

## Artigo Técnico

# Transformações químicas dos ácidos húmicos durante o processo de vermicompostagem de resíduos orgânicos

*Chemical changes of humic acid during vermicomposting process of organic residues*

Rui Martins Antunes<sup>1</sup>, Rosa Maria Vargas Castilhos<sup>2</sup>, Danilo Dufch Castilhos<sup>3</sup>, Otávio dos Anjos Leal<sup>4</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>5</sup>, Robson Andrezza<sup>6</sup>

## RESUMO

A produção de resíduos orgânicos durante os processos agroindustriais é um problema tanto ambiental quanto econômico devido às características químicas desses resíduos. Geralmente, resíduos orgânicos estabilizados servem como condicionadores de solos. Esses resíduos podem afetar tanto na composição química quanto nas características das cargas trocáveis dos solos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a formação de substâncias húmicas (SH) durante a vermicompostagem em diferentes resíduos agroindustriais, bem como caracterizar a composição química e molecular. Assim, diferentes resíduos – esterco bovino (EB), esterco ovino (EO), restos de alimentos de restaurantes (RA), lodo de arroz parboilizado (LP), restos de frutas e vegetais (RF) – foram submetidos à vermicompostagem. Amostras desses materiais foram secas, trituradas e caracterizadas quimicamente quanto a pH, carbono (C) orgânico, N total, Ca, Mg, K, P, relação C/N, e condutividade elétrica (CE) antes, durante e depois do processo de vermicompostagem. Além disso, foi analisado o fracionamento da matéria orgânica como as SH, análise elementar e espectroscopia de infravermelho. De acordo com o processo de vermicompostagem dos resíduos agroindustriais, o carbono orgânico total (COT) e os ácidos fúlvicos (AF) foram reduzidos; contudo, os ácidos húmicos (AH) aumentaram proporcionalmente. Dentre os vermicompostos estudados diferiram quanto à proporção final de SH formadas decrescendo na sequência: EB>RF>EO>RA>LP. Isso demonstra uma estabilização dos compostos orgânicos por meio da vermicompostagem, podendo, conseqüentemente, ser utilizados com uma maior segurança na agricultura.

**Palavras-chave:** ácidos húmicos; ácidos fúlvicos; estabilização orgânica.

## ABSTRACT

The production of organic waste during the agro-industrial processes is a problem for both environmental and economical issues due to the chemical characteristics of these wastes. Generally, stabilized organic residues are used as soil conditioners. These residues can affect both the chemical composition and the characteristics of exchangeable charges of the soils. The aim of this study was to evaluate the formation of humic substances during the vermicomposting of different agro-industrial solid residues, as well as characterize the chemical and molecular composition. So, different residues (bovine manure (EB), sheep manure (EO); food waste from restaurants (RA); mud of parboiled rice (LP); waste of fruits and vegetables (RF)) were subjected to vermicomposted. Samples of these materials were dried, smashed and chemically characterized as pH, organic carbon, total nitrogen, Ca, Mg, K, P, C/N ratio, and electrical conductivity (EC) before, during and after the vermicomposting process. In addition, it was analyzed the fractionation of organic matter such as humic substances, elemental analysis and infrared spectroscopy. According to the vermicomposting process of agro-industrial wastes, the total organic carbon and fulvic acids were reduced; however, humic acids increased proportionately. Among the studied vermicomposts, they differ in the final ratio of humic substances formed decreasing following: EB>RF>AND>RA>LP. This demonstrates a stabilization of organic compounds through the vermicompost process, and therefore can be used with greater safety in agriculture.

**Keywords:** humic acids; fulvic acids; organic stabilization.

<sup>1</sup>Doutor em Agronomia pela Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da Universidade Federal de Pelotas (UFPeL) - Pelotas (RS), Brasil.

<sup>2</sup>Doutora em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Professor Associado da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da UFPeL - Pelotas (RS), Brasil.

<sup>3</sup>Doutor em Ciência do Solo pela UFRGS. Professor Associado da Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel da UFPeL - Pelotas (RS), Brasil.

<sup>4</sup>Doutorando em Ciência do Solo da UFRGS - Porto Alegre (RS), Brasil.

<sup>5</sup>Doutora em Agronomia pela *Technische Universität* - München. Professora da UFRGS - Porto Alegre (RS), Brasil.

<sup>6</sup>Doutor em Ciência do Solo pela UFRGS. Professor Adjunto do Centro de Engenharias da UFPeL - Pelotas (RS), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Robson Andrezza - Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas - Rua Almirante Barroso, 1734 - 96010-280 - Pelotas (RS),

Brasil - E-mail: robsonandrezza@yahoo.com.br

**Recebido:** 28/03/13 - **Aceito:** 05/03/15 - **Reg. ABES:** 114466

## INTRODUÇÃO

As atividades agroindustriais geram uma grande parcela de resíduos orgânicos, como sobras de frutas, legumes, hortaliças e esterco na forma *in natura*. Alguns resíduos orgânicos, como as farinhas de origem animal e vegetal, podem ser utilizados como fertilizantes orgânicos no solo sem passar por tratamentos prévios (TEDESCO *et al.*, 2011). Contudo, a estabilização dos compostos orgânicos é uma forma de reduzir a contaminação ambiental e melhorar as condições do solo.

A matéria orgânica do solo e dos resíduos pode ser dividida em duas grandes frações, uma composta pela fração não humificada, representada pelos restos vegetais e animais pouco decompostos e pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, ácidos orgânicos, açúcares, ceras, graxas, resinas), e a outra, pela fração humificada (substâncias húmicas — SH) (SANTOS *et al.*, 2008). As SH são produto da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa microbiana e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente por intermédio de reações de condensação, demetilação e oxidação) até macromoléculas resistentes à degradação biológica (SANTOS *et al.*, 2008). A matéria orgânica humificada do solo é composta por diferentes frações, de acordo com sua solubilidade. De modo geral, é aceita a distribuição das frações humificadas em três categorias: a huminas (H), que representa a matéria orgânica intimamente ligada à fração mineral do solo e, por isso, insolúvel; os ácidos fúlvicos (AF), que apresentam grande quantidade de grupamentos funcionais oxigenados e são solúveis tanto em meio ácido como básico, e os ácidos húmicos (AH), insolúveis em meio fortemente ácido, pois, com a protonação dos grupamentos funcionais, ocorre o colapso da estrutura e a precipitação das macromoléculas. Entre as frações humificadas (AF e AH), os AH apresentam maior estabilidade da matéria orgânica (CANELLAS *et al.*, 2001).

