

Método de avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de emissões potenciais de CO₂ e de NH₃



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agrobiologia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

DOCUMENTOS 316

Método de avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de emissões potenciais de CO₂ e de NH₃

Marco Antônio de Almeida Leal

Embrapa Agrobiologia
Rio de Janeiro, RJ
2020

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Agrobiologia
Rodovia BR 465, km 7
CEP 23891-000, Seropédica, RJ
Caixa Postal 74.505
Fone: (21) 3441-1500
Fax: (21) 2682-1230
www.embrapa.br/agrobiologia
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agrobiologia

Presidente
Bruno José Rodrigues Alves

Secretária-Executiva
Carmelita do Espírito Santo

Membros
*Ednaldo Silva de Araújo, Janaina Ribeiro Costa
Rouws, Luc Felicianus Marie Rouws, Luis
Cláudio Marques de Oliveira, Luiz Fernando
Duarte de Moraes, Marcia Reed Rodrigues
Coelho, Maria Elizabeth Fernandes Correia,
Nátia Élen Auras*

Supervisão editorial
Maria Elizabeth Fernandes Correia

Normalização bibliográfica
Carmelita do Espírito Santo CRB 7/5043

Tratamento das ilustrações
Maria Christine Saraiva Barbosa

Projeto gráfico da coleção
Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica
Maria Christine Saraiva Barbosa

Foto da capa
Marco Antônio de Almeida Leal

1ª edição
2020: Edição eletrônica

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Embrapa Agrobiologia

L435m LEAL, Marco Antônio de Almeida.

Método de avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de
emissões potenciais de CO₂ e de NH₃. / Marco Antônio de Almeida Leal.
Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2020.

46 p.: (Embrapa Agrobiologia. Documentos, 316).

ISSN: 1517-8498.

1. Matéria orgânica. 2. Estabilidade. 3. Respirometria. 4. Incubação.

I. Título. II. Embrapa Agrobiologia. III. Série.

631.81 - CDD 23. ed.

Carmelita do Espírito Santo CRB 7/5043

© Embrapa 2020

Autores

Marco Antônio de Almeida Leal

Pesquisador da Embrapa Agrobiologia, BR 465, Km 07,
CEP 23891-000, Seropédica-RJ, marco.leal@embrapa.br.

Apresentação

Os resíduos agrícolas e agroindustriais representam uma importante fonte de nutrientes e matéria orgânica que nem sempre são devidamente utilizados. As diferentes tecnologias de compostagem representam uma alternativa ambientalmente adequada para a transformação desses resíduos em insumos para a agricultura, em particular a de base ecológica.

Dúvidas acerca do momento certo em que o composto está pronto para uso podem resultar na utilização de compostos ainda não estabilizados com prejuízos para as culturas e o solo. Dessa forma, parte do aprimoramento das tecnologias de compostagem envolve o desenvolvimento de métodos de avaliação da qualidade e estabilidade dos produtos da compostagem.

A publicação da Série Documento “Método de avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de emissões potenciais de CO₂ e de NH₃” traz indicadores para avaliação da estabilidade de compostos, com a fundamentação científica dos procedimentos e orientações para a interpretação dos resultados.

Boa leitura!

Maria Elizabeth Fernandes Correia
Chefe Geral da Embrapa Agrobiologia

Sumário

Introdução	11
Fundamentos considerados na concepção da metodologia	11
1.1) Avaliação da estabilidade de materiais orgânicos	12
1.2) Quantificação das emissões de CO ₂ e de NH ₃	13
1.3) Emissões atuais x emissões potenciais.....	14
1.4) Soluções de captura	15
1.5) Incubação de materiais orgânicos a serem testados.....	15
1.6) Incubações para coletas conjuntas de CO ₂ e de NH ₃	17
1.7) Vantagens da metodologia de emissões potenciais de CO ₂ e de NH ₃ ..	18
1.8) Desvantagens da metodologia proposta.....	18
Descrição da metodologia de emissões potenciais de CO ₂ e de NH ₃	19
2.1) Material necessário	19
2.2) Preparo das amostras.....	20
2.3) Procedimento	23
2.4) Cálculos	26

Interpretação dos resultados	27
3.1) Emissões de CO ₂	27
3.2) Emissões de NH ₃	31
3.3) Eventuais problemas.....	32
Considerações finais	37
Agradecimentos.....	37
Referências bibliográficas	38
Bibliografia recomendada	39
Anexos	41
Anexo 1 – Preparação das soluções	41
Anexo 2 – Padronização das soluções	44
Anexo 3 – Sugestão para montar uma câmara de incubação	46

Introdução

Insumos agropecuários, como fertilizantes orgânicos e substratos, podem ser produzidos por meio do aproveitamento de resíduos e subprodutos de composição orgânica gerados no ambiente urbano, pela agropecuária e pela indústria. Mas, materiais orgânicos, quando pouco estabilizados, podem apresentar diversos problemas durante o seu transporte e armazenamento, tais como: temperaturas elevadas devido ao seu auto aquecimento, alterações das suas características originais e emissão de gases e odores desagradáveis. E quando aplicados ao solo, os materiais orgânicos instáveis podem causar anaerobiose, formação de substâncias tóxicas e imobilização de nutrientes. Conhecer o nível de estabilidade dos materiais orgânicos é fundamental para a sua correta utilização e para o desenvolvimento e aplicação das técnicas de processamento de resíduos orgânicos, como a compostagem e a vermicompostagem.

Esta publicação foi elaborada com o objetivo de descrever detalhadamente uma metodologia simples e precisa para avaliar a estabilidade de materiais de composição orgânica que já vem sendo utilizada com sucesso há vários anos. A primeira descrição desta metodologia foi realizada por Oliveira et al. (2014). Desde então, foram realizadas centenas de análises, que avaliaram dezenas de diferentes materiais. Porém, visando uma melhor compreensão da metodologia, identificou-se a necessidade de elaborar uma publicação contendo a descrição das bases científicas que fundamentam os procedimentos adotados e também orientações sobre como realizar a interpretação dos resultados e sobre como identificar e solucionar eventuais problemas.

Fundamentos considerados na concepção da metodologia

A estabilidade de um material orgânico pode ser definida como a capacidade de resistir aos processos de decomposição. Um material orgânico é considerado estável se ele for constituído por reduzida proporção de substâncias biodegradáveis que possam sustentar elevada atividade microbiana (GÓMEZ et al., 2006).

1.1) Avaliação da estabilidade de materiais orgânicos

Diferentes métodos têm sido propostos para avaliar o nível de estabilidade dos materiais orgânicos, e podem ser baseados em características físicas, químicas ou biológicas. Métodos baseados em respirometria medem o consumo de O₂ ou a emissão de CO₂ proporcionados pela atividade dos microrganismos decompositores, pois são processos que estão diretamente relacionados com os efeitos prejudiciais causados pela instabilidade de materiais orgânicos, como o aquecimento e a criação de ambientes anaeróbicos. O consumo de O₂ é um indicador mais preciso, pois nem todo processo de decomposição de substâncias orgânicas resulta na emissão de CO₂. Porém, os métodos disponíveis para avaliar o consumo de O₂ são caros, complexos e pouco sensíveis, e é por isso que as emissões de CO₂ são mais utilizadas para avaliar a estabilidade de materiais orgânicos.

A emissão de NH₃ também pode ser utilizada como indicativo do nível de estabilidade de materiais orgânicos, pois está relacionada à emissão de odores desagradáveis, à atração de moscas e outros insetos, aos processos de perda de N e à poluição ambiental. O gás NH₃ é resultado da decomposição de proteínas e aminoácidos, transformando o N que se encontra predominantemente como aminas (R-NH₂) para a forma amoniacal (NH₃ ou NH₄⁺) e promovendo a elevação do pH, conforme as reações abaixo:



Esta transformação ocorre com maior intensidade no início do processo de decomposição dos materiais orgânicos, gerando elevados conteúdos e emissões de NH₃ em materiais ricos em N e com pH alcalino. Mas, à medida que o processo de estabilização avança e o conteúdo de proteínas e aminoácidos se esgota, a produção de NH₃ se reduz significativamente. Além disso, começa a se intensificar o processo de nitrificação, que é a transformações do amônio (NH₄⁺) em nitrato (NO₃⁻), acarretando redução do pH, conforme a reação abaixo:



Por isso, o normal é que o conteúdo e as emissões de NH₃ aumentem no início do processo de estabilização, mas se reduzam drasticamente no final

deste processo, sendo nulas em materiais com pH ácido. Porém, como a nitrificação ocorre predominantemente em temperaturas mesófilas, materiais mantidos em temperaturas elevadas, como geralmente ocorre em leiras de compostagem, podem apresentar elevadas emissões de NH₃ por longo período, enquanto a temperatura da leira não cair para valores abaixo de 35°C (CÁCERES et al., 2018). Além disso, materiais orgânicos estabilizados geralmente contêm pequena proporção do seu N na forma amoniacal devido à decomposição de proteínas presentes na biomassa microbiana, e por isso podem apresentar pequenas emissões de NH₃, desde que seu pH seja alcalino.

