

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ROLAN RONEY RESSETTI

**BIODECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS DOMÉSTICOS EM REATOR
FECHADO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO OBTIDO POR TÉCNICAS
CONVENCIONAIS E ESPECTROSCÓPICAS**

PONTA GROSSA
2012

ROLAN RONEY RESSETTI

**BIODECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS DOMÉSTICOS EM REATOR
FECHADO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO OBTIDO POR TÉCNICAS
CONVENCIONAIS E ESPECTROSCÓPICA**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. SANDRO XAVIER DE CAMPOS.

PONTA GROSSA
2012

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

R435b Ressetti, Rolan Roney
 Biodecomposição de resíduos orgânicos domésticos em reator
 fechado e caracterização do composto obtido por técnicas
 convencionais e espectroscópicas / Rolan Roney Ressetti. Ponta
 Grossa, 2012.
 112f.
 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
 Estadual de Ponta Grossa .
 Orientador : Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

 1. Biodecomposição 2. Reator fechado. 3. Resíduos sólidos.
 4. Espectroscopia. I. Campos, Sandro Xavier de . II.T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO


ROLAN RONEY RESSETTI

**"BIODECOMPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS
DOMÉSTICOS EM REATOR FECHADO E CARACTERIZAÇÃO DO
COMPOSTO OBTIDO POR TÉCNICAS CONVENCIONAIS E
ESPECTROSCÓPICAS."**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
UEPG/PR


Profa. Dra. Elizabeth Weinhardt de Oliveira Scheffer
UEPG/PR


Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR

Ponta Grossa, 09 de março de 2012.

A Deus.

À minha mulher Joslaine de Fátima Anhaia Ressetti.

Aos meus filhos Danielle Christiana Ressetti e Rodrigo Immanuel Ressetti.

Ao meu neto João Gabriel Dall'agnol.

A minha avó Erina Bandechi Brandão (*in memoriam*).

Aos meus pais Ephigênia Lais Ressetti e Acyr Antonio Ressetti (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos, pela amizade, incentivo e ajuda incondicional. Meu respeito e gratidão.

Ao meu grande amigo, o doutorando Fabio Santana dos Santos, pelo auxílio prestado em diversas ocasiões.

À Profa. Dra. Eny Maria Vieira, professora de Química do IQSC/USP.

Ao Engenheiro Químico Nilson B. Sabino do Laboratório Multiusuários da UEPG.

Ao Prof. Dr. Eduardo Fávero Caires, Responsável Técnico do Laboratório da Fertilidade do Solo, da UEPG.

Ao engenheiro agrônomo Célio Luís Franco de Almeida, um dos idealizadores do BIOLAR, que contribuiu esclarecendo sobre a construção e o funcionamento do biodecompositor.

Às minhas colegas de mestrado: Grasielle Soares Cavallini, Mariana Negrelli e Micheli Barbosa pela excelente companhia.

Ao meu filho Rodrigo Immanuel Ressetti que auxiliou na correção desta dissertação.

À minha filha Danielle Christiana Ressetti que tirou as fotos.

A todos os professores e funcionários da UEPG que contribuíram para o andamento deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar o processo de biodecomposição de resíduos orgânicos domésticos (ROD) em reatores fechados tipo "BIOLAR" e caracterizar o composto obtido utilizando métodos convencionais e técnicas espectroscópicas. Dentro desta perspectiva foram feitos dois biodecompositores, no interior dos quais foram colocados diariamente ROD acondicionados com serragem, num volume de 17 % e 52 % respectivamente. Para o acompanhamento do processo e caracterização do composto obtido foram realizadas medidas de temperatura, análise elementar, pH, teor de cinzas, CTC e análises espectroscópicas de UV/Vis, IV e RMN de C¹³. As temperaturas mais elevadas no topo demonstraram uma maior atividade biológica nas camadas superiores, onde o contato com o ar possibilitou uma degradação aeróbia, com uma estabilização mais intensa. As variações de pH apresentaram caráter mais ácido nas regiões inferiores, onde deve ocorrer um processo de degradação anaeróbio. A razão C/N demonstrou maior estabilização no biodecompositor 1, onde os resíduos foram acondicionados com 17 % de serragem, porém não foi um parâmetro seguro para indicar o final do processo, conforme demonstraram os resultados das demais análises. De acordo com os resultados obtidos pelo teor de cinzas, UV-Vis, IV e RMN de C¹³, o processo de biodecomposição foi mais efetivo no biodecompositor 1. Pode-se concluir finalmente que ocorreram processos de biodecomposição aeróbios e anaeróbios associados, promovendo a estabilização ou humificação da matéria orgânica em ambos os biodecompositores. Porém o composto obtido no biodecompositor 1 obteve um grau de estabilização e maturação mais elevado, apresentando condições mais adequadas para ser empregado como fertilizante.

Palavras-chave: biodecomposição; reator fechado; resíduos sólidos; espectroscopia.

ABSTRACT

This work aims to study the process of bio-decomposition of organic household waste in closed reactors type "BIOLAR" and characterize the compound obtained using conventional methods and spectroscopic techniques. In this perspective were made two bio-decomposer, inside which are placed daily household waste organic packed with sawdust in a volume of 17% and 52% respectively. To monitor the process and characterization of the compound were obtained from measurements of temperature, elemental analysis, pH, ash content, cation exchange capacity and spectroscopic analysis of UV / Vis, IR and NMR of ^{13}C . Higher temperatures at the top showed a higher biological activity in the upper layers, where contact with the air enabled the aerobic degradation, with a stabilization stronger. Changes in pH had a more acid in the lower regions, where there should be a process of anaerobic degradation. The C / N ratio showed greater stability in a bio-decomposer 1, where the waste is packed with 17% sawdust, but it was not a reliable parameter to indicate the end of the process, as shown by the results of other analyzes. According to the results of the ash content, UV-Vis, NMR of ^{13}C and IR, the process of bio-decomposition was more effective in a bio-decomposer 1. It can be concluded that there were finally bio-decomposition processes of aerobic and anaerobic associated promoting stabilization or humification of organic matter in both bio-decomposer. However, the compound obtained in a bio-decomposer 1 obtained a degree of maturation and stabilization higher, with the most suitable conditions to be used as fertilizer.

Keywords: bio-decomposition; closed reactor; solid waste; spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Esquema apresentando o ciclo global do carbono (FIALHO, 2007).....	28
Figura 02 - Biodecompositor desenvolvido por Bradford, McGregor e Simon (2008).....	34
Figura 03 - Biodecompositores no interior do abrigo.....	53
Figura 04 - Biodecompositores abertos.....	54
Figura 05 - Dimensões do biodecompositor.....	55
Figura 06 - Variação da temperatura em função do tempo; do ambiente, do topo, do meio e do fundo do biodecompositor 1.....	67
Figura 07 - Variação da temperatura em função do tempo; do ambiente, do topo, do meio e do fundo do biodecompositor 2.....	67
Figura 08 - Variação do pH em função do tempo, de amostras dos biodecompositores 1 e 2.....	70
Figura 09 - Variação do pH em função do tempo, das partes superiores (topo) e medianas (meio), dos biodecompositores 1 e 2.....	72
Figura 10 - Variação do teor de cinzas, em função do tempo, para os biodecompositores 1 e 2.....	73
Figura 11 - Variação da razão C/N, em função do tempo, para amostras dos biodecompositores 1 e 2.....	75
Figura 12 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 1, em função do tempo (em dias).....	80
Figura 13 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 2, em função do tempo (em dias).....	81
Figura 14 - Curvas da razão E_2/E_3 em função do tempo (em dias), para amostras dos biodecompositores 1 e 2.....	82
Figura 15 - Curvas da aromaticidade total, em função do tempo (em dias), para amostras dos biodecompositores 1 e 2.....	83
Figura 16 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 1, em função do tempo (em dias).....	84
Figura 17 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 2, em função do tempo (em dias).....	84