As técnicas utilizadas para estabilização de resíduos sólidos necessitam de parâmetros para o monitoramento da sua qualidade, para que esse material possa ser aplicado no solo. Os parâmetros normalmente utilizados são: relação C/N, pH e teores de macro e micronutrientes, mas pouco tem sido estudado em relação à composição e às características das SH. O conteúdo e as características relativas de cada fração da matéria orgânica são um indicativo da qualidade desse húmus (STEVENSON, 1994). As transformações das SH quanto à quantidade de AH e AF e suas características químicas e estruturais durante a vermicompostagem permitem inferir sobre o grau de estabilidade e maturidade da matéria orgânica presente nos produtos finais (SENESI; MIANO; BRUNETI, 1996). Em geral, conforme evolui a humificação na compostagem aumenta o teor de SH solúveis em meio alcalino (AH e AF), sendo que índices de humificação e de maturação do composto podem ser calculados em função dos teores dessas substâncias (CHEFETZ *et al.*, 1996). Também a vermicompostagem tem sido utilizada com muito sucesso para a estabilização desses materiais orgânicos ricos em nutrientes (BUSATO *et al.*, 2012; NGO *et al.*, 2012; GARCÍA *et al.*, 2012).

As técnicas espectroscópicas permitem observar mudanças na conformação estrutural dos grupamentos funcionais da matéria orgânica (STEVENSON, 1994). Assim, o uso de técnicas espectroscópicas em conjunto com a análise elementar permite o estudo das características estruturais da matéria orgânica. Nesse contexto, o presente trabalho teve por finalidade quantificar a formação de SH durante o processo de vermicompostagem de diferentes resíduos sólidos provenientes da agroindústria local, bem como caracterizá-las quanto à composição química e molecular.

## METODOLOGIA

### Local, resíduos e tratamentos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação. Os resíduos orgânicos utilizados na vermicompostagem foram: esterco bovino (EB) e esterco ovino (EO), provenientes de estábulos e poteiros da Fazenda Experimental da Palma, da Universidade Federal de Pelotas (UFPel); resíduos de alimentos (RA) do Restaurante Universitário da UFPel; lodo da parboilização do arroz (LP) de indústrias de beneficiamento de arroz; resíduos de frutas e legumes (RF) das indústrias de conservas da região de Pelotas. Amostras desses materiais foram secas, trituradas e caracterizadas quimicamente quanto a pH, C orgânico, N total, Ca, Mg, K, P, relação C/N e condutividade elétrica (CE) (Tabela 1). Todas as determinações foram realizadas de acordo com os métodos descritos por Tedesco *et al.* (1995).

A vermicompostagem foi realizada em caixas de madeira com dimensões de 0,5 x 0,6 x 0,3 m, respectivamente relacionadas a comprimento, largura e altura, resultando em um volume de 90 L e de 60 a 70 kg de resíduo por caixa, em casa de vegetação sob sombrite. Os tratamentos foram arranjados em blocos ao acaso com quatro repetições. As minhocas cliteladas da espécie *Eisenia foetida* foram introduzidas nos resíduos aos 42 dias (após estabilização da temperatura dos resíduos), na densidade de 200 unidades por caixa, seguindo recomendações de Morselli (2009). Irrigações periódicas foram realizadas para manter a umidade entre 50 e 60%. Do início até o final do processo de compostagem, foram coletadas, de cada tratamento, amostras compostas de 5 subamostras 0, 42, 97, e 131 dias, as quais foram secas em estufa a 65°C até peso constante e maceradas em moinho, para as determinações. Nas amostras iniciais não fracionadas foi quantificado o carbono orgânico total (COT) pelo método Walkley-Black, com calor externo, conforme Tedesco *et al.* (1995).

### Fracionamento da matéria orgânica e quantificação de substâncias húmicas

O fracionamento químico da matéria orgânica em AH e AF foi realizado com base na solubilidade em meio ácido e básico (DICK *et al.*, 1997). Em 3 g de amostra foram adicionados 40 mL de 0,5 mol L<sup>-1</sup> HCl, agitando-se a suspensão por 2 h. O sobrenadante, contendo a fração não húmica (NH), foi separado por centrifugação (15 min a 2.500 rpm) e

o volume total foi quantificado. Ao resíduo sólido foram adicionados 30 mL de 0,5 mol L<sup>-1</sup> NaOH, procedeu-se à agitação por 3 h e à centrifugação (15 min a 2.500 rpm), repetindo-se esse procedimento até o sobrenadante ficar claro. Em cada extração, o sobrenadante contendo as SH solúveis (SH=AH+AF) foi filtrado, transferido para um frasco coletor e o volume final aferido a 500 mL. Após, retirou-se uma alíquota de 20 mL para análise de C e o restante foi acidificado a pH 2,0 com 0,5 mol L<sup>-1</sup> HCl. Após 24 h em repouso, os AH insolúveis em pH ácido foram separados por centrifugação dos AF solúveis.

O C nos extratos das frações NH, AF e SH foi quantificado espectroscopicamente, medindo-se a absorbância a 580 nm. Após reação com solução ácida de dicromato de potássio 1,25 mol L<sup>-1</sup>, durante 4 h a 60°C, foi utilizada uma curva padrão de D-glucose anidra de 0 a 250 mgC.L<sup>-1</sup> para quantificação. As concentrações de C foram corrigidas para o método Walkley-Black pela Equação 1, obtida em estudo de correlação entre o método Walkley-Black e o espectrofotométrico ( $r=0,931^*$ ) com 8 amostras aleatórias do experimento, em que o C foi determinado por ambos os métodos (ANTUNES, 2009). O teor de C na forma de AH e na fração insolúvel (FI) foi estimado pelas diferenças (Equação 2), respectivamente. Foram calculados: a distribuição de cada fração como percentual do COT e os índices de humificação, o percentual de AH (Equação 3) e a razão de humificação (Equação 4), segundo Chefetz *et al.* (1996).

$$C_{\text{Walkley-Black}} = (0,664 \times C_{\text{espectrofotométrico}}) - 10,234 \quad (1)$$

$$C_{\text{AH}} = C_{\text{SH}} - C_{\text{AF}} \text{ e } C_{\text{FI}} = \text{COT} - (C_{\text{NH}} + C_{\text{SH}}) \quad (2)$$

$$\text{IH} = C_{\text{AH}} / C_{\text{SH}} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\text{HR} = C_{\text{AH}} / C_{\text{AF}} \quad (4)$$

### Análise elementar e espectroscopia de infravermelho

Para as análises de composição elementar (CHN) e espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier (FTIR), os AH e AF, dos tempos de vermicompostagem de 0 e 131 dias, foram purificados, visando eliminar contaminantes inorgânicos e as quatro repetições de cada tratamento foram agrupadas, obtendo-se amostras compostas. Os AH

foram purificadas com solução de HCl+HF 5%/5% (v/v), e os AF, com tratamento em resina XAD-8, seguido de diálise, com corte molecular de 1.000 Da, para retirada do sódio (DICK *et al.*, 1997).