1.2) Quantificação das emissões de CO₂ e de NH₃

A avaliação das emissões de CO₂ e de NH₃ dos materiais orgânicos pode ser realizada por meio de diferentes métodos, que apresentam diferentes níveis de precisão, custo e complexidade. Existem aqueles que utilizam equipamentos que medem as concentrações de CO₂ ou de NH₃ na atmosfera de um ambiente ou recipiente. Sua principal vantagem é a resposta imediata, porém os equipamentos de precisão são de custo muito elevado. Além disso, as respostas obtidas são valores observados em um determinado momento e em uma determinada condição, e por isso podem não ser as respostas mais adequadas, conforme está explicado na seção 1.3.

Entre os métodos mais utilizados estão aqueles baseados na realização de incubações onde o CO₂ e a NH₃ produzidos são capturados em soluções de NaOH e em soluções ácidas, respectivamente, sendo posteriormente quantificados por titulação. Esses métodos são mais acessíveis, pois podem ser realizados utilizando-se reagentes e equipamentos básicos de laboratório. Suas respostas não são imediatas, pois é necessário algum tempo para que ocorra a captura dos gases, mas isso torna suas respostas mais precisas e estáveis em relação ao tempo, conforme explicado na seção 1.3.

O teste Solvita[®], que é um método muito utilizado em vários países para a avaliação da estabilidade, também utiliza as emissões de CO₂ e de NH₃ como indicadores de estabilidade. Neste teste, uma amostra do material orgânico avaliado é acondicionada em um recipiente junto com duas etiquetas contendo soluções indicadoras cuja cor se modifica em função da intensidade das emissões de CO₂ ou de NH₃.

1.3) Emissões atuais x emissões potenciais

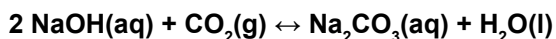
As emissões de CO_2 diminuem quando ocorre alguma condição que limita a atividade dos microrganismos decompositores, mesmo em materiais constituídos por elevada proporção de substâncias biodegradáveis que possam sustentar elevada atividade microbiana. O máximo de emissão que um determinado material orgânico pode apresentar ocorre somente em condições ótimas de aeração, umidade e temperatura, conforme descrito com mais detalhes na seção 1.5. Quando se mede a emissão de CO_2 de algum material orgânico que pode não estar submetido a estas condições ótimas, considera-se que foi quantificada a sua **emissão atual** de CO_2 .

Porém, materiais que estão momentaneamente estabilizados por apresentar alguma limitação à atividade dos microrganismos decompositores podem se tornar muito instáveis se forem submetidos a condições mais favoráveis durante o seu transporte, armazenamento e utilização. Por exemplo: as tortas e farelos resultantes do processamento vegetal, como a torta de mamona, são comercializados provisoriamente estabilizados devido à sua baixa umidade, mas tornam-se muito instáveis quando umedecidos. Portanto, quando se quer estimar o risco que determinado material orgânico tem de causar aquecimento, consumo de O_2 ou emissão de odores desagradáveis, o ideal é quantificar a sua **emissão potencial** de CO_2 , ou seja, o quanto deste gás o material poderia emitir caso estivesse submetido às condições de umidade e de temperatura que são as mais adequadas para a atividade dos microrganismos decompositores.

Portanto, uma forma prática e precisa para determinar a estabilidade de materiais orgânicos é realizar incubações com duração de alguns dias, mantendo-se condições ótimas para a atividade dos microrganismos decompositores e utilizando-se soluções de captura para quantificar as emissões CO_2 e de NH_3 . O método descrito nesta publicação adota estes procedimentos.

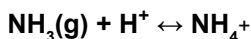
1.4) Soluções de captura

Para realizar a captura de CO₂, geralmente se utiliza soluções concentradas de NaOH, pois em meio alcalino o CO₂ reage com o Na da solução, conforme a reação abaixo:



Esta reação também consome íons OH⁻, reduzindo o pH da solução. O CO₂ capturado é quantificado titulando-se a solução com HCl, utilizando-se a fenolftaleína para indicar o ponto de viragem. O volume desta titulação é diminuído do volume obtido da titulação de soluções de NaOH denominadas de “brancos”, contendo a mesma concentração e o mesmo volume das soluções utilizadas junto com as amostras, mas que foram incubadas em recipientes sem amostras, contendo apenas ar.

Para realizar a captura de NH₃ se utilizam soluções ácidas muito diluídas, com pH próximo de 5,5. O gás NH₃ em contato com a solução ácida, ou seja, com excesso de H⁺, se transforma no íon NH₄⁺, em uma reação que consome os íons H⁺, aumentando o pH da solução, conforme a reação abaixo:



O método aqui descrito utiliza solução de ácido bórico 1,0% contendo indicadores vermelho de metila e verde de bomocresol. É a mesma solução utilizada para determinação de N pelo método Kjeldahl, que é um procedimento muito comum em laboratórios de química agrícola, ambiental e de alimentos. O protocolo para o preparo desta solução está apresentado no Anexo 1.

1.5) Incubação de materiais orgânicos a serem testados

As incubações dos materiais orgânicos são realizadas em recipientes vedados contendo uma amostra representativa do material orgânico avaliado, que é submetida a condições de umidade, aeração e temperatura que otimizem a atividade dos microrganismos decompositores aeróbicos.

A umidade da amostra deve ser elevada o suficiente para disponibilizar toda água necessária aos microrganismos decompositores, mas não pode ser excessiva, pois neste caso poderá reduzir a difusão e a disponibilidade de

oxigênio. Para determinar a faixa ideal de umidade utiliza-se como indicador a Máxima Capacidade de Retenção de Água (MCRA) do material, pois apresenta maior relação com a atividade dos microrganismos do que o indicador Umidade Absoluta. Portanto, recomenda-se que as amostras sejam umedecidas com valores entre 70 a 85% da MCRA (GÓMEZ et al., 2006). A MCRA é equivalente à Capacidade de Campo (CC), que é um indicador utilizado somente para solos, e sua determinação é realizada da mesma forma que a CC. A seção 2.3, item 3, apresenta uma metodologia expedita para a determinação da MCRA.

Amostras que estavam provisoriamente estabilizadas, sendo mantidas congeladas ou secas, devem ser submetidas a uma pré-incubação com duração próxima de 24 horas para que a atividade e a população dos microrganismos decompositores alcancem valores semelhantes aos observados quando a amostra estava fresca, conforme recomendado por GÓMEZ et al. (2006). Recomenda-se que esta pré-incubação seja realizada em ambiente com sua temperatura mantida entre 25 e 30°C.

A temperatura das amostras tem grande influência na atividade dos microrganismos decompositores, e por isso deve ser mantida constante durante toda a incubação. Gómez et al. (2006) relatam que apesar de não haver um consenso sobre os valores ótimos de temperatura para as incubações, a maioria dos experimentos sobre respirometria utilizam valores entre 30 e 37°C. O método de incubação descrito pelo United States Department of Agriculture and Composting Council Research and Education Foundation (TMECC, 2002) é realizado a 34°C, enquanto na Europa geralmente são realizados a 30°C. No método aqui descrito, adota-se a temperatura de 30°C para as incubações, pois esta é uma temperatura fácil de manter nas câmaras de incubação e que está de acordo com critérios internacionalmente aceitos.

O tempo de incubação adotado na metodologia descrita nesta publicação é de 72 horas, pois com base em nossa experiência consideramos este um período longo o suficiente para proporcionar avaliações representativas. Além disso, realizar as incubações em 72 horas torna possível que a pesagem, o umedecimento, a pré-incubação e a incubação sejam realizadas em cinco dias. Isso facilita muito a logística das análises, pois permite a sua realização dentro de uma mesma semana.

Recomenda-se adotar o seguinte cronograma padrão: descongelar as amostras no início da manhã de segunda-feira para poder pesá-las, umedecê-las e iniciar a pré-incubação até o final da mesma manhã. No mesmo dia, inicia-se o aquecimento da câmara de incubação. Na manhã seguinte (terça-feira), após aproximadamente 24 horas de pré-incubação, inicia-se a incubação, adicionando os recipientes com as soluções de captura nos potes de incubação. A incubação é realizada durante 72 horas, até a manhã da sexta-feira, quando os recipientes com as soluções de captura são retirados dos potes de incubação, conforme está detalhadamente descrito na seção 2.3.