Figura 18 - Curvas da razão E_4/E_6 em função do tempo (em dias), para amostras dos biodecompositores 1 e 2.....	86
Figura 19 - Espectro de IV para amostras coletadas do biodecompositor 1, em diferentes tempos.....	88
Figura 20 - Espectro de IV para amostras coletadas do biodecompositor 2, em diferentes tempos.....	88
Figura 21 - Espectros de RMN de C^{13} das amostras sólidas das substâncias húmicas extraídas dos biodecompositores 1 e 2, no final do processo de biodecomposição.....	90
Figura 22 - Intensidades relativas (% da área total de 0 a 185 ppm) das bandas dos espectros de RMN de C^{13} de mostras sólidas de substâncias húmicas dos biodecompositores 1 e 2 após o término do processo de biodecomposição.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais grupos de absorção no IV para SH (CAMPOS, 2004).....	43
Tabela 2 - Principais grupos funcionais detectados por RMN de C ¹³ em estado sólido (CAMPOS, 2004).....	46
Tabela 3 - Resultado das análises de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).....	77
Tabela 4 - Especificações dos fertilizantes orgânicos mistos e compostos.....	78
Tabela 5 - Contagem de ovos de Helintos (Amostra 1).....	79
Tabela 6 - Contagem de ovos de Helintos (Amostra 2).....	79

LISTA DE SIGLAS

ABRELPE - Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AF - ácidos fúlvicos
AH - ácidos húmicos
APROMA - Associação de Proteção ao Meio [Ambiente](#) de Moji - Guaçu
BMP - potencial bioquímico de metano
CP - polarização cruzada
CTC - capacidade de troca de cátions
DD - desacoplamento defasado
DEC - desacoplamento de alta potência
GLP - gás liquefeito de petróleo
IHSS - Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
IQSC – Instituto de Química de São Carlos
IV – infravermelho
MAS - rotação segundo o ângulo mágico
MO – matéria orgânica
ONG – organização não governamental
Py-CG/MS - pirólisecromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
RMN - ressonância magnética nuclear
ROD - resíduos orgânicos domésticos
RSU - resíduos sólidos urbanos
RI - índice de respiração
SH - substâncias húmicas
UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa
USP – Universidade de São Paulo
UV/Vis - ultravioleta/visível

SUMÁRIO

1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
1.1- Introdução.....	12
1.2- Decomposição anaeróbia.....	14
1.3- Decomposição aeróbia ou compostagem.....	21
1.4- O composto.....	28
1.5- Biodecomposição doméstica ou domiciliar.....	31
1.6- Monitoramento do composto.....	35
1.7- Técnicas analíticas utilizadas no monitoramento do processo de biodecomposição e na caracterização dos compostos obtidos.....	37
1.7.1- Análise elementar.....	37
1.7.2- Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis).....	39
1.7.3- Espectroscopia no infravermelho (IV).....	41
1.7.4- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C ¹³ (RMN de C ¹³).....	43
2 – JUSTIFICATIVA	47
3 – OBJETIVOS	50
3.1- Gerais.....	50
3.2- Específicos.....	50
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1- Montagem do experimento.....	51
4.2- Análises físicas e químicas.....	57
4.2.1- Temperatura.....	57
4.2.2- Umidade.....	57
4.2.3- pH.....	57
4.2.4- Análise elementar.....	58
4.2.5- Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC).....	58
4.2.6- Determinação do teor de cinzas.....	60
4.2.7- Extração das substâncias húmicas (SH).....	60
4.2.8- Determinação de nitrogênio (N).....	61
4.2.9- Determinação de fósforo (P) e de potássio (K).....	62
4.2.10- Determinação de ovos viáveis de helmintos.....	62
4.3- Análises espectroscópicas.....	63
4.3.1- Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis).....	63
4.3.2- Espectroscopia no infravermelho (IV).....	63
4.3.3- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C ¹³ (RMN de C ¹³).....	63
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1- Descrição do processo em estudo.....	65
5.2- Análises físicas e químicas.....	66
5.2.1- Temperatura.....	66
5.2.2- Umidade.....	69
5.2.3- pH.....	70
5.2.4- Teor de cinzas.....	72
5.2.5- Relação C/N.....	74

5.2.6-	Determinação da capacidade de troca catiônica pelo teor de carbono (CTC/C).....	76
5.2.7-	Nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).....	77
5.2.8-	Ovos viáveis de helmintos.....	78
5.3-	Análises espectroscópicas.....	79
5.3.1-	Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis).....	79
5.3.2-	Espectroscopia no infravermelho (IV).....	87
5.3.3-	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C ¹³ (RMN de C ¹³).....	89
6 –	CONCLUSÕES	93
7 –	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
8 –	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 - Introdução

Um dos maiores problemas enfrentados pela humanidade atualmente é a geração de resíduos, a qual tem aumentado exponencialmente, chegando a níveis preocupantes, devido à produção desenfreada, impelida pela sociedade de consumo capitalista e globalizada.

A degradação ambiental, juntamente com a exploração inescrupulosa dos recursos naturais, repercutem globalmente, colocando em risco a sobrevivência dos próprios seres humanos, além de várias outras espécies ameaçadas de extinção. Desde a década de 70 a preservação do meio ambiente assumiu um caráter global com as conferências de Estocolmo em 1972, de Tbilisi em 1997 e a ECO 92, realizada no Rio de Janeiro.

O aumento do volume de resíduos é consequência de vários fatores como o crescimento populacional, o consumismo e a produção em massa de materiais descartáveis, de pouca durabilidade.

Segundo Charles et al. (2009) a geração de resíduos sólidos municipais, em nível mundial, encontrava-se na faixa de 2 bilhões de toneladas por ano, em 2009, sendo previsto um aumento para 3 bilhões de toneladas por ano, para 2025.

O Brasil produziu em 2007, 168.655 t/dia de resíduos sólidos urbanos (RSU), e em 2008, 169.659 t/dia. O total de RSU gerados no ano de 2008 foi de 52,9 milhões de toneladas, das quais 46,5 milhões foram coletadas. Destas 46,5 milhões coletadas, 54,8% foram destinadas para aterros comuns, 20% para aterros controlados e 25,2% para lixões (ABRELPE, 2008).

O grande volume de resíduos diminui cada vez mais as chances de assimilação pelo meio ambiente, limitando a disponibilidade e a viabilidade dos aterros sanitários. A reciclagem torna-se cada vez mais importante e necessária. Além disso, os aterros não representam a solução ideal para o lixo, apresentando vários inconvenientes como a produção de metano e outros gases poluentes e tóxicos, a formação de chorume, a possibilidade de contaminação dos lençóis freáticos e o longo período para a estabilização do solo do aterro, entre outros.

A maior parte dos resíduos sólidos urbanos é formada por lixo orgânico, cerca de 50 a 60%, o qual ao se decompor origina o chorume, o metano e os demais gases. Para esta fração orgânica uma das alternativas mais viáveis é a biodecomposição (LEITÃO et al., 2007; OLIVEIRA; AQUINO; CASTRO NETO, 2005; ROCHA et al., 2008).

Através da reciclagem e da biodecomposição da matéria orgânica a quantidade de lixo destinada aos aterros sofreria uma redução significativa, ampliando sua disponibilidade e eliminando os problemas causados pela decomposição da matéria orgânica (a qual é um dos principais fatores de agressão ao meio ambiente).

Alguns autores consideram que todo processo de reciclagem envolvendo degradação de resíduos orgânicos de modo a proceder à sua estabilização consistem numa compostagem, podendo ser tanto aeróbio como anaeróbio (FERNANDES, 1999; ROCHA et al., 2008; RUSSO, 2003).

Nos processos aeróbios, os microrganismos se desenvolvem em presença de oxigênio molecular ou excepcionalmente incorporado a elementos minerais (nitratos). Os principais microrganismos são as bactérias, as leveduras e os fungos.