As amostras de AH e AF purificadas foram secas em estufa a vácuo a 60°C, durante 24 h. Os teores de C, H e N foram determinados por combustão seca (Perkin Elmer 2400). O teor de oxigênio foi calculado por diferença após correção dos valores para uma base livre de cinzas:  $O(\%) = 100 - (C+H+N)_{\text{corrigidos}}$ . O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente, após calcinação a 750°C, durante 4 h (DICK *et al.*, 1997). A partir dos resultados foram calculados a relação C/N, as razões atômicas H/C e O/C e o índice de polaridade (O+N)/C, considerando-se as proporções molares (TORRENTS; JAYASUNDERA; SCHMIDT, 1997).

A análise por FTIR foi feita em pastilhas de KBr no intervalo de 4.000 a 600 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, 21 scansmin<sup>-1</sup> (Shimadzu 830 FTIR), na proporção amostra: KBr de 1:100. Os espectros de infravermelho foram interpretados segundo Dick *et al.* (1997). A partir dos dados de FTIR (análises em duplicata), foi calculado o índice de aromaticidade  $I_{1630}/I_{2920}$  (CHEFETZ *et al.*, 1996), dividindo-se a intensidade de absorção em torno de 1.630 cm<sup>-1</sup> pela intensidade de 2.922 cm<sup>-1</sup>. O valor da intensidade foi obtido utilizando o *software* do aparelho, após ajustar-se a linha de base geral do espectro de 3 a 4 pontos no mesmo (aproximadamente em 3.800, 1.750, 980 e 500 cm<sup>-1</sup>). Para medição da intensidade dos grupos aromáticos, estabeleceu-se uma linha de base entre 1.696 e 1.530 cm<sup>-1</sup>, e para os grupos alifáticos, entre 3.000 e 2.800 cm<sup>-1</sup>.

### Análise estatística

Os tratamentos foram arranjados em blocos ao acaso com quatro repetições. Os resultados referentes aos teores de COT e na forma de SH, AF, AH e FI foram submetidos à análise de variância. Quando significativos, as médias foram comparadas pelo teste de Duncan, a 5% de probabilidade, e o efeito da época de amostragem, por análise de regressão.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de COT inicial variaram entre 138 e 393 g.kg<sup>-1</sup>, em que os maiores teores encontrados nos vermicompostos foram os resíduos vegetais (RF e RA) e os menores nos de lodo (LP) e de EB (Tabela 2). Com a evolução da

**Tabela 1** - Caracterização química dos diferentes resíduos utilizados para a vermicompostagem.

Resíduos	N	P	K	Ca	Mg	C	C/N	pH	CE
	g kg <sup>-1</sup>								mS cm <sup>-1</sup>
EB	13,3	4,3	8,9	14,5	4,4	138,7	10,4	7,7	3,1
EO	20,6	3,9	21,2	16,5	63,6	224,3	10,9	8,6	5,1
LP	32,0	40,5	10,7	36,7	71,0	169,6	5,3	6,8	9,8
RA	271	6,2	26,2	67,4	2,7	324,9	12,0	8,1	8,4
RF	36,5	5,6	15,2	8,2	2,2	392,8	10,8	6,1	9,8

EB: esterco bovino; EO: esterco de ovino; LP: lodo de parbolização do arroz; RA: resíduo alimentar; RF: resíduo da industrialização de frutas.

vermicompostagem, os vermicompostos apresentaram uma redução significativa (exceto vermicomposto de LP) nos teores de COT (Figura 1A). Isso pode ser explicado pela mineralização do material ocorrida durante o processo, com perdas de C na forma de CO<sub>2</sub>. Comportamento semelhante foi observado por Huber e Morselli (2011), que, após 77 dias de vermicompostagem, verificam reduções no teor de C total dos vários resíduos utilizados, chegando a 58%, na vermicompostagem de EB. Da mesma forma, Antunes (2005) observou diminuição de 36%, em média, no COT de misturas de resíduos agroindustriais após 150 dias de compostagem.

As diferenças observadas entre os tratamentos nos teores de COT de certo modo se refletiram nos teores de AH (Tabela 2). Já nos AF não ocorreu a mesma situação, embora o maior teor dessa fração tenha sido encontrado também no vermicomposto de RF em todos os tempos amostrados (Tabela 2). Tal comportamento diferenciado poderia ser explicado pela maior suscetibilidade da fração AF à ação das minhocas e dos microrganismos, já que é a fração das SH formada por moléculas com massa molar menor que a fração AH, maior quantidade de cadeias alifáticas e grupos químicos mais reativos (CHEFETZ *et al.*, 1996). Dependendo da composição do material de origem podem ocorrer variações na composição do material resultante. Nesse caso, os tratamentos com LP e RA resultaram em menores teores da fração de AF.

O teor de C na fração dos AF diferiu entre os tratamentos apenas no início da vermicompostagem. Nas demais épocas de amostragem somente o tratamento com RF diferiu dos demais, sendo o mais elevado em todas as épocas de amostragem (Tabela 2). Com a evolução da vermicompostagem, o teor dessa fração diminuiu significativamente indicando que houve transformação do material (Figura 1).

O teor de C na forma de AH variou entre os tratamentos e com o tempo de amostragem, sendo maior sempre no vermicomposto de RF (Tabela 3). Durante o processo de vermicompostagem, a variação no teor de AH apresentou um comportamento quadrático, aumentando até próximo dos 60 dias, com posterior redução até os 131 dias, com exceção do tratamento com RA, que decresceu linearmente (Figura 1B), o que poderia ser explicado pela diminuição verificada no teor de COT.

Em geral, o processo de compostagem e vermicompostagem é acompanhado pelo aumento do índice de humificação (IH) e do percentual de humificação (PH) (CHEFETZ *et al.*, 1996). Os vermicompostos de resíduos vegetais (RA e RF) apresentaram os maiores índices de humificação — IH e PH —, indicando um grau de maturação maior (Tabela 2). Esses valores foram semelhantes aos encontrados por Chefetz *et al.* (1996), que, após 132 dias de compostagem de resíduos sólidos urbanos, obtiveram valores de 3 para IH e 75 para PH.