1.6) Incubações para coletas conjuntas de CO₂ e de NH₃

A literatura científica é rica em relatos sobre experimentos de incubação que foram realizados em recipientes contendo apenas soluções para captura de CO₂ ou contendo apenas soluções para captura de NH₃, pois na maioria destes casos o objetivo era avaliar somente as emissões de CO₂ ou somente as emissões de NH₃ (HERNANDES e CAZETTA, 2001; SEVERINO et al., 2004; GÓMEZ et al., 2005). Mas o teste Solvita[®], utilizado mundialmente para avaliar a estabilidade de materiais de composição orgânica, se baseia na captura das emissões de CO₂ e de NH₃ que são realizadas por etiquetas mantidas em um único pote de incubação.

O método descrito nesta publicação adota a incubação conjunta destes dois parâmetros, ou seja, com as soluções de captura de CO₂ (NaOH) e de NH₃ (ac. bórico) mantidas em um mesmo pote de incubação. Pois análises de emissão de NH₃ realizadas sem a presença de NaOH no pote de incubação podem gerar resultados subestimados devido ao efeito de acidificação da amostra promovido pelo acúmulo de CO₂ no recipiente de incubação, conforme descrito por Oliveira et al. (2014). A presença de NaOH nas incubações reduz ou evita o acúmulo de CO₂ e a conseqüente redução do pH das amostras, o que torna os resultados de emissão de NH₃ mais próximos aos que seriam encontrados em ambiente aberto. Além de mais precisa, a avaliação conjunta diminui o custo da análise, pois reduz pela metade o número de potes necessários para incubação.

1.7) Vantagens da metodologia de emissões potenciais de CO₂ e de NH₃

- As respostas são representativas e consistentes, pois não variam em função de características momentâneas do material avaliado, como aeração, umidade e temperatura;
- É um método muito preciso, sendo que sua precisão é próxima de 0,01 e 0,001 mg g⁻¹ MS dia⁻¹ para CO₂ e para NH₃ respectivamente, quando se utiliza bureta com precisão de 0,01 mL e quando o ac. clorídrico e o ac. sulfúrico utilizados nas titulações apresentarem concentração próxima de 1,0 e 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente;
- Apresenta grande capacidade para identificar emissões realizadas mesmo em níveis muito reduzidos, pois as emissões observadas são resultado do valor acumulado ao longo de 72 horas de incubação;
- É possível realizar esta análise também em materiais líquidos, como chorumes, biofertilizantes, efluente de biodigestores etc;
- É uma análise de fácil realização, pois utiliza equipamentos de uso comum em laboratórios e reagentes de baixo custo. E não demanda uma capacitação específica, pois utiliza procedimentos padrões para a maioria dos laboratórios. As análises podem ser facilmente realizadas em grande número, sendo viável realizar análises conjuntas de dezenas ou de até centenas de amostras;
- Produção de resíduos de baixa toxicidade, com baixo custo de descarte.

1.8) Desvantagens da metodologia proposta

- O tempo mínimo para a realização da análise e obtenção dos resultados é de 72 horas;
- É necessário dispor de uma câmara de incubação para manter a temperatura constante durante a incubação. O Anexo 3 apresenta sugestões para se montar uma câmara de incubação de baixo custo.

Descrição da metodologia de emissões potenciais de CO₂ e de NH₃

2.1) Material necessário

- Potes para servirem de recipiente de incubação – 1 pote para cada amostra + 3 potes para os “brancos”. **Obs:** O volume e o tipo do pote utilizado devem ser determinados de modo a não causar limitação na oferta de O₂, conforme está explicado na seção 3.3.2. Podem ser utilizados potes transparentes de plástico ou de vidro com tampa rosqueável. Ou então potes plásticos com tampa de pressão, mas neste caso, recomenda-se vedar a tampa com filme plástico (ex. Rolopack®). No caso de realizar análises simultâneas de um grande número de amostras, sugere-se utilizar potes plásticos de 1,0 litro com tampa de pressão, conforme apresentado na Figura 1, pois além do baixo custo, estes potes ocupam menos espaço na câmara de incubação;
- Recipientes de plástico com capacidade mínima de 70 mL para as soluções de captura – 2 recipientes por amostra + 3 recipientes para os “brancos”. **Obs:** Recomenda-se utilizar recipientes transparentes com tampa rosqueável, como os coletores universais utilizados para análises de urina (Figura 1);

Foto: Marco Leal



Figura 1. Pote plástico com capacidade de 1,0 litro utilizado nas incubações, contendo a amostra e os recipientes com as soluções de captura.

- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) com aproximadamente 1,0 mol.L⁻¹;
- Solução de ácido bórico 1,0% (m/v) contendo indicadores vermelho de metila e verde de bomocresol (pH ~ 5,6). É comum que a cor desta solução se modifique alguns dias após a sua confecção, por isso, recomenda-se que o preparo desta solução seja realizado, no máximo, uma semana antes da sua utilização. As demais soluções utilizadas nesta análise podem ser armazenadas por mais tempo;
- Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com aproximadamente 0,05 mol.L⁻¹. A concentração molar exata deste ácido tem que ser determinada conforme procedimento descrito no Anexo 2;
- Solução de cloreto de bário (BaCl₂) 10% (m/v);
- Solução de ácido clorídrico (HCl) com aproximadamente 1,0 mol.L⁻¹. A concentração molar exata deste ácido tem que ser determinada conforme procedimento descrito no Anexo 2;
- Solução de THAM – Tris Hidroxi Amino Metano (C₄H₁₁NO₃) 0,03 N;
- Fenolftaleína 1,0% (m/v);
- Agitador magnético + barra magnética;
- Bureta;
- Outros: Becker de 100 mL, conta-gotas, etc.

2.2) Preparo das amostras

2.2.1) Coleta

Normalmente se utiliza o equivalente a 10 gramas de massa seca para cada análise individual. Por isso, recomenda-se coletar pelo menos 50 gramas ou 100 mL para cada análise que será realizada.

As amostras devem ser representativas, e por isso, recomenda-se utilizar amostras compostas, ou seja, formadas por várias amostras simples que devem ser coletadas ao longo do perfil da pilha ou do recipiente onde o

material está disposto. Estas amostras simples devem ser colocadas em um balde, desmanchando-se qualquer aglomerado de material que possa estar presente e misturando-se muito bem todo o material antes de coletar os 50 gramas ou 100 mL de amostra composta. As amostras devem ser acondicionadas em sacos ou recipientes plásticos. A Norma Técnica NBR 10007 (ABNT, 2004) descreve detalhadamente os procedimentos necessários para a realização de amostragens de resíduos sólidos.

2.2.2) Armazenamento

O armazenamento das amostras deve ser realizado por até 72 horas mantendo-se sua temperatura em 4°C. Mas quando for necessário armazenar as amostras por mais tempo, recomenda-se congelar as amostras e armazená-las em temperatura abaixo de 0°C. Amostras congeladas podem ser armazenadas por meses ou até anos, porém o congelamento e posterior descongelamento das amostras promove alterações de algumas de suas propriedades, principalmente as biológicas. A realização da pré-incubação pode restaurar parcialmente suas características biológicas originais, conforme recomendado por GÓMEZ et al. (2006), mas recomenda-se que os processos de congelamento e descongelamento ocorram somente uma única vez.

2.2.3) Quantidade utilizada

Os detalhes da metodologia descritos nesta publicação, como o tipo e o volume do recipiente de incubação e as quantidades e concentrações das soluções de captura estão ajustados para uma quantidade de amostra próxima de 10 gramas de massa seca de material de composição majoritariamente orgânica.

Os resultados das emissões de NH₃ e CO₂ são apresentados com base na massa seca, e por isso é necessário conhecer a umidade exata da amostra para se calcular a quantidade exata de massa seca que foi utilizada em cada pote de incubação. É possível fazer as incubações utilizando apenas as estimativas dos valores de umidade, caso não se conheça os valores exatos, mas é necessário determinar posteriormente a umidade exata da amostra para se calcular o valor exato de massa seca que foi utilizado.

A quantidade de 10 gramas de massa seca pode ser modificada visando ajustar a quantidade de CO₂ emitida pela amostra à máxima capacidade que a solução de NaOH tem para realizar a sua captura, conforme descrito detalhadamente na seção 3.3.1. Este ajuste pode ser necessário no caso de materiais que apresentem elevada proporção de substâncias de rápida decomposição, como açúcares solúveis, amido e aminoácidos, pois sua intensa emissão de CO₂ pode ser capaz de saturar a solução de captura. Neste caso, recomenda-se reduzir a quantidade utilizada para menos de 10 gramas de massa seca. Por exemplo, para avaliar as emissões potenciais de CO₂ e de NH₃ em cevada procedente de cervejaria recomenda-se utilizar o equivalente a 5,0 gramas de massa seca.