A biodecomposição dos resíduos orgânicos em escala industrial apresenta como principal inconveniente os custos elevados para a instalação e manutenção de usinas de tratamento. Como alternativa tem-se proposto a biodecomposição doméstica ou domiciliar. Até o momento tem-se dado ênfase à compostagem doméstica, a qual exige o cuidado constante com a aeração do material no interior do biodecompositor, sendo encontrados muitos trabalhos a este respeito (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006; GAJALAKSHMI; ABBASI, 2008; OLIVEIRA; AQUINO; CASTRO NETO, 2005).

Porém também existe uma outra alternativa, a qual consiste na utilização de biodecompositores fechados, onde não ocorre a necessidade do cuidado com a aeração. Neste processo também ocorre a formação de um composto estabilizado que pode ser empregado no solo. No entanto, acerca desta alternativa, ainda não se encontram na literatura especializada, estudos mais aprofundados.

1.2 - Decomposição anaeróbia

Na decomposição anaeróbia ocorre a degradação da matéria orgânica, realizada por uma grande variedade de microorganismos, na ausência de oxigênio molecular, originando como produtos principais compostos inorgânicos, incluindo o dióxido de carbono, amônia e metano.

A grande vantagem deste processo de decomposição é a produção de gás metano que pode ser utilizado como fonte de energia; como combustível em substituição ao gás liquefeito de petróleo (GLP), em motores a combustão, na geração de eletricidade, entre outras. O inconveniente é que os custos para a

instalação e manutenção dos equipamentos necessários para a utilização do gás metano são relativamente elevados.

Nos processos de degradação anaeróbia, além do gás metano, também é produzido como subproduto, no fundo dos reatores, um lodo denominado biossólido ou digerido, que pode ser aplicado ao solo, dependendo do grau de estabilização atingido pela matéria orgânica (GÓMEZ et al., 2010, KHALID et al., 2011).

Os microorganismos que participam do processo de decomposição anaeróbia podem ser divididos em três grupos:

- Bactérias Fermentativas: atuam nas fases iniciais, transformando os compostos orgânicos mais complexos em compostos orgânicos mais simples e em compostos minerais como NH_3 , H_2 e CO_2 .
- Bactérias Acetogênicas: atuam na fase intermediária convertendo os produtos gerados pelas bactérias fermentativas em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono.
- Bactérias Metanogênicas: atuam na fase final utilizando como substrato os produtos finais do segundo grupo, produzindo metano. Algumas usam o acetato, transformando-o em metano e dióxido de carbono, enquanto outras produzem metano através da redução do dióxido de carbono.

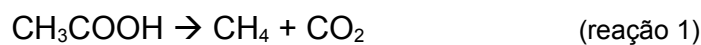
O processo de decomposição anaeróbia pode ser dividido em quatro fases subsequentes: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (CASTILHOS JUNIOR et al., 2003; VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994):

- Hidrólise: Nesta etapa inicial o material orgânico particulado é convertido em compostos orgânicos solúveis de menor massa molecular, pela ação das exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas. As proteínas degradam-se em aminoácidos, os carboidratos transformam-se em açúcares solúveis (mono e

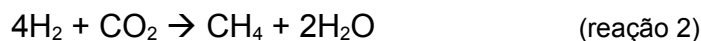
dissacarídeos) e os lipídios são convertidos em ácidos graxos de longa cadeia carbônica e glicerina.

- **Acidogênese:** Os compostos dissolvidos, gerados no processo de hidrólise ou liquefação, são suficientemente pequenos para poderem ser absorvidos pelas células das bactérias fermentativas. Estes compostos são metabolizados originando substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis, álcoois, ácido láctico e compostos minerais (CO₂, H₂, NH₃, H₂S, etc.).
- **Acetogênese:** As bactérias acetogênicas vão realizar a oxidação dos produtos gerados na fase anterior originando ácidos orgânicos, principalmente ácido acético, fazendo com que o pH caia para valores de 4 a 6. Os produtos finais desta fase são acetatos, hidrogênio e gás carbônico.
- **Metanogênese:** Os compostos originados na fase anterior são convertidos em metano pelas bactérias metanogênicas. As bactérias metanogênicas podem ser divididas em dois grupos principais: *bactérias acetotróficas*, que produzem metano a partir da redução do ácido acético, e *bactérias hidrogenotróficas*, que produzem metano a partir de hidrogênio e gás carbônico:

Metanogênese acetotrófica:



Metanogênese hidrogenotrófica:



Os principais fatores que afetam a biodecomposição anaeróbia são a temperatura, o pH, a umidade e o substrato, incluindo fonte de carbono, nitrogênio e razão C/N (BARCELOS, 2009; KHALID et al., 2011).

Dela-Rubia et al. (2002), Bouallagui et al. (2009) e Riau et al. (2010) relatam efeitos significativos da temperatura sobre a comunidade microbiana. Temperaturas inferiores diminuem o crescimento microbiano e podem resultar num esgotamento da energia celular e num vazamento de substâncias intracelulares ou mesmo da completa lise, isto é, ruptura ou dissolução da membrana plasmática ou da parede bacteriana, que leva à morte da célula e à liberação de seu conteúdo (KHALID et al., 2011). Temperaturas altas ocasionam um menor rendimento devido à produção de gases voláteis como a amônia, que suprimem as atividades metanogênicas (FEZZANI; CHEIKH, 2010). Geralmente, a digestão anaeróbia é realizada em temperaturas mesofílicas, isto é, entre 30 a 45 °C (EL-MASHAD et al., 2003), sendo mais estável e exigindo um gasto menor de energia (FERNANDEZ et al., 2008; WARD et al., 2008). Porém, condições termofílicas (45 a 60 °C) têm certas vantagens, como uma degradação mais rápida da MO, maior produção de biogás, menos viscosidade do efluente e maior destruição de patógenos (KHALID et al., 2011; ZHU et al., 2009). Briski et al. (2007) relataram que para uma melhor biodegradação a temperatura deve ser inferior a 65 °C porque acima desta temperatura ocorre a desnaturação de enzimas.

A faixa de valores de pH adequada para a digestão anaeróbia tem sido relatada por vários pesquisadores. O pH ideal para a metanogênese fica em torno de 7,0 (HUBER et al., 1982; KHALID et al., 2011; YANG; OKOS, 1987). Segundo Ward et al. (2008) a faixa de pH ideal para a digestão anaeróbia encontra-se entre 6,8 e 7,2. De acordo com Agdag e Sponza (2007), em biorreatores que realizam a biodecomposição anaeróbia de lodo industrial, o melhor desempenho ocorre com pH entre 7,0 e 7,2.

Teores de umidade elevados, usualmente, facilitam a digestão anaeróbia. Tem-se constatado que os índices de 60 a 80% de umidade são os mais favoráveis (KHALID et al., 2011). Hernandez-Berriel et al. (2008) estudaram processos de metanogênese durante a digestão anaeróbica em diferentes níveis de umidade entre 70% e 80%. O início da fase metanogênica ocorreu por volta de 70 dias, em ambos os casos, porém o reator com 70% de umidade apresentou uma maior produção de metano.

A taxa de digestão anaeróbia é fortemente afetada pelo tipo, disponibilidade e complexidade do substrato (GHANIYARI-BENIS et al. 2009; ZHAO et al., 2010). Diferentes tipos de fontes de carbono afetam diferentes grupos de microrganismos. Antes de iniciar um processo de digestão, o substrato deve ser caracterizado por carboidratos, proteínas, lipídios e teores de fibra (LESTEUR et al., 2010). Para processos que visam a produção de biogás o substrato deve ser caracterizado de acordo com a quantidade de metano que pode potencialmente ser produzido em condições anaeróbicas. Hidratos de carbono são considerados os mais importantes componentes orgânicos de resíduos sólidos urbanos para produção de biogás (DONG et al., 2009). Quando a quantidade de hidratos de carbono do substrato for muito baixa ela precisa ser enriquecida. O amido pode agir como um substrato de baixo custo, muito eficaz para a produção de biogás, em relação à sacarose e glicose (SU et al., 2009).