A análise de regressão polinomial para os AH (Figura 1B) demonstrou uma regressão quadrática; a aparente ambiguidade na forma do fenômeno pode ser decorrente de rearranjos moleculares, ocasionados pelo processo de estabilização biológica, em que o aumento do conteúdo na fração dos AH pode ser condicionado a partes da matéria orgânica estarem mais

suscetível a ação do extrator alcalino, e, por consequência, ocasionando um aumento no teor dessa fração durante esse período. Situação parecida foi encontrada por Smidt *et al.* (2005), em que observou em espectros de infravermelho que ocorreram aumentos e reduções nos picos da banda em 1.650 cm<sup>-1</sup> (C=C e C=O), que é uma das principais bandas de interesse nessa fração e atribuiu ao fato de síntese e decomposição dos AH.

**Tabela 2** - Teores de carbono orgânico total, frações de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e fração insolúvel, índices de humificação e percentual de humificação, nos tempos de amostragem 0, 42, 97 e 131 dias dos diferentes resíduos de vermicompostos: esterco bovino; esterco de ovino; lodo de parboilização do arroz; resíduo alimentar; resíduo da industrialização de frutas.

Tratamento	Tempo amostragem (dias)			
	0	42	97	131
COT (mg g <sup>-1</sup> )				
EB	138,7 e*	148,7 d	146,9 d	143,4 d
EO	224,3 c	204,7 c	192,8 c	174,6 c
LP	169,6 d	161,5 d	158,2 d	147,8 d
RA	324,9 b	272,4 b	219,6 b	211,4 b
RF	392,8 a	365,5 a	351,4 a	336,7 a
AF (mg g <sup>-1</sup> )				
EB	18,4 bc	13,1 b	12 b	11,1 b
EO	21,4 b	14,4 b	12,4 b	11,9 b
LP	13,1 c	10,5 b	10,0 b	8,4 b
RA	20,0 b	14,9 b	11,7 b	9,6 b
RF	56,9 a	21,4 a	23,8 a	22,7 a
AH (mg g <sup>-1</sup> )				
EB	21,1 c	34,1 cd	27,6 b	24,0 b
EO	25,9 c	35,7 c	27,5 b	23,1 b
LP	11,3 d	27,1 d	24,0 b	14,0 c
RA	52,6 b	45,1 b	39,3 b	29,5 b
RF	75,4 a	72,9 a	66,1 a	58,0 a
IH				
EB	1,16 b	2,59 b	2,13 b	2,19 bc
EO	1,23 b	2,49 b	2,29 b	1,95 c
LP	0,89 b	2,57 b	2,37 b	1,69 c
RA	2,72 a	3,05 ab	2,56 b	3,12 a
RF	1,42 b	3,47 a	3,42 a	2,57 ab
PH				
EB	53,5 b	72,1 a	67,5 b	68,3 abc
EO	54,5 b	71,1 a	69,4 b	66,0 bc
LP	44,1 c	71,6 a	70,1 ab	62,4 c
RA	72,6 a	75,1 a	71,6 ab	75,5 a
RF	57,6 b	77,3 a	77,3 a	71,8 ab

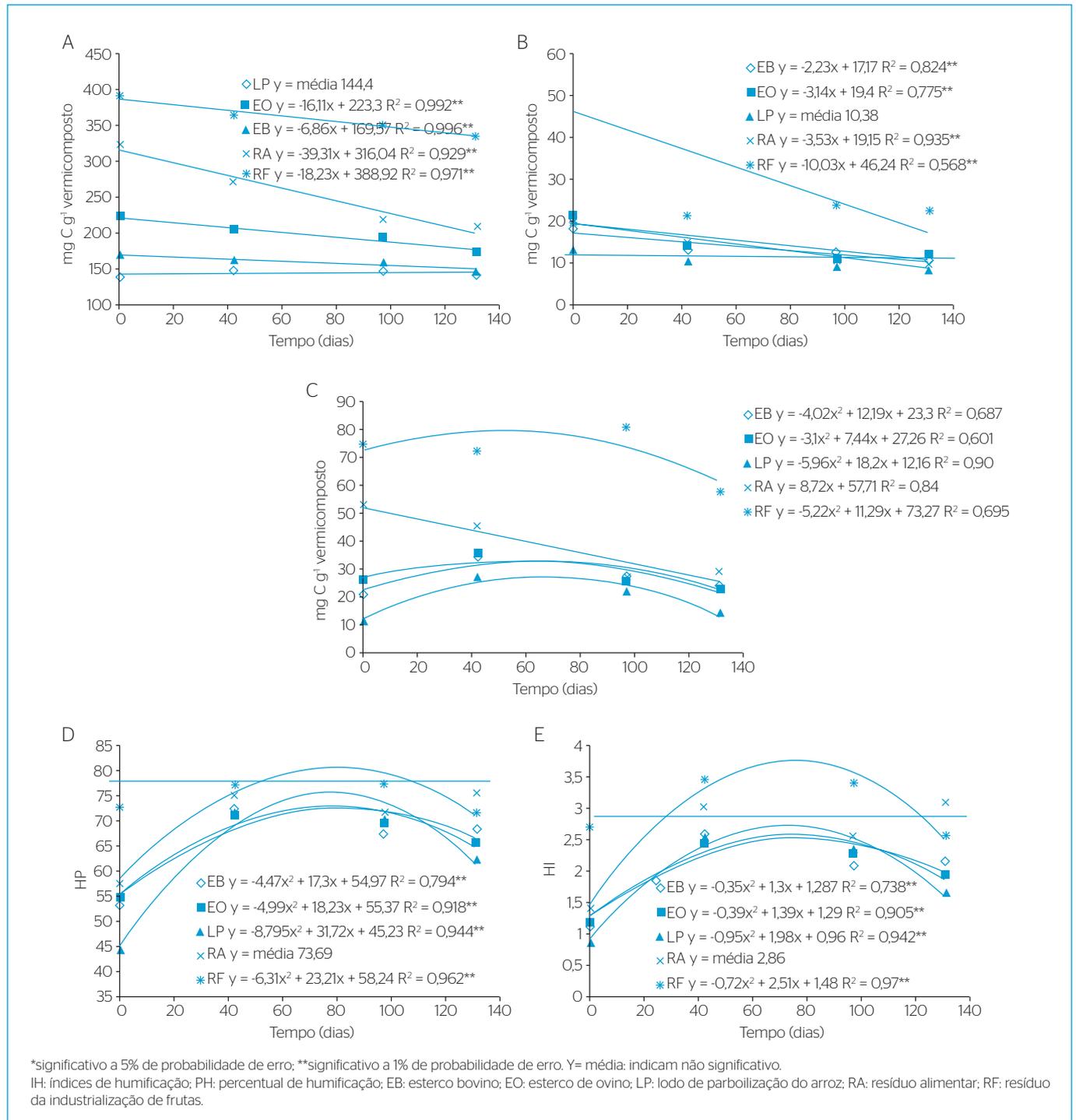
\*Letras iguais na coluna para cada variável não diferem entre si pelo teste de Duncan a 5%.