Por outro lado, ao analisar materiais com reduzida proporção de substâncias orgânicas, como aqueles misturados com terra, pode ser necessário aumentar a quantidade utilizada para mais de 10 gramas de massa seca, visando garantir que a emissão de CO₂ ocorra acima do limite mínimo de sensibilidade do método. Porém, este aumento é necessário apenas quando o teor de substâncias orgânicas estiver abaixo de 20%, pois o método aqui descrito é muito sensível.

2.2.4) Umedecimento

Conforme foi explicado anteriormente, a atividade dos microrganismos está mais relacionada com a máxima capacidade de retenção de água da amostra (MCRA) do que com a sua umidade absoluta. Por isso, recomenda-se utilizar amostras com níveis de umidade entre 70 a 85% da MCRA. Amostras com umidade acima do limite máximo devem ter sua umidade reduzida, e isto pode ser feito espalhando-se as amostras dentro de um recipiente aberto e deixando-se secar por algumas horas em local arejado. Amostras com umidade abaixo do valor mínimo devem ser umedecidas.

Existem diferentes métodos para se determinar a MCRA, e na seção 2.3 é apresentado um deles. Não é necessário obter valores precisos, pois o mais importante é que a umidade seja suficiente para disponibilizar toda água necessária aos microrganismos decompositores, mas sem excessos que reduzam a difusão e a disponibilidade de oxigênio. Se não for possível determinar a MCRA, como no caso de se possuir reduzidas quantidades de

amostras, o umedecimento pode ser feito visualmente, adicionando-se água até a amostra ficar muito úmida, mas não ao ponto em que fique brilhosa, pois este é um indicativo de que ocorreu a sua saturação com água.

2.2.5) Análises de materiais em estado líquido

Para quantificar as emissões de CO₂ e de NH₃ em amostras líquidas, como no caso de chorumes, biofertilizantes e efluentes de biodigestores, utiliza-se o volume como base para a apresentação dos resultados, e por isso, a quantificação das amostras também deve ser realizada com base no volume.

Por exemplo, para quantificar a emissão de CO₂ e de NH₃ em amostras líquidas de biofertilizantes, geralmente são utilizadas amostras com 20 mL e os resultados são apresentados em mg de CO₂ e de NH₃ emitidos por litro por dia. A amostra pode ser colocada em um recipiente plástico igual aos utilizados para receber as soluções de captura. Para evitar que os recipientes de captura ou o recipiente contendo a amostra tombem durante o transporte do pote de incubação, recomenda-se utilizar um elástico para unir os três recipientes.

2.3) Procedimento

- 1) Identificar os potes;
- 2) Adicionar a amostra nos potes de plástico;
- 3) Umedecer as amostras até um valor entre 70 a 85% da sua máxima capacidade de retenção de água (MCRA). **Obs:** A MCRA pode ser determinada utilizando-se 100 gramas da amostra previamente seca. Esta quantidade deve ser colocada em um funil com papel filtro, encharcada e deixada drenar o excesso de água por uma hora, registrando-se o volume total de água utilizada para encharcar a amostra (VT) e o volume de água drenada (VD). A umidade na MCRA (em %) será VT menos VD;
- 4) Realizar a pré-incubação por aproximadamente 24 horas, mantendo-se o frasco tampado para evitar perda de umidade. Esta etapa pode ser realizada em temperatura ambiente, desde que mantida entre 25 e

30°C. **Obs:** Esta etapa é necessária quando se utilizam amostras que estavam secas ou congeladas, conforme apresentado na seção 2.2.2;.

- 5) Adicionar as soluções de captura em dois recipientes, os quais serão colocados dentro dos potes de incubação:
 - 5.1) Recipiente contendo 10 mL da solução de ácido bórico 1,0% (m/v).
Obs 1: Os potes destinados a receber o ac. bórico devem estar muito limpos, pois qualquer resíduo pode promover a mudança de cor da solução. Recomenda-se que os recipientes utilizados sejam destinados exclusivamente para esta finalidade. **Obs 2:** Não é necessário medir com muita precisão o volume de ac. bórico utilizado, pois eventuais variações não afetarão o resultado final da titulação. **Obs 3:** Para amostras com elevada emissão de NH_3 , revelada pelo intenso odor de amoníaco, recomenda-se utilizar 20 mL de ac. bórico;
 - 5.2) Recipiente contendo 30 mL de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. **Obs:** É necessário medir com muita precisão o volume de NaOH utilizado, principalmente nos recipientes contendo os “brancos”, pois qualquer variação no volume alterará proporcionalmente o resultado da titulação;
- 6) Preparar ao menos três potes de incubação contendo os “brancos”. Devem ser utilizados potes de incubação sem amostras, mas contendo recipientes com 30 mL de NaOH . Não é necessário utilizar “brancos” para o cálculo dos valores de emissões de NH_3 devido à presença de indicadores na solução de ac. bórico, conforme está explicado no item 10. **Obs:** O volume de NaOH utilizados nos “brancos” deve ser exatamente igual ao volume de NaOH utilizado nos demais potes de incubação;
- 7) Fechar a câmara de incubação. Se forem utilizados potes plásticos com tampas de pressão (Figura 1) recomenda-se vedá-los com filme plástico (ex. Rolopack®);
- 8) Manter por 72 horas a uma temperatura constante de 30°C em câmara de incubação;
- 9) Após este período, retirar cuidadosamente os recipientes com as soluções de captura de dentro do pote de incubação;

- 10) Titular a solução de ácido bórico contida nos recipientes utilizando solução de H₂SO₄ 0,05 mol.L⁻¹ com o apoio da barra magnética, observando o ponto de viragem do verde/azul para o lilás (Figura 2), anotando o volume utilizado de titulante. Esta titulação pode ser realizada no próprio recipiente contendo o ac. bórico. **Obs:** Utilizar como referência para o ponto de viragem um recipiente contendo solução de ácido bórico 1,0% (m/v) com sua cor original;
- 11) Nos recipientes contendo NaOH devem ser adicionados aproximadamente 2,0 mL de cloreto de bário 10% (m/v), para completar a captura do CO₂ e sua precipitação como carbonato. Este procedimento é muito importante caso as titulações destas soluções de captura não sejam realizadas imediatamente após a sua retirada dos potes de incubação;
- 12) Quando for realizar a titulação da solução de NaOH, adicionar 2 gotas de fenolftaleína 1,0% (m/v) como indicador. **Obs:** É comum que a solução de NaOH permaneça incolor após a adição da fenolftaleína, pois este indicador é incolor em pH maior que 12, o que ocorre nas soluções de NaOH que capturaram pouco CO₂. Mas a cor púrpura aparecerá quando o pH cair para valores abaixo de 12 devido à adição do HCl utilizado na titulação;



Foto: Marco Leal

Figura 2. Coloração da solução de ac. bórico + indicadores em função do seu pH.

- 13) Transferir a solução de NaOH para um Erlenmeyer ou para um Becker de 100 mL e realizar a titulação com ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ com o apoio da barra magnética, observando o ponto final da titulação pela viragem de rosa para incolor ou esbranquiçado. **Obs 1:** Quanto maior for a quantidade de CO₂ capturada menor será a quantidade de HCl utilizada na titulação. **Obs 2:** É mais difícil perceber o ponto de viragem nas soluções que capturaram grandes quantidades de CO₂, pois elas possuem maior poder tampão e apresentam um aspecto esbranquiçado devido ao seu elevado conteúdo de carbonato.

2.4) Cálculos

A quantidade de CO₂ emitida é calculada pela seguinte fórmula:

$$CO_2 = ((Vb - Va) \times M \times 22) / MS / T$$

Sendo:

- CO₂ (mg g⁻¹ MS dia⁻¹) = Emissão pela amostra, em miligrama de CO₂ por grama de massa seca de amostra por dia;
- Vb (mL) = volume de ácido clorídrico gasto na titulação da solução controle (branco);
- Va (mL) = volume gasto na titulação da solução de NaOH utilizada na incubação da amostra;
- M = concentração molar (mol.L⁻¹) exata do HCl;
- 22 = peso molecular do CO₂ (44) dividido por 2, pois são necessários 2 mols de HCl para reagir com 1 mol de Na₂CO₃ (Na₂CO₃ + 2 HCl = 2 NaCl + H₂O + CO₂) ou de BaCO₃ (BaCO₃ + 2 HCl = BaCl₂ + H₂O + CO₂);
- MS (g) = massa seca da amostra, em gramas;
- T = tempo de incubação da amostra, em dias.