O nitrogênio é essencial para a síntese de proteínas sendo um dos principais nutrientes para os microrganismos na digestão anaeróbia (KAYHANIAN; RICH, 1995). Compostos nitrogenados nos resíduos orgânicos domésticos (ROD) são compostos normalmente por proteínas, as quais são convertidas em amônia por digestão anaeróbica (SAWAYAMA et al., 2004). Na forma de amônia o nitrogênio

contribui para a estabilização do valor de pH nos biodecompositores, onde o processo está ocorrendo, e os microorganismos necessitam de Nitrogênio para a reprodução (KHALID et al., 2011). Porém altas concentrações de amônia podem levar à inibição do processo biológico inibindo a metanogênese (FRICKE et al., 2007).

A relação C/N desempenha um papel crucial, constituindo um importante fator limitante da biodecomposição anaeróbia de resíduos orgânicos (KHALID et al., 2011). De acordo com Weiland (2006) uma relação C/N de 20 a 30 fornece nitrogênio suficiente para um bom desenvolvimento do processo e conforme Bouallagui et al. (2009) uma relação C/N entre 22 e 25 parece ser melhor para a digestão anaeróbia de resíduos de frutas e vegetais. Segundo Guermoud et al. (2009) e Lee et al. (2009) a relação C/N ideal para a degradação anaeróbia de resíduos orgânicos encontra-se na faixa de 20 a 35.

Gómez et al. (2010) estudaram a degradação anaeróbia de ROD, em condições mesofílicas e termofílicas, empregando análises por espectroscopia de fluorescência, termogravimetria e RMN de H^1 . Durante o processo de degradação, além de biogás, é produzido como subproduto o biossólido ou digerido, que pode ser aplicado ao solo, dependendo do grau de estabilização atingido pela matéria orgânica. As análises realizadas no biossólido demonstraram que em ambos os processos ocorre a estabilização ou humificação da matéria orgânica, porém nos processos termofílicos a estabilização ocorre mais rapidamente e em maior grau em relação aos processos mesofílicos.

Existem métodos de tratamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) que associam processos anaeróbios com aeróbios (DRENNAN; DISTEFANO, 2009; FERNANDEZ-GÜELFO et al., 2011; PONSÁ et al., 2008; SILVA et al., 2004).

Drennan e DiStefano (2009) estudaram processos de cura ou maturação aeróbios para o tratamento de compostos obtidos de reatores anaeróbios, alimentados com restos de alimentos e de poda. Empregaram um digestor anaeróbio formado por uma cuba de aço inoxidável de 280 L seguido de um recipiente isolado de 48 L que serviu como o reator de cura ou maturação, tendo obtido compostos maturados e estabilizados, livres de odores e de fitotoxicidade. O grau de estabilização foi determinado por meio de análises de rotina das taxas de consumo de oxigênio, temperatura, sólidos voláteis e determinação de dióxido de carbono (CO₂) e amônia (NH₃). Medições das concentrações de amônia e de ácidos graxos voláteis foram utilizadas como indicadores da toxicidade. Ao final do estudo constataram que após 10 a 15 dias de maturação foi alcançada a estabilização do material orgânico e os compostos fitotóxicos foram eliminados enquanto que a redução dos compostos voláteis de enxofre aos níveis exigidos ocorreu após 15 a 20 dias de cura.

Ponsá et al. (2008) realizaram estudos sobre estações de tratamento mecânico-biológico para RSU envolvendo inicialmente separação mecânica, seguida de uma etapa anaeróbia, com produção de biogás, e uma etapa final de estabilização aeróbia, para tornar o composto apropriado para ser aplicado ao solo. No monitoramento foram empregados como índices de estabilidade o índice de respiração (*respiration index*, RI) e o potencial bioquímico de metano (*biochemical methane potential*, BMP). Os resultados obtidos demonstraram que as principais fases responsáveis pela estabilização dos resíduos foram as duas primeiras: a separação mecânica e a digestão anaeróbia, com uma diminuição da RI e BMP em torno de 40% e 60%. A terceira fase, a compostagem (decomposição aeróbia), produziu uma menor degradação biológica (20% a 30%).

Fernandez-Güelfo et al. (2011) estudaram o efeito de um prétratamento biológico da fração orgânica de RSU, para um posterior tratamento anaeróbio termofílico, visando a obtenção de biogás. O prétratamento consiste na inoculação com um composto maturado como agente biológico, numa porcentagem de 2,5 % em volume, seguido de um período de incubação de 24 h e posterior digestão anaeróbia termofílica por 15 dias. O agente biológico era um composto proveniente de um sistema de compostagem em leira, formada por uma pilha de resíduos sólidos urbanos e lodo de esgoto digerido anaerobicamente, de uma estação de tratamento de águas residuais. Empregando cromatografia gasosa e um detector de condutividade térmica, constatou-se que a produção total de biogás e de gás metano apresentou um aumento de até 190,0% e 141,6%, respectivamente. Além disso, o produto final, que fica no interior dos digestores, é um composto estabilizado que pode ser empregado como adubo.

1.3 – Decomposição aeróbia ou compostagem

A compostagem é conhecida desde a Antiguidade, mas foi a partir de 1920 que passou a ser estudada cientificamente, através dos trabalhos do fitopatologista inglês Albert Howard, em Indore, na Índia, sobre uma técnica para a fabricação de fertilizantes, realizada de maneira empírica pelos nativos daquele país (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006; HOWARD, 1947; KIEHL, 1998).

A compostagem atualmente é definida pela maior parte dos estudiosos como uma biooxidação aeróbia exotérmica de um substrato orgânico heterogêneo produzindo gás carbônico e água, com liberação de substâncias minerais e formação de matéria orgânica estável (substâncias húmicas - SH). Partindo-se de

resíduos orgânicos com características desagradáveis (odor, aspecto, contaminação por microrganismos patogênicos, entre outros) obtém-se um composto que é um insumo agrícola de odor agradável, fácil de manipular e livre de microrganismos patogênicos (BERNAL et al., 1998a; KIEHL, 1998; CASTILHOS JUNIOR et al., 2006).

O composto obtido melhora as características físicas, químicas, físico-químicas e biológicas do solo, o que aumenta a eficiência dos adubos minerais, reduzindo o uso de fertilizantes químicos, prolonga a vida útil do solo, permitindo uma produção maior, por mais tempo e com melhor qualidade (OLIVEIRA; AQUINO; CASTRO NETO, 2005).

Durante o processo de compostagem a matéria orgânica (MO) passa por várias etapas de transformação, sob a ação de diferentes grupos de microrganismos, envolvendo processos bioquímicos altamente complexos (BETTIOL; CAMARGO, 2000; CASTILHOS JUNIOR et al., 2006; RYCKEBOER et al., 2003).

Os diferentes tipos de microrganismos irão predominar no processo, conforme as variações de temperatura da massa compostada, definindo as diferentes etapas do processo (KEENER; DICK; HOITINK, 2000). No início predominam as bactérias. Os fungos encontram-se presentes em todo o processo, sendo inativos acima de 60° C e predominando em níveis de água inferiores a 35%. Os Actinomicetos predominam na fase final, de estabilização ou cura, sendo, juntamente com os fungos, capazes de degradar as moléculas mais resistentes (BERNAL; ALBUQUERQUE; MORAL, 2008).

Estes microrganismos costumam ser classificados conforme as suas temperaturas ótimas:

- Psicrófilos: 0 °C a 20 °C;
- Mesófilos: 15 °C a 43 °C;
- Termófilos: 40 °C a 85 °C.

Esses limites não correspondem a uma divisão rígida, correspondendo apenas aos intervalos ótimos para cada classe de microrganismos (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006).

Dentre os fatores que afetam o processo de compostagem podemos citar o balanço de nutrientes, teor de umidade, aeração, pH e o substrato (ECOCHEN, 2005; JEONG; KIM, 2001; TIQUIA; TAM; HODGKISS, 1997).