COT: carbono orgânico total; AH: ácidos húmicos; AF: ácidos fúlvicos; FI: fração insolúvel; IH: índices de humificação; PH: percentual de humificação; EB: esterco bovino; EO: esterco de ovino; LP: lodo de parboilização do arroz; RA: resíduo alimentar; RF: resíduo da industrialização de frutas.

No vermicomposto com RA ocorreu comportamento diferente, conforme pode ser observado pela regressão linear, demonstrando uma alta labilidade dessa fração nesse resíduo. Na fração com AF, o único resíduo em que não ocorreu modificação significativa ao longo do tempo foi o resíduo LP (Figura 1C), que não apresentou variação; para os demais tratamentos houve reduções significativas (lineares), em que o vermicomposto

de RF se destaca com o decréscimo mais acentuado, conforme pode ser comprovado pelo coeficiente angular da equação.

Nos índices IH (Figura 1D) e PH (Figura 1E) no resíduo RA não houve variações significativas ao longo do tempo, isso é devido ao comportamento dos teores de AH e AF, que diminuíram de maneira semelhante ao longo do período, não refletindo em seus valores de IH



**Figura 1 -** Variação nos teores de carbono orgânico total (A), ácido fúlvico (B), ácido húmico (C), índices de humificação (D) e percentual de humificação (E) durante o período da vermicompostagem, em diferentes tipos de substratos: esterco bovino; esterco de ovino; lodo de parboilização do arroz; resíduo alimentar; resíduo da industrialização de frutas.

e PH. Os demais tratamentos apresentaram regressões (quadráticas) significativas ao longo do tempo, e ao final do período da vermicompostagem apresentaram valores mais elevados dos que os iniciais, indicando a evolução da humificação. Situações semelhantes foram encontradas em outros trabalhos (JOURAIPHY *et al.*, 2005; PLAZA *et al.*, 2008; SELLAMI *et al.*, 2008).

Comparando-se a distribuição percentual do C total entre as frações da matéria orgânica, antes e após a vermicompostagem, verifica-se que ocorreu redução na proporção da fração de AF e aumento na proporção da fração AH (Figura 2), o que está de acordo com o aumento no índice PH (Tabela 2). Comportamentos semelhantes foram encontrados por outros pesquisadores em compostagem de resíduos agroindustriais (ANTUNES, 2005), resíduos sólidos urbanos (CHEFETZ *et al.*, 1996) e em decomposição de lodos orgânicos da fabricação de papel (DICK *et al.*, 1997).

A FI predominou em relação ao C total para todos os materiais, variando inicialmente de 64 a 84%, e, no final da vermicompostagem, de 72 a 80% (Figura 2). Antes da vermicompostagem, o teor da FI foi maior no vermicomposto de LP e menor no RF, com 84 e 64%,

respectivamente. Entretanto, após o período de vermicompostagem, as diferenças entre eles no teor dessa fração foram demonstradas de forma semelhante ao teor de C total, ou seja, os tratamentos com maior conteúdo da FI também apresentaram maior teor de COT. Em geral, observou-se redução no teor da FI após a vermicompostagem, ocorrendo de forma proporcional à redução no COT, indicando, assim, que parte do C dessa fração, que é constituído de compostos não humificados, foi mais facilmente degradada durante o processo de vermicompostagem.

A distribuição percentual do C total entre as frações orgânicas no tempo zero corrobora a menor proporção das SH (AH+AF) (15%) no vermicomposto de LP (Figura 2). No final da vermicompostagem, a proporção de AH foi, em média, cerca de duas vezes maior que a de AF.

Após o processo de vermicompostagem (131 dias), a proporção da fração de AF variou menos entre os tratamentos e, independentemente destes, diminuiu em teor absoluto significativamente após o processo de compostagem (Tabela 2), o que também se refletiu na redução da proporção dessa fração (Figura 2), indicando que houve transformação do material.

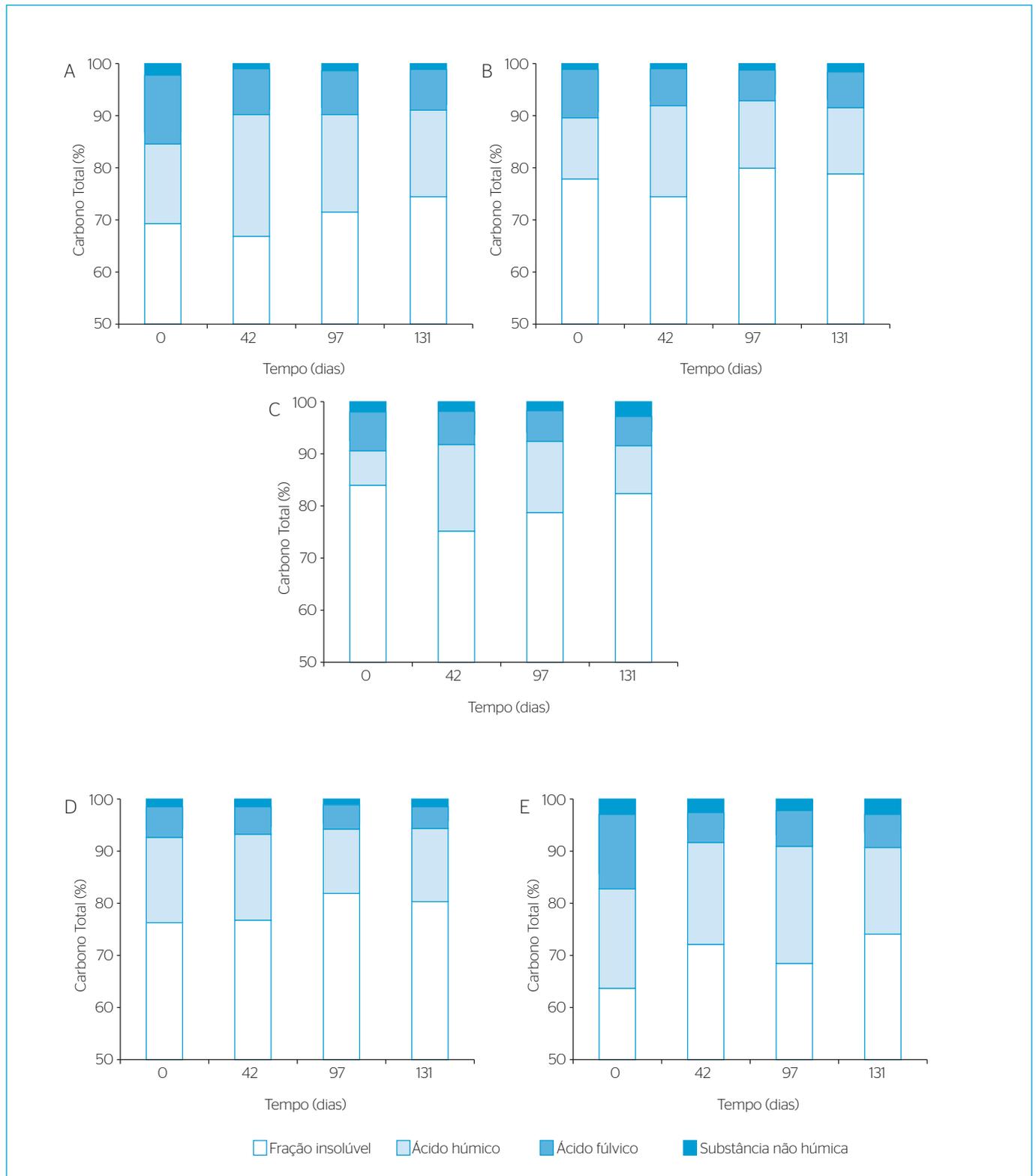
**Tabela 3** - Análise elementar, teor de cinzas, relação C/N, razões atômicas e índice de polaridade dos ácidos fúlvicos e húmicos ao 0 e aos 131 dias de incubação dos vermicompostos com diferentes substratos: esterco bovino; esterco de ovino; lodo de parboilização do arroz; resíduo alimentar; resíduo da industrialização de frutas.