A quantidade de amônia emitida é calculada utilizando-se a seguinte fórmula:

$$\text{NH}_3 = ((V \times M \times 34) / MS) / T$$

Sendo:

- NH₃ (mg g⁻¹ MS dia⁻¹) = Emissão pela amostra, em miligrama de NH₃ por grama de massa seca de amostra por dia;
- V = volume do H₂SO₄ utilizado na titulação (mL);
- M = concentração molar (mol.L⁻¹) exata do H₂SO₄;
- 34 = peso molecular da amônia multiplicada por 2, pois são necessários 2 mols de NH₃ para reagir com 1 mol de H₂SO₄ (H₂SO₄ + 2 NH₃ = (NH₄)₂SO₄);
- MS (g) = massa seca da amostra, em gramas;
- T = tempo de incubação da amostra, em dias.

Interpretação dos resultados

3.1) Emissões de CO₂

Os resultados das emissões potenciais de CO₂ geralmente são apresentados em miligramas de CO₂ por grama de massa seca por dia. Alguns trabalhos apresentam os resultados das emissões de CO₂ com base no conteúdo de carbono da amostra, porém esta é uma unidade pouco utilizada. Além disso, é necessário conhecer o teor de carbono da amostra para calculá-la.

A Tabela 1 contém resultados de análises de emissões potenciais de CO₂ realizadas em diversos materiais. Ela apresenta os maiores valores que foram observados, que variam de 4,32 a 27,81 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹, e também os valores estabilizados, ou seja, aqueles obtidos quando as emissões se estabilizaram em algum patamar, que variam de 3,14 a 7,49 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹.

A maioria dos trabalhos sobre valores de emissões de CO₂ consideram instáveis materiais com emissão superior a 4,0 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹ (BERNAL

et al., 2009; TMECC, 2002; WICHUK e McCARTNEY, 2013) em incubações realizadas sob condições controladas, geralmente com umidade próxima à MCRA e temperatura entre 30 e 35°C. Os resultados das análises que foram realizadas em diferentes materiais confirmam que este patamar é realmente o mais adequado, conforme pode ser observado na Tabela 1. Isso fica mais evidente quando se observam gráficos que apresentam emissões potenciais em função do tempo de processamento do material, como no exemplo apresentado na Figura 3. Observa-se que no início do processo de compostagens as emissões são mais elevadas, mas decrescem continuamente até atingir valor próximo de 4,0 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹ aos 21 dias, mantendo-se neste patamar até 120 dias de compostagem.

Em relação aos resultados obtidos nas análises realizadas em materiais líquidos, não há valores de referência, pois esta é uma linha de pesquisa ainda pouco explorada. Foi observada emissão de 180 mg de CO₂ L⁻¹ dia⁻¹ em resultados não publicados de análises realizadas em chorume obtido no início da compostagem em leiras contendo a mistura de aparas de grama com restos do processamento de verdura.

A determinação do nível de estabilidade de materiais orgânicos é realizada principalmente com o objetivo de embasar a adoção de procedimentos que evitem a ocorrência de problemas durante o transporte, armazenamento e utilização destes materiais, conforme mencionado anteriormente. Porém,

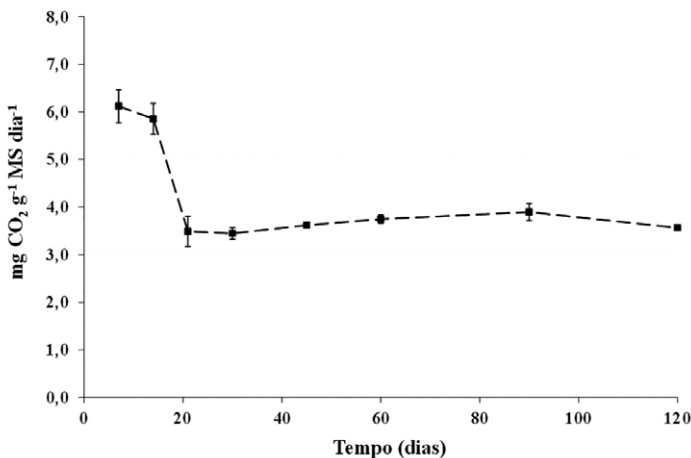


Figura 3. Emissões potenciais de CO₂ observadas ao longo de 120 dias em um composto constituído por cama de cavalo e torta de mamona (Santos et al., 2019).

Tabela 1. Emissões potenciais de CO₂ (em mg de CO₂ por grama de massa seca por dia) correspondentes ao maior valor e ao valor estabilizado observado em diferentes materiais.

Material	Maior emissão	Emissão estabilizada ¹	Observações	Referência Bibliográfica
Composto de cama de cavalo	4,32 aos 7 dias	3,14 aos 21 dias		Santos et al. (2019)
Composto de cama de cavalo + torta de mamona	6,12 aos 7 dias	3,49 aos 21 dias	Manteve-se estável até 120 dias.	
Composto de capim elefante + torta de mamona	8,70 aos zero dias	4,42 aos 120 dias	O processo de compostagem foi mais lento devido a leira apresentar baixa umidade.	Morokawa (2017)
Composto de braquiária + gliricídia	10,46 aos zero dias	5,26 aos 120 dias		Leite (2017)
Resíduos de poda urbana	3,26 aos zero dias	3,99 aos 120 dias	As emissões se mantiveram no mesmo patamar desde o início da compostagem.	Ferreira (2018)
Composto de resíduo de poda + restos do processamento de vegetais	13,46 aos 16 dias	5,05 aos 120 dias	Não houve emissões nas amostras coletadas aos zero e aos 9 dias, provavelmente devido à formação de carbonato, conforme apresentado na seção 3.3.4.	Vasconcelos (2019)
Estercos de coelho compostado	7,87 aos zero dias	4,02 aos 90 dias		Pereira et al. (2019)
Composto de pó de serra + resíduo do processamento de truta	18,08 aos zero dias	5,57 aos 21 dias	Aos 120 dias a emissão foi 1,67.	Fortes (2018)
Composto de pó de serra + biomassa de tiftonia	11,00 aos zero dias	5,82 aos 7 dias	Aos 90 dias a emissão foi 2,72.	
Composto de capim elefante puro	4,45 aos 21 dias	3,34 aos 45 dias	As emissões se mantiveram no mesmo patamar desde o início da compostagem.	Menezes (2017)
Composto com 60% de capim elefante + 40% de farelo de trigo	20,37 aos 2 dias	5,53 aos 45 dias		

Tabela 1. Emissões potenciais de CO₂ (em mg de CO₂ por grama de massa seca por dia) correspondentes ao maior valor e ao valor estabilizado observados em diferentes materiais. (continuação)

Material	Maior emissão	Emissão estabilizada ¹	Observações	Referência Bibliográfica
Composto rápido de resíduos orgânicos domésticos + aparas de grama	20,67 aos 11 dias	4,58 aos 25 dias	Compostagem realizada pelo método rápido de Berkley.	Oliveira (2019)
Composto de cama de aviário pura	15,44 aos zero dias	7,49 aos 45 dias	A emissão manteve-se elevada devido ao alto teor de substâncias com velocidade de degradação intermediária, como a queratina das penas.	Costa et al. (2018)
Restos do processamento de vegetais em restaurantes	20,83 aos zero dias			Vasconcelos (2019)
Composto de bagaço de cana + torta de mamona C:N = 12 e 2 dias de compostagem	9,86 aos zero dias	----		
Composto de bagaço de cana + torta de mamona C:N = 30 e 2 dias de compostagem	9,19 aos zero dias	----	Não foi possível determinar a emissão estabilizada e o tempo de estabilização, pois as avaliações foram realizadas apenas no tempo zero.	Dados ainda não publicados
Cevada procedente de cervejaria	27,81 aos zero dias	----		
Esterco bovino fresco	7,26 aos zero dias	----		
Esterco fresco de poedeira + cama	9,41 aos zero dias	----		
Esterco de coelho fresco	10,42 aos zero dias	----		
Torta mamona	14,85 aos zero dias	----		
Palhada de Gliricídia	16,50 aos zero dias	----		

¹ Valor observado quando as emissões se estabilizaram em algum patamar.

ainda são muito escassos os trabalhos de pesquisa que estudaram a intensidade da ocorrência de problemas em função da falta de estabilidade dos materiais orgânicos cujo nível foi quantificado por meio de emissões de CO₂. Esta carência de estudos científicos deve-se principalmente à falta de uma metodologia simples e de baixo custo para se determinar o nível de estabilidade dos materiais orgânicos. Espera-se que a metodologia descrita nesta publicação possa ajudar a suprir esta deficiência.