Os principais nutrientes necessários ao desenvolvimento bacteriano são o carbono e o nitrogênio. O carbono (C) constitui a principal fonte de energia e o nitrogênio (N) é imprescindível para a síntese celular. A relação C/N considerada adequada encontra-se na faixa de 25 a 35, pois se considera que os microrganismos necessitam de 30 partes de C por unidade de N, devendo chegar, no final do processo, a uma razão em torno de 10/1 (BISHOP; GODFREY, 1983; MANCINI et al., 2007). Os micronutrientes necessários aos microrganismos são os mesmo requeridos pelas plantas: cobre (Cu), níquel (Ni), molibdênio (Mo), ferro (Fe), magnésio (Mg), zinco (Zn) e sódio (Na) (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006).

A umidade ideal para compostagem varia de acordo com os resíduos, mas geralmente deve ser de 50% a 60% (GAJALAKSHMI; ABBASI, 2008). Níveis menores que 30% inibem a atividade bacteriana (TIQUIA, 2005). Caso o teor de umidade seja superior a 60% o movimento de gás oxigênio (O₂) é inibido e o processo tende a se tornar anaeróbio (DAS; KEENER, 1997; KIEHL, 1998). Durante a compostagem, devido ao aquecimento natural, ocorre evaporação da água. Com a diminuição da porcentagem de água observa-se uma redução da taxa de

decomposição, neste caso deve-se umidificar a massa para manter o teor de umidade ideal necessário à atividade microbiana (BERNAL; ALBUQUERQUE; MORAL, 2008).

A aeração é necessária para controlar a temperatura, remover o excesso de umidade e de gás carbônico e fornecer O_2 para os processos biológicos. A concentração de O_2 ideal encontra-se entre 15% e 20% (MILLER, 1992). Uma aeração adequada é necessária para manter temperaturas abaixo de 60 °C, garantindo uma quantidade de O_2 suficiente (FINSTEIN; MILLER, 1985).

É a aeração que determina a natureza aeróbia ou anaeróbia da decomposição (sendo esta última associada à formação de metano e ao aparecimento de odores desagradáveis, devido à liberação de compostos orgânicos voláteis), podendo ser facilitada por meio de revolvimentos periódicos do material compostado (MANCINI et al., 2007). Durante o processo de compostagem, quando a aeração não é suficiente, pode começar a ocorrer um processo anaeróbio de decomposição, o qual é imediatamente identificado devido ao forte odor desagradável. Este processo começa a ocorrer nas camadas inferiores do material compostado, onde ocorre deficiência de oxigênio devido ao excesso de umidade e à compactação pelo peso das camadas superiores. Nas decomposições aeróbias as reações são de oxidação, enquanto que nas anaeróbias são de redução. Os sulfatos presentes são reduzidos a sulfitos, os quais se combinam com hidrogênio produzindo o gás sulfídrico (H_2S) com forte odor de “ovos podres”. O ácido sulfídrico combina-se com os metais presentes dando sulfetos, como sulfeto de ferro, por exemplo, que conferem coloração preta aos resíduos. As reações de redução dos compostos orgânicos contendo enxofre também formam mercaptanas e ácido aminobutírico que intensificam o mau cheiro. Com o excesso de umidade ocorre a

formação de um líquido escuro com odor fortemente desagradável denominado chorume ou percolado. Tais problemas podem ser corrigidos, na compostagem, através da devida aeração (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006).

Nos processos de compostagem é comum a existência de sítios de anaerobiose em meio à massa compostada. Vários estudos têm demonstrado a formação de metano em leiras de compostagem devido à ocorrência de tais sítios. A formação de sítios de anaerobiose encontra-se associada a fatores como umidade, porosidade do material e tamanho da leira, os quais se relacionam diretamente com a questão da aeração (HAGA et al., 1998; SHIRAIISHI et. al., 2005; SOMMER; MOLLER, 2000).

O pH deve situar-se numa faixa de 6,7 a 9,0 para garantir uma boa atividade microbiana durante a compostagem. Os valores ideais encontram-se entre 5,5 e 8,0 (DE BERTOLDI; VALLINI; PERA, 1983; MILLER, 1992). Normalmente, o pH não é um fator determinante pois a maioria dos materiais encontram-se dentro dessa faixa de pH.

Fungos e bactérias se adaptam melhor a determinadas faixas de pH. Durante as diversas fases da compostagem, da mesma forma que a temperatura, o nível de pH varia. Porém, estas variações não são consideradas um fator crítico do processo, pois ocorrem naturalmente devido a um fenômeno conhecido como auto-regulação, efetuado pelos microrganismos. No início da compostagem ocorre a formação de ácidos orgânicos (mantendo o pH por volta de 4,5) que são utilizados como matéria-prima para o metabolismo de outras espécies, envolvidas nas etapas subsequentes. Observa-se então um aumento do pH até cerca de 9,0, chegando ao final a valores em torno de 7,0 (MANCINI et al., 2007).

A temperatura também é um fator importante, principalmente no que se refere à rapidez do processo e à eliminação dos agentes patogênicos, sendo, no entanto resultante da própria atividade biológica (BETTIOL; CAMARGO, 2000; SILVA et al., 2004).

A faixa de temperatura ideal situa-se entre 40 a 65 °C (DE BERTOLDI; VALLINI; PERA, 1983). Em temperaturas acima de 63 °C, a atividade microbiana começa a diminuir rapidamente. Em valores mais elevados ultrapassa-se a temperatura ideal para as decompositoras termofílicas, prejudicando o processo de compostagem. O intervalo mais favorável para a decomposição é entre 52 a 60 °C (MILLER, 1992).

O controle do excesso de calor pode ser obtido por meio das seguintes estratégias (MILLER, 1992): controle do tamanho e da forma da massa de compostagem; melhoria da refrigeração e redistribuição de temperatura por meio do revolvimento periódico da massa compostada, provocando resfriamento por evaporação; controle de temperaturas superiores através de ventilação.

As variações de temperatura correspondem às diferentes fases do processo de compostagem. Basicamente podemos distinguir duas fases principais: a fase bio-oxidativa e a fase de cura ou maturação (CHEN; INBAR, 1993; TRAUTMANN; OLYNCIOW, 2005).

A fase bio-oxidativa compreende três etapas (KEENER; DICK; HOITINK, 2000):

- Fase mesofílica: fase inicial que dura de 1 a 5 dias, onde as bactérias mesófilas e fungos degradam compostos simples, como açúcares, aminoácidos e proteínas; aumentando rapidamente a temperatura, até cerca de 40 °C;

- Fase termofílica: onde os microrganismos termófilos degradam gorduras, celulose, hemicelulose e lignina. Durante essa fase ocorre uma intensa degradação da MO com grande aumento da temperatura e destruição de patógenos. Pode durar de poucos dias a vários meses, de acordo com as características do material compostado;
- Fase de resfriamento: Caracterizada pela diminuição da temperatura, devido à redução da atividade microbiana associada ao esgotamento de substratos orgânicos biodegradáveis, a massa de compostagem é recolonizada por microrganismos mesófilos que são capazes de degradar os açúcares restantes, celulose e hemicelulose.

A fase de cura ou maturação é a fase final, nela ocorre a estabilização ou humificação da MO, produzindo um composto maduro com características húmicas. Pode durar de semanas a meses dependendo das condições envolvidas no processo (BERNAL; ALBUQUERQUE; MORAL, 2008; FIALHO, 2007).

Os materiais lignocelulósicos, como a madeira, são constituídos principalmente pela mistura de celulose (cerca de 40%), hemicelulose (de 20 a 30%) e lignina (de 20 a 30%), constituindo a maior parte da biomassa terrestre. Sua degradação é essencial para o desenvolvimento do ciclo global do carbono (COLBERG, 1988, citado por TUOMELA et al., 2000; FIALHO et al., 2010).

A figura 01 ilustra o ciclo global do carbono em processos anaeróbio e aeróbio, mostrando a degradação de diferentes compostos no processo de biodecomposição (FIALHO, 2007).