Tratamento	Tempo	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	Cz (%)	C/N	H/C	O/C	(O+N)/C
<b>AF</b>										
EB	0	43,17	4,87	3,85	48,12	1,36	11,22	0,74	0,84	0,91
EO		45,49	4,94	4,71	44,85	3,64	9,67	1,30	0,74	0,83
LP		43,65	5,76	9,01	41,58	9,45	4,84	1,58	0,71	0,89
RA		46,16	5,84	7,74	40,26	10,05	5,97	1,52	0,65	0,80
RF		46,78	6,16	10,36	36,69	3,94	4,51	1,58	0,59	0,78
EB	131	42,83	4,65	3,28	49,25	0,00	13,08	1,30	0,86	0,93
EO		43,71	5,06	4,30	46,94	6,33	10,17	1,39	0,81	0,89
LP		43,89	5,59	6,59	43,94	2,99	6,66	1,53	0,75	0,88
RA		44,74	5,04	5,36	44,85	2,31	8,34	1,35	0,75	0,85
RF		46,83	5,79	9,01	38,37	5,25	5,20	1,48	0,61	0,78
<b>AH</b>										
EB	0	52,45	5,82	4,62	37,11	0,15	11,35	1,33	0,53	0,61
EO		53,02	6,37	5,31	35,30	0,16	9,99	1,44	0,50	0,59
LP		50,65	6,60	6,72	36,03	0,15	7,54	1,56	0,53	0,65
RA		58,14	7,31	5,13	29,42	0,21	11,33	1,51	0,38	0,46
RF		48,92	7,08	3,48	40,53	0,17	14,07	1,74	0,62	0,68
EB	131	50,62	5,55	4,20	39,63	0,46	12,04	1,31	0,59	0,66
EO		50,75	5,49	5,07	38,70	0,60	10,01	1,30	0,57	0,66
LP		48,49	5,74	7,75	38,02	0,47	6,26	1,42	0,59	0,73
RA		52,75	6,33	6,00	34,93	0,00	8,79	1,44	0,50	0,59
RF		52,78	6,47	6,48	34,27	0,27	8,15	1,47	0,49	0,59

C, H, N, O: análise elementar; Cz: teor de cinzas; H/C e O/C: razões atômicas; (O+N)/C: índice de polaridade; AH: ácidos húmicos; AF: ácidos fúlvicos; FI: fração insolúvel; IH: índices de humificação; PH: percentual de humificação; EB: esterco bovino; EO: esterco de ovino; LP: lodo de parboilização do arroz; RA: resíduo alimentar; RF: resíduo da industrialização de frutas.

A análise elementar (C, H, N, O) das SH é frequentemente utilizada para estabelecer suas propriedades químicas (DICK *et al.*, 1997). Os AF pouco variaram em seus conteúdos de C ao longo do período,

permanecendo quase que inalterados ao final da vermicompostagem (Tabela 3). Esse fato também ocorreu nos teores de H, embora apresentando leve tendência a redução aos 131 dias. Nos teores de N ocorreu



**Figura 2** - Distribuição das frações da matéria orgânica como percentual do carbono total durante o período da vermicompostagem com diferentes substratos: esterco ovino (A); esterco ovino (B); lodo parboilização de arroz (C); resíduos de alimentos (D); resíduos de frutas (E).

uma nítida diminuição dos valores, enquanto no conteúdo de O ocorreu uma elevação.

Na razão C/N ocorreram aumentos em todos os vermicompostos (Tabela 3): os de resíduos de origem animal (esterco – EB e EO) apresentaram os maiores valores; os de origem vegetal (RA e RF) foram os que atingiram os menores valores; o vermicomposto de lodo (LP) situou-se na faixa intermediária dos valores. Na razão atômica H/C não houve um comportamento padrão para todos os vermicompostos, enquanto na razão O/C ocorreu um pequeno aumento, o mesmo ocorrendo com o índice de polaridade.

Os teores de C dos AH tenderam a uma diminuição, exceto no vermicomposto RF, que apresentou uma elevação ao final da vermicompostagem, com os teores de H; já nos teores de N ocorre uma redução nos valores dos vermicompostos EB e EO, e nos demais vermicompostos ocorre um aumento; já nos teores de O somente o vermicomposto RF apresentou uma redução (Tabela 3). A razão C/N dos AH do vermicompostos EB e EO aumentou com o tempo durante o processo; notou-se também uma leve redução da razão H/C e aumento da razão O/C e do índice de polaridade.