O que se sabe atualmente é que materiais considerados estáveis, com emissões abaixo de 4,0 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹, apresentam reduzido risco de gerar problemas durante o seu transporte e armazenamento, mas este risco aumenta na mesma proporção em que os valores de emissão de CO₂ superam este patamar. Em relação à utilização agrícola, o nível adequado de estabilidade depende principalmente da quantidade utilizada e da forma de utilização. Materiais adicionados em grande proporção e de forma que fiquem em contato com as raízes das plantas, como no caso da utilização dos materiais orgânicos como matéria-prima para substrato ou na adubação de covas e de sulcos, devem apresentar elevado nível de estabilidade. Por outro lado, materiais orgânicos utilizados no solo em pequena proporção, ou então quando aplicados na superfície do solo, como “mulch” ou cobertura morta, dificilmente causam problemas como aquecimento e anaerobiose, mesmo quando muito instáveis.

3.2) Emissões de NH₃

Os resultados da emissão potencial de NH₃ são expressos em miligramas por grama de massa seca por dia. Esta unidade foi adotada visando manter o mesmo padrão de unidade utilizado para as análises de CO₂.

Apesar da emissão de NH₃ ser um importante indicador da estabilidade de materiais orgânicos, ainda não foram estabelecidos valores limites. Conforme foi explicado na seção 1.1, geralmente se observa um aumento das emissões de NH₃ nos primeiros dias do processo de estabilização, seguido de uma redução gradual nas primeiras semanas, até alcançar valor zero em materiais com pH ácido, ou valores próximos de zero em materiais alcalinos. Neste caso, alguma emissão é detectada pela análise, pois o método é muito sensível, porém esta emissão é insuficiente para causar problemas. Mas considera-se

que qualquer emissão deste gás que seja perceptível ao olfato humano é um indicativo de instabilidade do material, pois pode causar problemas como odores desagradáveis, atração de moscas e outros insetos, perda expressiva de N e poluição ambiental.

A Tabela 2 contém resultados de análises de emissões potenciais de NH_3 realizadas em diversos materiais. Ela também apresenta os maiores valores observados e os valores estabilizados. Observa-se que os materiais mais instáveis apresentam emissões de NH_3 com valores acima de $0,100 \text{ mg g}^{-1} \text{ MS dia}^{-1}$, e que a maioria dos materiais depois de estabilizados apresentam emissões de NH_3 nulas ou com valores abaixo de $0,010 \text{ mg g}^{-1} \text{ MS dia}^{-1}$.

Resultados de análises realizadas em materiais líquidos são muito escassos. Foi observada emissão de $44,6 \text{ mg de } \text{NH}_3 \text{ L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ em resultados não publicados de análises realizadas em chorume obtido no início da compostagem em leiras contendo a mistura de aparas de grama com restos do processamento de verdura.

3.3) Eventuais problemas

3.3.1) Saturação das soluções de captura

A análise pode apresentar resultados da emissão de CO_2 subestimados quando a quantidade de NaOH utilizada durante a incubação for insuficiente para capturar todo o CO_2 emitido pela amostra. É possível calcular a quantidade máxima de CO_2 que pode ser capturada em uma incubação, sendo que cada $1,0 \text{ mol}$ de NaOH pode reagir com $0,5 \text{ mol}$ de CO_2 , conforme a reação do CO_2 com o NaOH apresentada na seção 1.3. Considerando que a massa atômica do CO_2 é 44 gramas e que 30 mL de solução NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ tem $0,03 \text{ moles}$, então esta quantidade pode capturar $0,03 \times 0,5 \times 44 = 0,66 \text{ gramas}$ ou 660 miligramas de CO_2 . Portanto, em uma incubação de 3 dias , o valor máximo de emissão de CO_2 que pode ser observado em uma amostra de 10 gramas utilizando-se 30 mL de NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ é de 660 dividido por 10 gramas dividido por $3 \text{ dias} = 22 \text{ mg } \text{CO}_2 \text{ g}^{-1} \text{ MS dia}^{-1}$.

As análises devem ser dimensionadas para que as emissões máximas estimadas de CO_2 não ultrapassem 70% da quantidade máxima que pode

Tabela 2. Emissões potenciais de NH₃ (em mg de NH₃ por grama de massa seca por dia) correspondentes ao maior valor e ao valor estabilizado observado em diferentes materiais.

Material	Maior emissão	Emissão estabilizada ¹	Observações	Referência Bibliográfica
Composto de cama de cavalo	0,049 aos 7 dias	0,004 aos 30 dias		
Composto de cama de cavalo + torta de mamona	0,285 aos 7 dias	0,008 aos 30 dias	Manteve-se estável até 120 dias.	Santos et al. (2019)
Composto de capim elefante + torta de mamona	0,137 aos 0 dias	0,022 aos 45 dias	Faltou umidade durante o processo de compostagem.	Morokawa (2017)
Composto de braquiária + gliricídia	0,158 aos 0 dias	0,009 aos 30 dias		Leite (2017)
Estercos de coelho compostado	0,005 aos 30 dias	0,002 aos 60 dias		Pereira et al. (2019)
Composto de pó de serra + resíduo do processamento de truta	0,031 aos 7 dias	0,001 aos 30 dias		
Composto de pó de serra + biomassa de tithonia	0,006 aos 14 dias	0,001 aos 45 dias	Não houve emissão inicial, apenas pequenas emissões com pico aos 14 dias.	Fortes (2018)
Composto de capim elefante puro	0,000 aos 2 dias	----	Não apresentou emissões de NH ₃ durante os 90 dias de compostagem.	Menezes (2017)
Composto com 60% de capim elefante + 40% de farelo de trigo	0,211 aos 7 dias	0,003 aos 21 dias		

Tabela 2. Emissões potenciais de NH_3 (em mg de NH_3 por grama de massa seca por dia) correspondentes ao maior valor e ao valor estabilizado observados em diferentes materiais. (continuação)

Material	Maior emissão	Emissão estabilizada ¹	Observações	Referência Bibliográfica	
Composto de cama de aviário pura	0,557	0,247	0,247 aos 45 dias	A emissão manteve-se elevada devido ao alto teor de substâncias com velocidade de degradação intermediária, como a queratina das penas.	Costa et al. (2018)
Estercor suíno fresco	0,000	----		Não houve emissão de NH_3 , pois apresentou pH ácido.	
Composto de bagaço de cana + torta de mamona C:N = 12 e 2 dias de compostagem	0,666	----			
Composto de bagaço de cana + torta de mamona C:N = 30 e 2 dias de compostagem	0,312	----		Não foi possível determinar a emissão estabilizada e o tempo de estabilização, pois as avaliações foram realizadas apenas no tempo zero.	Dados ainda não publicados
Estercor bovino fresco	0,058	----			
Estercor fresco de poedeira + cama	0,144	----			
Estercor de coelho fresco	0,215	----			
Torta mamona	1,020	----			
Palhada de Gliricídia	0,020	----			

ser capturada pela solução de NaOH. Recomendamos que esta adequação seja realizada reduzindo-se a quantidade de amostra utilizada na incubação, conforme foi explicado na seção 2.2.3.

3.3.2) Falta de oxigênio

É importante considerar que a quantidade de O₂ presente nos potes de incubação pode ser insuficiente para suprir a demanda dos microorganismos decompositores, reduzindo a quantidade de CO₂ emitido pela amostra. Isto vai depender do potencial de emissão de CO₂ da amostra, da quantidade utilizada de amostra e do volume do recipiente. A densidade do ar é de 1,184 gramas por litro a 25°C e 1,0 atm, e sua composição é de aproximadamente 20,0% de O₂ e 0,04% de CO₂. Então, cada 1000 mL de ar tem 236,8 mg O₂, o que possibilita a formação de 325,6 mg de CO₂. Portanto, em um pote de 1000 mL com 10,0 g de MS incubado durante 3 dias, a quantidade de O₂ presente possibilita a produção máxima de 325,6 dividido por 10 gramas dividido por 3 dias = 10,9 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹.

Mas quando a incubação é realizada em potes plásticos com tampa de pressão, cuja vedação não é absoluta, ocorre fluxo de O₂ para dentro dos potes devido à pressão negativa de O₂, permitindo a obtenção de valores muito maiores que 10,9 mg CO₂ g⁻¹ MS dia⁻¹. Como a quantidade de O₂ presente no ar é cerca de 500 vezes superior à quantidade de CO₂, o erro devido à eventual entrada de CO₂ nos potes pode ser desprezado.

3.3.3) Volatilização de ácidos orgânicos

Alguns materiais podem apresentar expressivo conteúdo de ácidos orgânicos. Isto ocorre principalmente em resíduos ricos em amido, como os restos de alimentos, ou então em materiais muito úmidos, como o esterco suíno fresco. Neste caso, os ácidos orgânicos podem volatilizar da amostra durante a incubação e precipitar nas soluções de captura. A ocorrência deste efeito fica evidente quando a cor da solução de ac. bórico se altera de vinho para vermelho, revelando sua acidificação, conforme apresentado na Figura 2. Este efeito não prejudica os resultados de emissão de NH₃, pois ela não ocorre em condições ácidas, sendo considerada como zero.