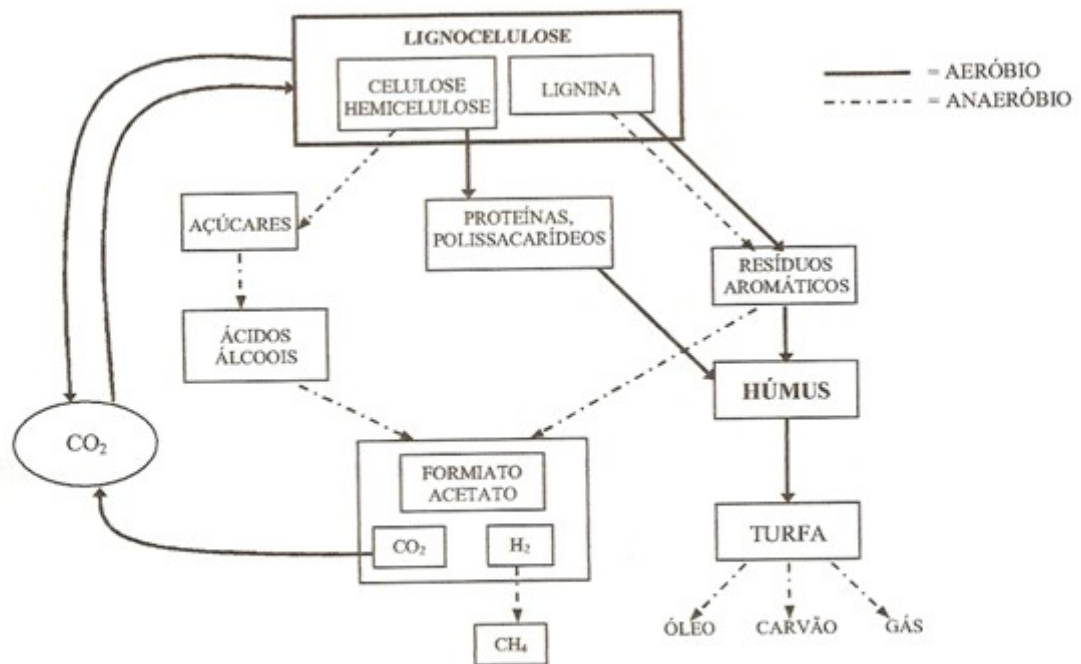


Figura 01 – Esquema apresentando o ciclo global do carbono (FIALHO, 2007).

1.4 – O Composto

O composto pode ser definido como o produto estabilizado e higienizado da biodecomposição, livre de toxidade, benéfico para o crescimento das plantas, tendo certas características húmicas, o que demonstra ser a biodecomposição de resíduos uma questão fundamental para a agricultura sustentável e de recursos de gerenciamento (BERNAL; ALBUQUERQUE; MORAL, 2008; GAJALAKSHMI; ABBASI, 2008; HAUG, 1993; JAKOBSEN, 1995; ZUCCONI; DE BERTOLDI, 1987).

No que diz respeito aos benefícios proporcionados pela adição do composto ao solo Mancini et al. (2007) cita:

- Fornecimento de elementos nutritivos ao solo - ainda que em pequenas quantidades promove um aumento de nutrientes, da biodisponibilidade, de metais e de macro e micronutrientes;

- Melhora o nível de aproveitamento dos adubos minerais - a matéria orgânica incorporada atua sobre os mecanismos de mobilidade e concentração de substâncias de interesse, evitando sua rápida infiltração ou sua dispersão no solo, aumentando o tempo de assimilação de nutrientes fornecidos às plantas;
- Solubilização de nutrientes em solos minerais - devido à ação dos ácidos orgânicos húmicos componentes das substâncias húmicas;
- Melhora na estrutura (granulação) do solo - devido ao grande poder de aglutinação apresentado pela matéria orgânica, conferindo ao solo maior capacidade de absorção e armazenamento de água. Também atua sobre a aeração, e o desenvolvimento do sistema radicular das plantas;
- Aumento da atividade microbiana no solo - a matéria orgânica adicionada serve de alimento para a microbiota do solo;
- Elevação da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo - o húmus é o maior responsável pela adsorção de nutrientes catiônicos (como nitrogênio amoniacal, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco, manganês e cobre);
- Melhoria da capacidade tampão do solo - possibilita uma rápida correção da acidez do solo, tendendo a estabilizar o pH próximo à neutralidade, e mantendo com isso, as condições reacionais do meio em que se encontram;
- Redução da toxicidade de substâncias tóxicas - as substâncias húmicas formam complexos que alteram a labilidade de espécies metálicas, e ainda interagem com compostos orgânicos artificiais como pesticidas e herbicidas, diminuindo seus efeitos nos organismos.

O principal requisito para um composto ser utilizado no solo é um elevado grau de estabilidade e maturidade, o que implica num conteúdo de MO estável e ausência de compostos fitotóxicos e patógenos para plantas e animais. A

maturidade é associada ao potencial de crescimento das plantas ou de fitotoxicidade (LANNOTTI et al., 1993), enquanto que a estabilidade geralmente é relacionada à atividade microbiana do composto. Normalmente a estabilidade e a maturidade andam juntas, pois os compostos fitotóxicos são produzidos por microrganismos em compostos instáveis (ZUCCONI et al., 1985). Muitas vezes, maturidade e estabilidade são utilizadas alternadamente. Porém cada uma delas refere-se a propriedades específicas do material.

A estabilidade refere-se a um estágio específico de decomposição da MO, relacionada aos compostos orgânicos remanescentes e da consequente atividade biológica do material (*California Compost Quality Council*, 2001). São muitas as definições utilizadas para a estabilidade dos compostos.

Bernal et al. (1998a) relaciona a estabilidade com a atividade microbiana; a *UK Composting Association* (2001) diz que estabilidade é "o grau de decomposição biológica de matérias-primas para compostagem".

Hue e Liu (1995) relacionam a estabilidade à atividade microbiana referindo-se ao potencial de geração de odor desagradável.

A maturidade refere-se às qualidades obtidas pelo composto pelo "envelhecimento" ou "cura". A *California Compost Quality Council* (2001) refere-se ao "grau ou nível de integralidade de compostagem" e a *UK Composting Association* (2001) ao "grau em que um composto amadureceu" e ao composto maduro como sendo "composto que não tenha um efeito negativo sobre a germinação de sementes ou o crescimento das plantas". Para Bernal et al. (1998a) a maturidade corresponde a "um conteúdo de MO estável e a ausência de compostos fitotóxicos e patógenos de plantas ou animais". Chen e Inbar (1993), Lannotti et al. (1993) e Hue e Liu (1995) dão definições semelhantes.

Compostos imaturos podem apresentar vários problemas durante o armazenamento, comercialização e utilização. Durante o armazenamento podem desenvolver sítios anaeróbios produzindo odores e compostos tóxicos. Ao serem adicionados ao solo, sua decomposição continua, prejudicando o crescimento das plantas, devido à diminuição da oferta de oxigênio e/ou nitrogênio ou à presença de compostos fitotóxicos.

A maturidade não é descrita por uma única propriedade sendo melhor avaliada utilizando-se dois ou mais parâmetros. A maturidade refere-se à relativa estabilidade do material, mas também se refere a propriedades químicas sobre o desenvolvimento das plantas. Compostos imaturos podem conter quantidades elevadas de amônia, ácidos orgânicos ou água com outros compostos solúveis que podem prejudicar a germinação e o desenvolvimento radicular. Para a sua utilização o composto deve ser maduro, livre destes componentes fitotóxicos (BERNAL; ALBUQUERQUE; MORAL, 2008).

Para Chen (2003) a maturidade ou estabilidade de um composto reflete o grau de decomposição da MO. A estabilidade da matéria orgânica natural é um conceito relativo sendo que sua definição ainda constitui um desafio nada fácil. A busca de parâmetros requer uma série de determinações físicas, químicas e espectroscópicas (FIALHO, 2007).