De acordo com Stevenson (1994), a relação molar atômica H/C é um indicativo do grau de insaturação, sendo uma medida indireta das características estruturais de AH e AF. Quanto menor o valor da relação H/C, mais acentuado é o caráter aromático do C, possibilidade de maiores quantidades de ligações duplas e menores quantidades de radicais terminais  $\text{CH}_3$ . A pouca variação dessa razão nos AH e AF ficou evidenciada em todos os tratamentos, fato esse também encontrado em trabalhos realizados por Huang *et al.* (2006), em frações de AF, e por Baddi *et al.* (2004), para a fração A.

Outro fato que se pode ressaltar são os maiores valores da razão atômica O/C presente na fração de AF, isto se deve ao fato de que os AF possuem maiores quantidades de grupos funcionais, principalmente o COOH, resultando em razões O/C mais elevadas do que as encontradas na fração dos AH. O índice de polaridade (O+N)/C tem como uma das finalidades indicar o quanto da fração (AH ou AF) é passível de solvatação, ou seja, a capacidade de ser hidratada ou interagir com moléculas de água (TORRENTS; JAYASUNDERA; SCHMIDT, 1997). Tal índice também se encontra em valores mais elevados nas frações AF, fatos que acabam corroborando com a teoria de que os AF possuem maior reatividade química e biológica (SENESI; MIANO; BRUNETI, 1996).

Os espectros de infravermelho (FTIR) de AF e AH apresentaram padrão semelhante em ambas as frações (Figura 3), sendo as principais bandas de absorção e suas respectivas atribuições identificadas:  $3.410\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O-H em ponte);  $2.920$  e  $2.850\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  alifáticos);  $1.700/20\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O de COOH e ésteres);  $1.630/50\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=O de COO- e quinonas, estiramento C=C de aromático);  $1.540 - 1.506\text{ cm}^{-1}$

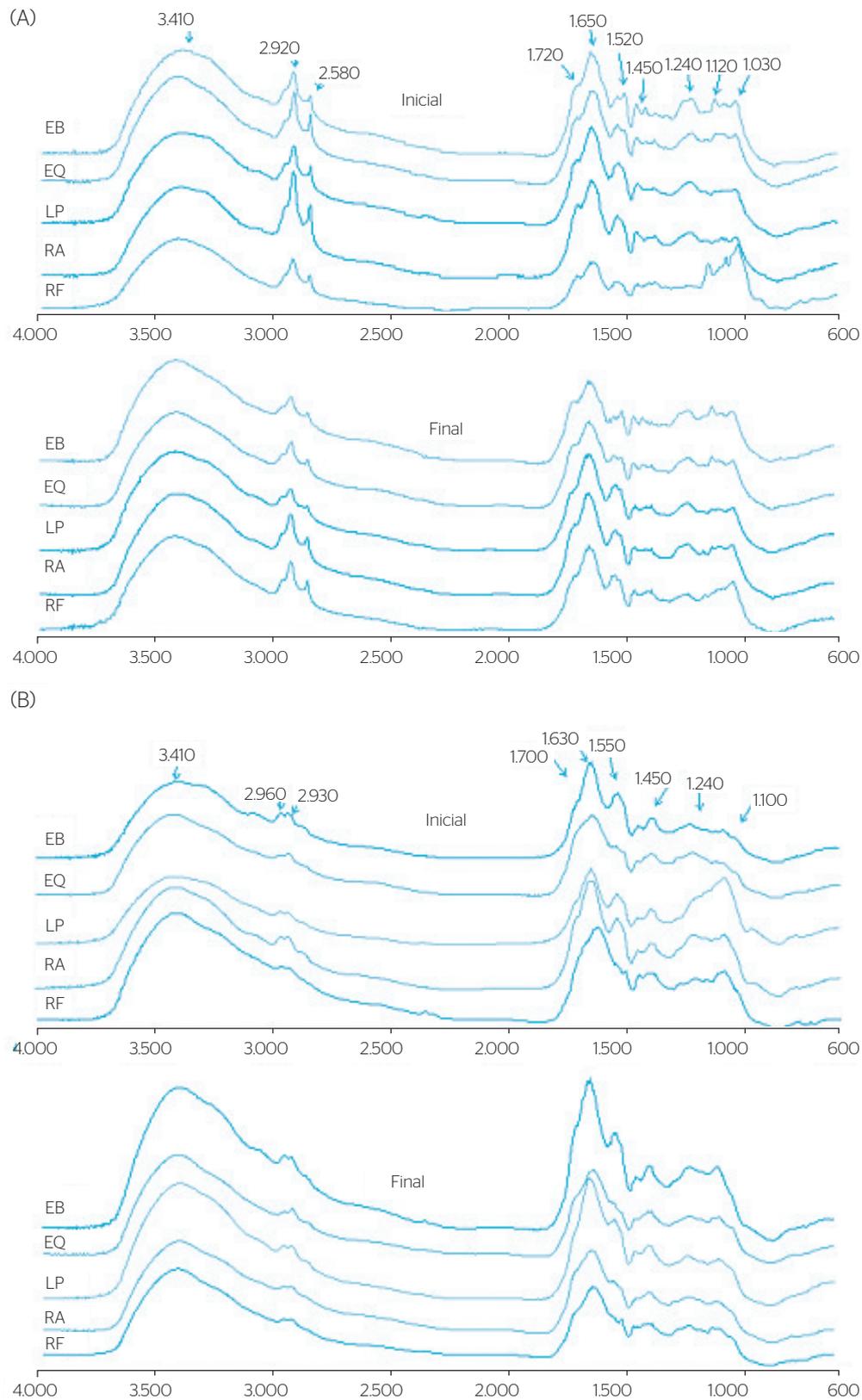
(deformação de N-H e estiramento C=N de amida II);  $1.450\text{ cm}^{-1}$  (deformação OH e estiramento C-O do fenol OH, deformação de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , COO- em estiramento antissimétrico);  $1.240\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O de carboxilas e deformação de OH de COOH);  $1.100/20\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O de polissacarídeos) e  $1.030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de Si-O de inorgânicos). Nas amostras de AF as bandas de absorção de C=O e de C=C foram proporcionalmente mais intensas do que nos respectivos AH.

Em geral, os espectros de AH de vermicompostagem, com o passar do tempo, tendem a ficar semelhantes aos espectros de SH do solo (SENESI; MIANO; BRUNETI, 1996), essa característica é desejável, tendo em vista que os compostos, quando dispostos ao solo, causam uma menor perturbação na matéria orgânica e podem auxiliar em fatores físicos como agregação, retenção de água, densidade, etc. Os espectros de infravermelho obtidos possuem como diferenças dos espectros pedogênicos a presença de forte absorção ao redor da banda de  $1.650\text{ cm}^{-1}$ , moderada absorção em  $1.540\text{ cm}^{-1}$ , fraca absorção ao redor de  $1.050\text{ cm}^{-1}$  e uma pronunciada absorção ao redor de  $2.900\text{ cm}^{-1}$ . Espectros similares também foram obtidos para AH de composto de lodo de esgoto (GERASIMOWICZ & BYLER, 1985). Essas características são comuns nos AH devido a sua recente formação e aos traços originários na matéria orgânica constituinte (SENESI; MIANO; BRUNETI, 1996).