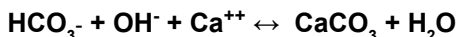
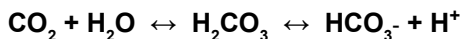
Mas a captura de ácidos orgânicos pela solução de NaOH reduz seu pH, superestimando a emissão de CO₂. Porém, este efeito geralmente é pouco relevante, pois as quantidades de ac. orgânicos volatilizadas estão em uma ordem de grandeza muito menor que as quantidades de CO₂ emitidas. Caso se queira suprimir este erro dos resultados de CO₂, recomendamos que as soluções de ac. bórico com viragem para a cor vermelha sejam tituladas com uma solução de NaOH diluída, com concentração molar semelhante à da solução de ac. sulfúrico que seria utilizada para titular as soluções de ac. bórico com viragem para a cor verde/azul. O total de mols de NaOH utilizado nesta titulação deve ser subtraído do valor total mols de NaOH utilizado para o cálculo da emissão de CO₂. Ou seja, a fórmula para cálculo de emissão de CO₂ apresentada na seção 2.4 deve ser alterada para:

$$\text{CO}_2 = (((((Vb - Va) \times M) - \text{mol}) \times 22) / \text{MS}) / T$$

Sendo **mol** a quantidade de moles de NaOH que foi utilizada para a titulação da solução de ácido bórico.

3.3.4) Formação de carbonato durante a incubação

A emissão de CO₂ pode ser subestimada devido à formação carbonatos durante a incubação. Isto ocorre principalmente em resíduos vegetais tenros, como restos de frutas e verduras, ou em materiais que receberam adição de cal, pois eles podem apresentar elevado conteúdo livre de cátions de metais alcalinos e de metais alcalinos terrosos, como K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Na²⁺. Parte do CO₂ emitido pela amostra durante a incubação poderá se transformar em HCO₃⁻ e reagir com estes cátions formando CaCO₃, reduzindo significativamente a emissão de CO₂ conforme as reações abaixo:



Pode acontecer de avaliações realizadas nos primeiros dias de compostagem apresentarem valores de emissões de CO₂ próximos de zero. Uma maneira de amenizar este problema é estender o prazo de pré-incubação por mais 2 ou 3 dias para que os cátions livres eventualmente presentes sejam transformados em carbonatos pelo CO₂ emitido durante este período. Após a pré-incubação

prolongada, a análise poderá ser realizada sem que ocorra este problema, porém o resultado obtido será relativo aos valores de CO₂ emitidos pela amostra após o prazo estendido de 2 ou 3 dias de pré-incubação.

Considerações finais

A estabilidade é um importante indicador para que o transporte, o armazenamento, o processamento e a utilização agrícola de materiais de composição orgânica sejam realizados de forma adequada, sem a ocorrência de efeitos adversos relevantes. E as emissões potenciais de CO₂ e de NH₃ são características valiosas para aprimorar os estudos científicos sobre a utilização agrícola de resíduos orgânicos. A proposta desta publicação é apresentar uma metodologia que contribui para suprir a demanda por métodos simples e confiáveis para a determinação destas características, mas como toda metodologia analítica, ela provavelmente será objeto de ajustes e aperfeiçoamentos. Sua difusão e evolução dependerá da capacidade de interação dos cientistas, técnicos e demais usuários que fizerem uso desta metodologia.

Agradecimentos

- A José Guilherme Marinho Guerra, pesquisador da Embrapa Agrobiologia, por criar este método de análise.
- A Eva Adriana Gonçalves de Oliveira, Inspetora de Recursos Naturais no Instituto Natureza do Tocantins e professora de ensino superior na Universidade Estadual do Tocantins (UNITINS), por elaborar a primeira descrição desta metodologia.
- A Flávio Lages Monteiro Júnior, assistente nível A e supervisor dos laboratórios da Embrapa Agrobiologia, por revisar esta publicação.

Referências bibliográficas

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 2002.
- BERNAL, M.P.; ALBURQUERQUE, J.A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, n. 100, p. 5444-5453, 2009.
- CÁCERES, R.; MALÍŇSKA, K.; MARFÀ, O. Nitrification within composting: A review. **Waste Management**, v. 72, p. 119 – 137, 2018.
- COSTA, A.S.; SOUZA, D.G.; ROCHA, A.A.; LEAL, M.A.A.; ARAÚJO, E.S.; CORREIA, M.E.F. Perda de nitrogênio durante o processo de compostagem de cama de frango. In: **XVIII Semana Científica Johanna Döbereiner – Ciência para a Redução das Desigualdades**, Embrapa Agrobiologia, 2018.
- FERREIRA, R.A. **Aprimoramento da compostagem de resíduos de podas e jardins por meio de técnicas de baixo custo**. 2018. Dissertação (Mestrado em Agricultura Orgânica). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- FORTES, C.M.S. **Compostagem da biomassa de Tithoni e de resíduos de truticultura visando obtenção de bioinsumos para produção de olerícolas**. 2018. Tese (Doutorado em Ciência Tecnologia e Inovação em Agropecuária). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- GÓMEZ, R.B.; LIMA, F.V.; BOLASELL, M.A.G.; GEA, T.; FERRER, A.S. Respirometric assays at fixed and process temperatures to monitor composting process. **Bioresource Technology**, n. 96, p. 1153-1159, 2005.
- GÓMEZ, R.B., LIMA, F.V., FERRER, A.S. The use of respiration indices in the composting process: a review. **Waste Management & Research**, n. 24, p. 37-47, 2006.
- HERNANDES, R. & CAZETTA, J.O. Método simples e acessível para determinar amônia liberada pela cama aviária. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 30, n. 3, p. 824-829, 2001.
- LEITE, P.S.S. **Efeito da adição de cinza e de pó de granito na compostagem de braquiária com gliricídia visando a produção de substrato e fertilizante orgânicos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Agricultura Orgânica) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- MENEZES, Rafaela de Souza. **Caracterização do processo de compostagem usando diferentes proporções de capim-elefante e farelo de trigo**. 2017. 32 p. Trabalho de conclusão do curso (Graduação), Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.
- MOROKAWA, M.J. **Obtenção de substratos orgânicos para mudas de espécies florestais a partir da compostagem de capim-elefante e torta de mamona**. 2017. Dissertação (Mestrado em Agricultura Orgânica) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- OLIVEIRA, Bruna Marraccini Precioso. **Produção e caracterização química de um composto obtido a partir de resíduos de alimentos**. 2019 34f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2019.
- OLIVEIRA, E.A.G.; LEAL, M.A.A.; ROCHA, M.S.; GUERRA, J.G.M.; RIBEIRO, R.L.D. **Avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de incubação e da captura conjunta das**

emissões de CO₂ e de NH₃. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2014. (Embrapa Agrobiologia. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 97).

PEREIRA, C. M. da S.; ANTUNES, L. F. de; SOARES, M. da S.; AQUINO, A. M. de; LEAL, M. A. de A. Eficiência das larvas de besouro coprófago na compostagem do esterco de coelho. **Cultura Agrônômica**, Ilha Solteira, v. 28, n. 3, p. 354-366, 2019.

SANTOS, M. R. G. dos; SOARES, M. da S.; LEAL, M. A. de A. **Uso de torta de mamona para enriquecimento com N visando melhorar a compostagem de cama de cavalo**. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2019. (Embrapa Agrobiologia. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 102).

SEVERINO, L.S.; COSTA, F.X.; BELTRÃO, N.E.M.; LUCENA, A.M.A.; GUIMARÃES, M.M.B. Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 5, n. 1. 2004. Disponível em: <<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/500/50050105.pdf>>. Acesso em: 8 de março de 2013.

TMECC. **Organic and biological properties - 05.08 respirometry**. In: Test Methods for the Examination of Composting and Compost (Thompson WH, Leege PB, Millner PD and Wilson ME (eds.)). United States Department of Agriculture and Composting Council Research and Education Foundation, Holbrook, NY, 2002. p. 05.08-1–05.07-24.

VASCONCELOS, C.V. **Caracterização e tratamento do composto orgânico de resíduos urbanos de Belo Horizonte-MG para a utilização em ações de Agricultura Urbana**. 2019. Dissertação (Mestrado profissional em Agricultura Orgânica). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

WICHUK, K.M. & McCARTNEY, D. Compost stability and maturity evaluation - a literature review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 8, n. 5, p. 601-620, 2013.

Bibliografia recomendada

BALSARI, P; AIROLDI, G; DINUCCIO, E.; GIOELLI, F. Ammonia emissions from farmyard manure heaps and slurry stores—Effect of environmental conditions and measuring methods. **Biosystems Engineering**, v. 97, n. 4, p. 456 – 463, 2007.