1.5 - Biodecomposição doméstica ou domiciliar

Os principais inconvenientes para o tratamento de resíduos sólidos urbanos em escala industrial, tanto para processos aeróbios como principalmente para os anaeróbios, são os custos para a instalação e manutenção de usinas de tratamento.

No caso da biodecomposição doméstica este tipo de inconveniente não existe, pois ela requer custos mínimos, podendo ser realizada por qualquer pessoa em sua própria residência, com vários benefícios.

Utilizando a biodecomposição doméstica é possível transformar os resíduos orgânicos domiciliares em um adubo que poderá ser utilizado pela própria pessoa ou comercializado. Isto provoca uma redução de 50% a 60% dos resíduos sólidos urbanos, facilitando a coleta seletiva para a reciclagem, diminuindo os custos com coleta, transporte, entre outros. (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006; GAJALAKSHMI; ABBASI, 2008; OLIVEIRA; AQUINO; CASTRO NETO, 2005).

Este tema tem sido objeto de estudo de muitos autores, sendo abordado de diversas maneiras, inclusive sua utilização como ponto de partida para a Educação Ambiental, tanto em escolas como em comunidades carentes (BRADFORD; MCGREGOR; SIMON, 2008; SANTOS; FEHR, 2008).

A compostagem doméstica é realizada colocando o material a compostar na forma de pequenas pilhas ou leiras ou em compartimentos fechados denominados biodecompositores, digestores, reatores, compostores ou composteiras.

As pilhas ou leiras devem ter de 1,2 a 1,5 m de altura, 1,5 a 2 m de largura e 2 a 4 m de comprimento. Essas dimensões podem ser alteradas em função da quantidade de resíduos domésticos e do espaço disponível, não devendo, no entanto ser inferior a 1,0 m³ (1,0 m de altura x 1,0 m de largura x 1,0 m de comprimento) o que dificultaria a manutenção da temperatura ideal (OLIVEIRA; AQUINO; CASTRO NETO, 2005; KIEHL, 1998).

Quanto aos biodecompositores, existem vários tipos, de pequenas dimensões, que podem ser confeccionados com materiais alternativos, sendo também encontrados no comércio especializado.

O biodecompositor mais simples consiste em um buraco feito na terra com cerca de 60 cm de diâmetro e 35 cm de profundidade, onde são colocados os resíduos orgânicos que são em seguida cobertos com uma camada de terra ou folhas secas.

Na literatura são encontradas referências a vários tipos de biodecompositores domésticos que podem ser construídos. Entre estes se destacam basicamente três tipos:

- Biodecompositores de latões ou tambores de plástico ou metal os quais podem ser simples, isto é, formados por apenas uma unidade, ou duplos, formados por duas unidades, uma menor colocada dentro de outra maior, geralmente em cima de tijolos. Também podem ser feitos com o tambor na horizontal fixado num eixo rotatório.
- Biodecompositores de madeira, constituídos basicamente de caixas de madeira, com tampas, de dimensões variáveis.
- Biodecompositores de tijolos, cimentados ou simplesmente empilhados, formando compartimentos quadrados ou retangulares, sobre o próprio solo. A preferência é por tijolos empilhados por diversos motivos: apresentam um custo menor, tornam mais fácil o manuseio do material, permitem alterar as dimensões conforme a quantidade do material, facilitam a limpeza, etc. (BRADFORD; MCGREGOR; SIMON, 2008; GAJALAKSHMI; ABBASI, 2008; KIEHL, 1998; SANTOS; FEHR, 2008).

A compostagem também pode utilizar minhocas que são colocadas no interior do reator para agilizar o processo, sendo chamadas de *agentes compostores*. Neste caso a compostagem denomina-se vermicompostagem (BIDONE, 1999; BRADFORD; MCGREGOR; SIMON, 2008; CARVALHO, 2009).

Bradford, McGregor e Simon (2008) trabalharam com compostagem doméstica utilizando biodecompositores fechados, formados por tambores de 250 L montados horizontalmente em um eixo de aço suportado por uma estrutura com perfis de ferro em “L” de 50 mm (figura 02). Na área lateral do tambor um retângulo é recortado, sendo depois recolocado no lugar por meio de dobradiças e de um fecho, permitindo fechar o cilindro para fazê-lo girar em torno do eixo e revirar o material em seu interior. Com o barril virado de modo a ter a abertura para cima, são feitas duas linhas de seis furos (4 mm de diâmetro) na parte voltada para o chão, de modo a facilitar a drenagem do excesso de umidade. Nas duas faces circulares do cilindro são feitos 11 furos (de 4 mm) para permitir maior aeração. Para realizar a compostagem coloca-se no interior do tambor resíduos orgânicos domiciliares acondicionados com palha, podas e serragem.



Figura 02 - Biodecompositor desenvolvido por Bradford, McGregor e Simon (2008).

A literatura tem dado ênfase à biodecomposição aeróbia, ou compostagem, a qual requer cuidados contínuos com a aeração, realizada pelo revolvimento do material compostado. Porém também existe a possibilidade de se utilizar reatores fechados, sem a necessidade dos cuidados constantes com a aeração, o que até o

momento não foi devidamente estudado. Neste processo coloca-se diariamente, no biodecompositor, porções de ROD, acondicionadas com serragem. Antes de serem colocados, os componentes são misturados com um revolvimento intenso, de modo que ocorre uma aeração significativa do material, proporcionando uma degradação aeróbia. Depois o material permanece estático, levando à ocorrência de processos de degradação anaeróbia, nas camadas que vão ficando sobrepostas, pelo acréscimo diário de mais material. No final deste processo também ocorre a formação de um composto que pode ser aplicado ao solo.

Para um melhor conhecimento sobre os processos de biodecomposição doméstica, das características dos compostos obtidos e das suas propriedades torna-se necessário um monitoramento dos processos, com acompanhamento das alterações físicas, químicas e biológicas envolvidas e a utilização de diferentes métodos analíticos.

1.6 – Monitoramento do composto

As propriedades químicas, físicas, espectroscópicas, bioquímicas e microbiológicas dos compostos têm sido bastante estudadas, e apesar de vários índices de maturidade já terem sido propostos ainda não existe um definitivo. A falta de critérios confiáveis para a avaliação da qualidade dos compostos e uma melhor compreensão das transformações que ocorrem durante os processos de biodecomposição constituem um grande obstáculo para a sua utilização na agricultura (CHEN, 2003; FIALHO, 2007).

A maturidade dos compostos também pode ser relacionada à estabilidade microbiana a qual pode ser determinada através da medida da biomassa

microbiana, da sua atividade metabólica e da concentração dos constituintes facilmente biodegradáveis. Métodos para a avaliação da estabilidade por meio do metabolismo latente utilizam a determinação do consumo de oxigênio ou da produção de CO₂ (referente à atividade respiratória) e o auto-aquecimento. Todos são indicativos da degradação da matéria orgânica pela atividade microbiana, sendo, portanto inversamente proporcionais à estabilização do composto (BERNAL et al., 1998b; FIALHO, 2007; HUE; LIU, 1995; TIQUIA, 2005).

Outro parâmetro para avaliar a estabilidade do composto refere-se à sua fitotoxicidade observada na germinação de sementes e crescimento de plantas (BERNAL et al., 1998b; CHEN, 2003; WANG et al., 2004). Chefetz et al. (1996) realizaram a aplicação de compostos, com diferentes tempos de compostagem, na produção de pepinos. Os compostos imaturos inibiram o crescimento, e os compostos maturados aumentaram a produção, o que demonstra a importância da utilização de compostos maturados na agricultura (FIALHO, 2007).