## CONCLUSÕES

Com a evolução do processo de vermicompostagem de resíduos agroindustriais ocorreu uma redução nos teores de COT e na proporção de AF, com aumento na proporção de AH. Os vermicompostos estudados diferiram quanto à proporção final de SH formadas decrescendo na sequência: EB>RF>EO>RA>LP. Isto demonstra uma estabilização dos compostos orgânicos através da vermicompostagem, e consequentemente, podem ser utilizados com uma maior segurança na agricultura. Além disso, o grau de maturidade estimado pelos índices IH e PH, foi superior nos vermicompostos de resíduos de origem vegetal RA e RF, sendo estes os mais adequados para se utilizar em locais mais frágeis, e com um grau de intemperismo mais elevado, como, por exemplo, em áreas degradadas.

No geral, os AH comparados com os AF possuem maiores teores de C e menores razões H/C, O/C e índices de polaridade. Já os espectros de infravermelho dos AF evidenciaram maiores características alifáticas em relação aos AH, e entre os tratamentos, ambas as frações praticamente não variaram. Assim, a fração AH corrobora para o entendimento de que essa fração tem maior estabilidade e uma menor reatividade com relação aos agrupamentos químicos, não diferenciando entre os diferentes tipos de resíduos químicos.



EB: estercos bovino; EQ: estercos ovino; LP: lodo de parboilização do arroz; RA: resíduo alimentar; RF: resíduo da industrialização de frutas.

**Figura 3** – Espectroscopia de infravermelho transformada de Fourier ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos ácidos húmicos (A) e ácidos fúlvicos (B) no início da vermicompostagem (0 dia – inicial) e ao término (131 dias – final), dos vermicompostos dos diferentes substratos: estercos bovino; estercos ovino; lodo de parboilização do arroz; resíduo alimentar; resíduo da industrialização de frutas.

## REFERÊNCIAS

- ANTUNES, R.M. (2005) Substâncias húmicas originadas de resíduos sólidos agroindustriais compostados. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- ANTUNES, R.M. (2009) Humificação de resíduos orgânicos durante a vermicompostagem e seu efeito nos atributos químicos do solo e no crescimento inicial de acácia negra (*Acacia nearnsii*). Tese (Tese de Doutorado) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- BADDI, G.A.; HAFIDI, M.; CEGARRA, J.; ALBURQUERQUE, J.A.; GONZALVEZ, J.; GILARD, V.; REVEL, J.C. (2004) Characterization of fulvic acids by elemental and spectroscopic (FTIR and <sup>13</sup>C-NMR) analyses during composting of olive mill wastes plus straw. *Bioresource Technology*, n. 93, p. 285-290.
- BUSATO, J.G.; LIMA, LÍVIA S.; AGUIAR, N.O.; CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L. (2012) Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicompost enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria. *Bioresource Technology*, v. 110, p. 390-395.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. (2001) Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 36, n. 12, p. 1529-1538.
- CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y.; CHEN, Y. (1996) Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality*, v. 25, p. 776-785.
- DICK, D.P.; DICK, Y.P.; SILVA, L.F.; ESSIG, C.; ZORTEA, R.B. (1997) Caracterização de produtos de decomposição de lodos orgânicos em diferentes tempos e meio de digestão. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n. 21, p. 1-8.
- GARCÍA, A.C.; SANTOS, L.A.; IZQUIERDO, F.G.; SPERANDIO, M.V.L.; CASTRO, R.N.; BERBARA, R.L.L. (2012) Vermicompost humic acids as an ecological pathway to protect rice plant against oxidative stress. *Ecological Engineering*, v. 47, p. 203-208.
- GERASIMOWICZ, W.V. & BYLER, D.M. (1985) Carbon-13 CPMAS MNR e FTIR spectroscopic studies of humic acids. *Soil Science*, v. 139, p. 270-278.
- HUANG, G.F.; WU, Q.T.; WONG, J.W.C.; NAGAR, B.B. (2006) Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1834-1842.
- HUBER, A.C.K. & MORSELLI, T.B.G.A. (2011) Estudo da mesofauna (ácaros e colêmbolos) no processo da vermicompostagem. *Revista da FZVA*, v. 18, n. 2, p. 12-20.
- JOURAIPHY, A.; AMIR, S.; EL GHAROUS, M.; REVEL, J.C.; HAFIDI, M. (2005) Chemical and spectroscopic analysis of matter transformations during composting of sewage Green plant waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 56, p. 101-108.
- MORSELLI, T.B.G.A. (2009) *Minhocultura*. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária PREC-UFPel. 116p.
- NGO, P.T.; RUMPEL, C.; DOAN, T.T.; JOU, P. (2012) The effect of earthworms on carbon storage and soil organic matter composition in tropical soil amended with compost and vermicompost. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 50, p. 214-220.
- PLAZA, C.; NOGALES, R.; SENESI, N.; BENITEZ, E.; POLO, A. (2008) organic matter humification by vermicomposting of cattle manure alone and mixed with two-phase olive pomace. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5085-5089.
- SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (2008) Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese. 636p.
- SELLAMI, F.; HACHICHA, S.; CHTOUROU, M.; MEDHIOUB, K.; AMMAR, E. (2008) maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6900-6907.
- SENESE, N.; MIANO, T.M.; BRUNETI, G. (1996) Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. Humic substances in terrestrial ecosystems. Elsevier: Amsterdam. p. 531-595.
- SMIDT, E.; ECKHARDT, K.U.; LECHNER, P.; SCHULTEN, H.R.; LEINWEBER, P. (2005) Characterization of different decomposition stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Biodegradation*, v. 16, p. 67-79.
- STEVENSON, F.J. (1994) Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. 2<sup>nd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons. 496p.
- TEDESCO, J.M.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. (1995) Análise de solo, planta e outros materiais. 2<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: UFRGS.
- TEDESCO, M.J.; LAUSCHNER, M.H.; GIANELLO, C.; BORTOLON, L.; KRAY, C.H. (2011) Land disposal potential of tobacco processing residues. *Ciência Rural*, v. 41, p. 236-242.
- TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W.J. (1997) Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v. 45, p. 3320-3325.