BERNAL, M.P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; PAREDES, C.; ROIG, A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting states during their incubation with soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, n. 69, p. 175-189, 1998.

BLANES-VIDAL, V.; SOMMER S.G.; NADIMI, E.S. Modelling surface pH and emissions of hydrogen sulphide, ammonia, acetic acid and carbon dioxide from a pig waste lagoon. **Biosystems Engineering**, n. 104, p. 510-521, 2009.

CALIFORNIA COMPOST QUALITY COUNCIL - CCQC. **Compost Maturity Index**. Nevada, CA. 2001.

CHANGA, C.M., WANG, P., WATSON, M.E., HOITINK, H.A.J., MICHEL JR., F.C. Assessment of the reliability of a commercial maturity test kit for composted manures. **Compost Science and Utilization**, v.11, n.2, p. 125–143, 2003.

HAFNER, S.D. & BISOGNI, J.J. Modeling of ammonia speciation in anaerobic digesters. **Water Research**, v.43, n.17, p. 4105-4114, 2009.

HAFNER S.D.; MONTES, F.; ROTZ, C.A. The role of carbon dioxide in emission of ammonia from manure. **Atmospheric Environment**, 66, p. 63-71, 2013.

LI, Y., LI, W., WU, C., WANG, K. New insights into the interactions between carbon dioxide and ammonia emissions during sewage sludge composting. **Bioresource Technology**, n.136, p. 385-393, 2013a.

LI, Z., LU, H., REN, L., HE, L. Experimental and modeling approaches for food waste composting: A review. **Chemosphere**, v. 93, n.7, p. 1247 – 1257, 2013b.

SOMMER, S.G; GNERMONT, S.; CELLIER, N.J.; HUTCHINGS, N.J; OLESEN, J.E.; MORVAN, T. Processes controlling ammonia emission from livestock slurry in the field. **European Journal of Agronomy**, v.19, n.4, p.465-468, 2003.

Anexo 1 - Preparação das soluções

Solução de ácido bórico 1% (m/v) com indicador

- Pesar 10 g de ácido bórico e dissolver em 900 mL de água destilada e deionizada, acondicionando a um balão volumétrico de 1000 mL (solução A);
- Dissolver 100 mg de verde de bromocresol em um balão volumétrico de 100 mL aferindo o volume com metanol P.A. (solução B);
- Dissolver 70 mg de vermelho de metila em um balão volumétrico de 100 mL aferindo o volume com metanol P.A. (solução C);
- Tomar 10 mL da solução B e 10 mL da solução C e adicionar em um balão volumétrico contendo a solução A;
- Ajustar o pH entre 5,0 – 6,0 transferindo uma alíquota da solução solubilizada, realizando leitura no pHmetro;
- Adicionar ao balão, gotas de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e realizando a leitura a cada adição;
- Após ajuste no pH na faixa requisitada, aferir o volume final com água deionizada;
- A solução deverá apresentar cor vinho, conforme mostrado na Figura 2.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol.L⁻¹

- Pesar rapidamente 40,0 g de NaOH, por ser reagente altamente higroscópico;
- Transferir para um becker de 1000 mL e adicionar 700 mL de água deionizada cuidadosamente;

- Dissolver e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL aferindo o volume com água deionizada após o resfriamento.

Obs: Não é necessário que a concentração da solução seja padronizada para 1,0 mol.L⁻¹.

Solução de ácido clorídrico (HCl) 1,0 mol.L⁻¹

- Pipetar 84 mL de HCl P.A. 37% em capela de exaustão, em um becker de 1000 mL contendo 500 mL de água deionizada;
- Homogeneizar a solução no becker e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL aferindo o valor com água deionizada;
- Determinar a concentração molar exata, conforme descrito no Anexo 2;
- Não é necessário que a concentração da solução seja exatamente 1,0 mol.L⁻¹, pois a sua molaridade exata será determinada posteriormente conforme descrito no Anexo 2.

Solução H₂SO₄ 0,05 mol.L⁻¹

- Diluir em água 2,66 mL de ácido sulfúrico concentrado e completar a 1,0 L;
- Determinar a concentração molar exata, conforme descrito no Anexo 2;
- Não é necessário que a concentração desta solução seja exatamente 0,05 mol.L⁻¹, pois a sua molaridade exata será determinada posteriormente conforme descrito no Anexo 2.

Solução de cloreto de bário (BaCl₂) 10% m/v

- Pesar 10 g de cloreto de bário, transferir para um becker de 100 mL e adicionar 60 mL de água deionizada;
- Dissolver o sal por completo e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL aferindo o volume com água deionizada.

Fenolftaleína 1% (m/v) (C₂₀H₁₄O₄) em etanol

- Pesar 1,0 g de fenolftaleína e transferir para um becker de 100 mL;
- Adicionar 50 mL de etanol (C₂H₅OH₂₀) P.A., dissolver e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e aferir um volume de 100 mL com o mesmo álcool.

Solução de THAM – Tris Hidroxi Amino Metano (C₄H₁₁NO₃) 0,03 mol.L⁻¹

- Pesar 3,6340 g de THAM, previamente seco à 105°C e transferir para um becker de 1000 mL, dissolver o sal e diluir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, aferindo o volume com água deionizada;

Obs.: Colocar o THAM (pó) em estufa à 105°C por aproximadamente 4 horas antes de pesar

Anexo 2 - Padronização das soluções

Determinação da molaridade exata do ácido clorídrico (HCl)

- Fazer a mistura de 10 mL (ácido bórico + indicadores) + 50 mL de THAM 0,03 mol.L⁻¹ em um erlenmeyer;
- Titular com a solução de HCl preparada;
- Observar a viragem de verde claro para lilás (cor do ácido bórico original);
- Anotar os valores de volume gasto de ácido clorídrico para titulação do ácido bórico 1% (m/v) com solução de THAM. Fazer a média de quatro repetições;
- A molaridade exata do HCl será determinada pela seguinte fórmula:

$$M \text{ HCl} = \frac{M \text{ THAM} \times \text{Vol. THAM}}{\text{Vol. HCl}} = \frac{0,03 \times 50}{\text{Vol. HCl}}$$

Sendo:

- M HCl = concentração molar (mol.L⁻¹) do ácido clorídrico;
- M THAM = concentração molar (mol.L⁻¹) do THAM;
- Vol. THAM = volume do THAM;
- Vol. HCl = volume de ácido clorídrico utilizado na titulação.

Determinação da concentração molar exata do ácido sulfúrico (H₂SO₄)

- Fazer a mistura de 10 mL (ácido bórico + indicadores) + 5 mL THAM 0,03 mol.L⁻¹ em um erlenmeyer ou um recipiente utilizado para captura de NH₃ com o ac. bórico;
- Titular com o ácido sulfúrico (H₂SO₄);
- Observar a viragem de verde para lilás (cor do ácido bórico original);

- Anotar os valores de volume gasto de ácido sulfúrico para cada titulação. (Fazer a média de quatro repetições);
- A concentração molar exata do H₂SO₄ será determinada pela seguinte fórmula:

$$M \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{(M \text{ THAM} \times \text{Vol. THAM})}{(\text{Vol. H}_2\text{SO}_4) \times 2} = \frac{0,03 \times 5}{(\text{Vol. H}_2\text{SO}_4) \times 2}$$

Sendo:

- M H₂SO₄ = concentração molar (mol.L⁻¹) do ácido sulfúrico;
- M THAM = concentração molar (mol.L⁻¹) do THAM;
- Vol. THAM = volume do THAM;
- Vol. H₂SO₄ = volume de ácido sulfúrico utilizado na titulação.

Anexo 3 - Sugestão para montar uma câmara de incubação

A câmara de incubação pode ser construída utilizando-se pequenos espaços físicos disponíveis, como banheiros desativados, armários ou carcaças de geladeiras, desde que este espaço tenha um isolamento que reduza a troca de calor com o ambiente externo. Em locais onde a temperatura ambiente geralmente não ultrapassa 30°C é necessário apenas criar um sistema para o aquecimento da câmara, mantendo a temperatura recomendada. Neste caso, é possível criar um sistema de aquecimento de baixo custo, utilizando-se um pequeno aquecedor de ambientes, de aproximadamente 1500 Watts, e um termostato.

Termostatos para esta finalidade podem ser facilmente encontrados no comércio digital, como o termostato w1209. O custo do conjunto termostato + fonte de 12 volts, incluindo o frete, geralmente é menor que R\$ 100,00. E o custo de um aquecedor de pequeno porte é de aproximadamente R\$ 100,00.

Em locais onde é comum a temperatura ultrapassar 30°C será necessário criar também um sistema para o resfriamento da câmara, ou então, se possível, realizar as incubações apenas nos períodos do ano em que a temperatura não alcance este valor.

Embrapa

Agrobiologia

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL