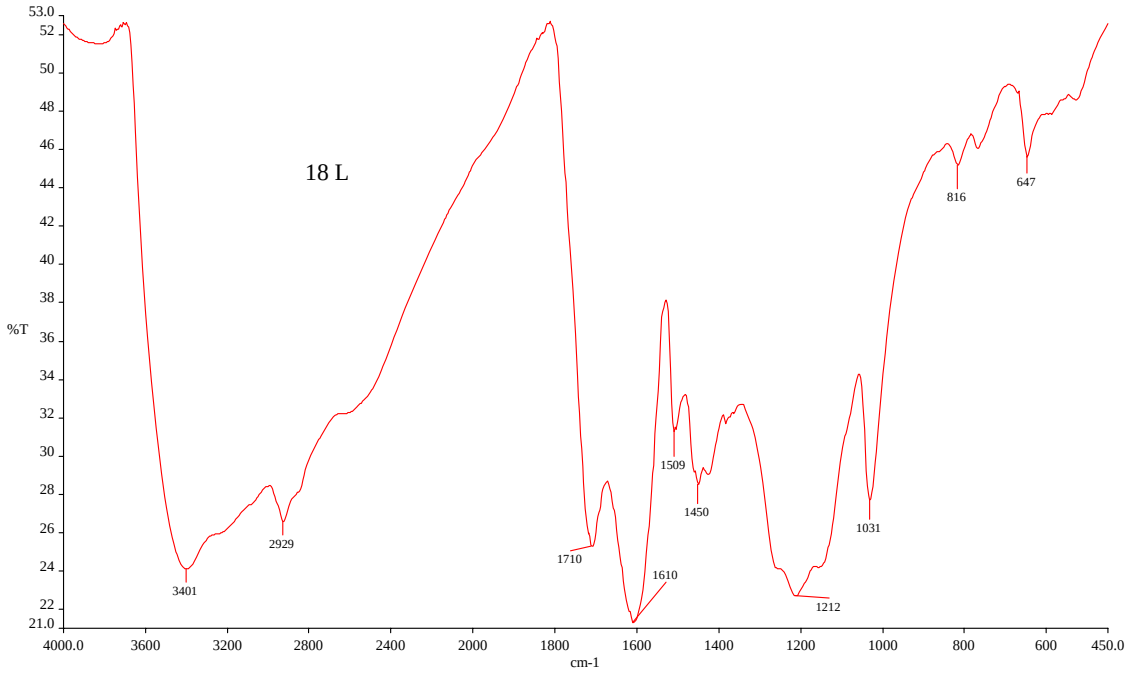

13 L
%T
cm-1
3409
2916
2848
1711
1611
1419
1235
769

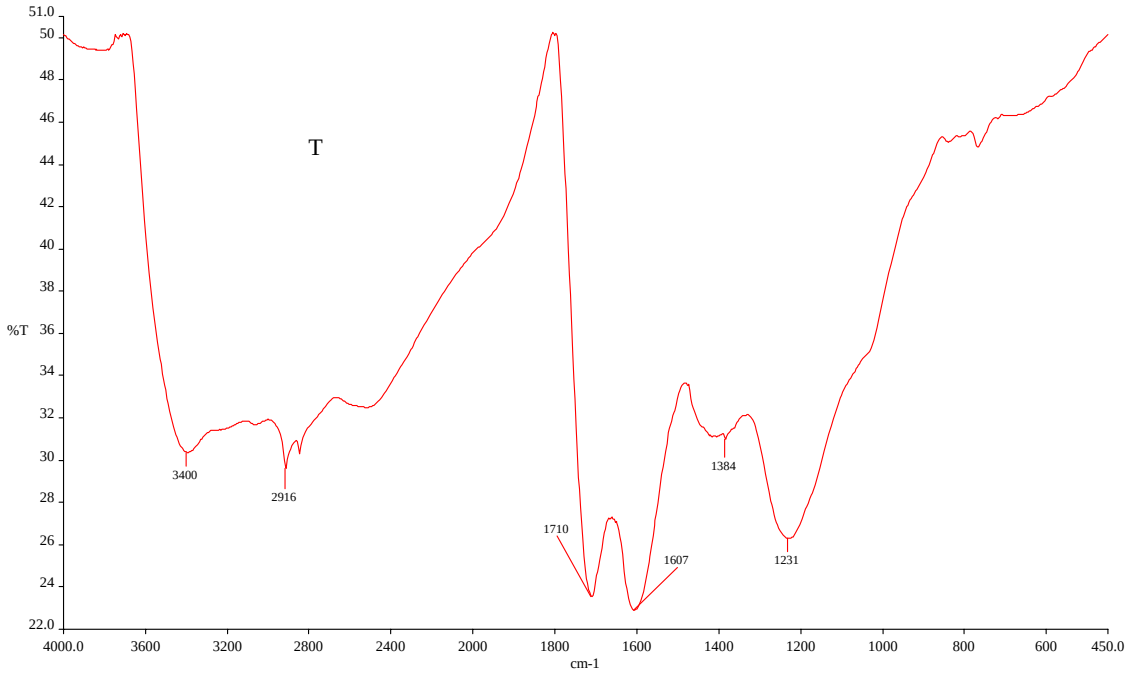

14 L
%T
cm-1
3292
2925
2853
1711
1653
1531
1465
1236
1055
721

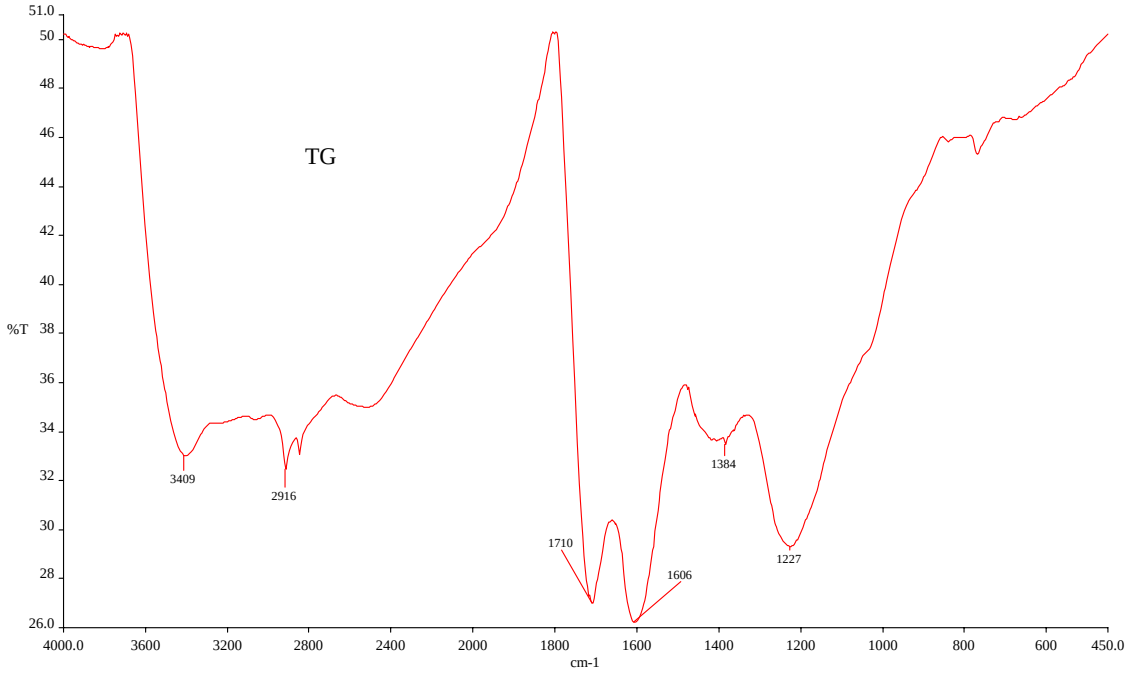
15 L
%T
cm-1
3413
1712
1615
1232
768


16 L
%T
61.0
60
58
56
54
52
50
48
46
44
42
40
38.0
3411
2916
1712
1619
1384
1235
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
489.0
cm-1


17 L
%T
70.6
68
66
64
62
60
58
56
54
52
50
48
46
44
42
40
38
36
34
31.6
3379
2928
1649
1531
1448
1231
622
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
450.0
cm-1


18 L
%T
cm-1
3401
2929
1710
1610
1509
1450
1212
1031
816
647


T
%T
cm-1
3400
2916
1710
1607
1384
1231


TG
%T
51.0
50
48
46
44
42
40
38
36
34
32
30
28
26.0
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
450.0
cm-1
3409
2916
1710
1606
1384
1227