Existem várias propostas para a determinação do índice de estabilização de compostos. Algumas se baseiam nas características físicas do material, como o tamanho das partículas, odor e temperatura, as quais proporcionam uma idéia geral do estágio de decomposição, porém fornecem poucas informações sobre o grau de maturação do composto. Alguns parâmetros químicos como a razão C/N, o teor de nitrogênio orgânico, a capacidade de troca catiônica (CTC), análise elementar, concentração de carbono total extraído do composto, razão entre frações de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (AH/AF) também são utilizados para monitorar o processo de biodecomposição (BERNAL et al., 1998b; GRIGATTI; CIAVATTA; GESSA, 2004; HSU; LO, 1999; SANCHEZ-MONEDERO et al., 2002; SENESI et al., 2007; TIQUIA, 2005)

Análises espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear de C¹³, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Fluorescência, Absorção de luz na região do UV/Vis e IV com Transformada de Fourier, têm sido bastante utilizadas no monitoramento do processo de compostagem, como também para obter informações sobre as características do composto obtido (CHEN, 2003; OUATMANE et al., 2002; PROVENZANO et al., 2001).

1.7 - Técnicas analíticas utilizadas no monitoramento do processo de biodecomposição e na caracterização dos compostos obtidos

Para realizar o monitoramento dos processos de biodecomposição e a caracterização dos compostos obtidos têm sido utilizadas diferentes técnicas analíticas, para obter informações a respeito das transformações ocorridas durante o processo bem como sobre a natureza das substâncias encontradas no produto final. Dentre essas técnicas pode-se destacar: análise elementar, espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

1.7.1- Análise elementar

A análise elementar é utilizada para se obter dados quantitativos sobre a presença dos seguintes elementos: carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), os quais correspondem a 100% da composição da MO livres de cinzas. A composição elementar em relação a estes elementos pode trazer inúmeras informações importantes sobre a MO e as SH (STEVENSON, 1994).

Através dos resultados da análise elementar determinam-se as razões C/N, O/C e H/C as quais auxiliam na determinação da estrutura da MO presente. (STEELINK, 1985).

Por meio da razão O/C obtém-se informações sobre carboidratos e ácidos carboxílicos presentes e também sobre o local de procedência da MO (CAMPOS, 2004).

A razão C/N é utilizada como um indicador da capacidade de degradação dos resíduos pelos microorganismos, sendo considerada a faixa entre 25 a 40 como a ideal para o início do processo de biodecomposição, pois se considera que os microorganismos necessitam de 30 partes de C por unidade de N, (FIALHO , 2007; TUOMELA, et al., 2000). Porém alguns resíduos orgânicos com a razão C/N situados nesta faixa podem apresentar grandes quantidades de lignina e/ou celulose, o que dificulta a sua degradação. Isto ocorre principalmente com resíduos de plantas, cujos principais componentes são celulose, hemicelulose e lignina, sendo esta última a de mais difícil degradação (LÓPEZ et al., 2002).

A variação da relação C/N é um dos parâmetros mais empregados para avaliar o processo de degradação da MO, indicando o seu grau de estabilização. Durante o processo de biodecomposição aeróbia, parte do carbono, presente na MO, vai sendo eliminado na forma de gás carbônico. Porém não existe um consenso na literatura quanto ao valor exato da relação C/N para indicar uma baixa atividade microbiana e uma possível estabilização do material. Segundo Tomati et al. (2001) um composto maturado deve apresentar uma relação C/N inferior a 20, já para Pulicino (2002) esta relação deve estar entre 11 e 22. Outros autores consideram que para indicar uma baixa atividade microbiana e uma possível estabilização do material os valores devem estar em torno de 10 (BERNAL et al., 1998c; BISHOP;

GODFREY, 1983; CHEFETZ et al., 1996; MANCINI et al., 2007; PROVENZANO et al., 2001).

Porém, como os compostos obtidos na biodecomposição são bastante complexos, a análise elementar serve apenas para dar informações gerais. Desta forma um estudo mais aprofundado exige o uso de outras técnicas (CAMPOS, 2004; FIALHO, 2007).

1.7.2 - Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis)

As radiações ultravioletas encontram-se na faixa de comprimento de onda situada entre 200 nm a 400 nm e as de luz visível entre 400 nm a 800 nm. Estas radiações provocam transições eletrônicas onde os elétrons ligantes σ e π e os não ligantes n são promovidos do estado fundamental para os estados excitados σ^* e π^* , denominados antiligantes. Estas transições vão ser detectadas na forma de picos proporcionais à probabilidade de ocorrência da transição e à concentração da molécula na amostra. Devido às associações dos estados rotacionais e vibracionais estes picos aparecem alargados formando bandas de absorção UV/Vis, as quais apresentam como principais características a sua posição e a sua intensidade. A posição da banda de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação que possui a energia necessária para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade da banda de absorção depende de dois fatores: a probabilidade de interação entre a radiação e o sistema eletrônico, e a diferença entre os estados fundamental e excitado (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O espectro eletrônico é usualmente representado como um gráfico de absorbância em função do comprimento de onda da irradiação onde os parâmetros

usados para caracterizar uma ligação são a energia dada pelo comprimento de onda λ (nm) no máximo de sua absorção e sua intensidade.

A intensidade de luz é medida usando a lei de Beer-Lambert para um certo comprimento de onda:

$$\log_{10} (I_0/I) = \epsilon cL \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

I_0 = radiação incidente na amostra;

I = radiação transmitida pela amostra;

c = concentração da amostra;

ϵ = coeficiente de extinção molar;

L = caminho ótico que a radiação percorre pela cela.

A absorção no UV/Vis pela MO sofre influência do pH (que deve situar-se entre 7,0 e 8,0), do tipo de solvente e da concentração salina (CHEN et al., 1977).

A cor de um composto é determinada por uma parte da molécula denominada cromóforo. Como nas macromoléculas húmicas existe uma grande variedade de grupos cromóforos seus espectros são formados pela sobreposição de várias bandas sem picos definidos.

Nas análises envolvendo SH provenientes de solo costuma-se utilizar a razão E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias em 465 nm e em 665 nm) a qual fornece informações sobre o grau de condensação da cadeia carbônica a qual se relaciona ao grau de humificação das SH (CHEN et al., 1977; STEVENSON, 1994). Esta razão diminui à medida em que diminuem os grupos alifáticos e aumentam as massas molares, a condensação dos carbonos aromáticos e a aromaticidade, sendo empregada como um indicador do grau de humificação (STEVENSON, 1994). Quando a razão E_4/E_6 for baixa pode ser um indicador de um alto grau de

condensação dos constituintes aromáticos e quando for alta sugere a presença de mais estruturas alifáticas (OUATMANE et al., 2002).

Estudos realizados por Saab e Martin-Neto (2007) utilizando RMN CP/MAS (polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico) de C^{13} em estado sólido, empregando a técnica DD (desacoplamento defasado), na análise de AH, demonstraram que a razão E_4/E_6 está associada à quantidade de anéis aromáticos condensados e não com a aromaticidade total da amostra.

De acordo com Stevenson (1994) para AH extraídos de solos a razão E_4/E_6 é inferior a 5,0 enquanto que para AF é de 6,0 a 8,5.

Também se utilizam as razões E_2/E_3 (razão entre as absorvâncias em 250 nm e 365 nm), a qual é mais empregada para substâncias húmicas aquáticas, pois estas absorvem muito pouco na região em que se medem as razões E_4/E_6 , provavelmente por apresentarem uma estrutura menos condensada.

A razão E_2/E_3 também é utilizada para indicar o grau de aromaticidade empregando-se a equação sugerida por Peuravuori e Pihlaja (1997):

$$\text{Aromaticidade} = 52,5 - 6,78 \cdot E_2/E_3 \quad (\text{Equação 2})$$

1.7.3 - Espectroscopia no infravermelho (IV)

A radiação infravermelha situa-se no espectro eletromagnético aproximadamente entre as regiões das microondas e do visível.

Uma radiação infravermelha com número de onda menor que 100 cm^{-1} ao ser absorvida por uma molécula converte-se em energia de rotação molecular. Este processo é quantizado e origina um espectro formado por uma série de linhas separadas.

Uma radiação infravermelha com número de onda de aproximadamente 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} ao ser absorvida por uma molécula converte-se em energia de vibração molecular. Este processo também é quantizado, mas ao invés do espectro ser formado por linhas ele aparece como uma série de bandas. Isto ocorre porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacionais. São essas bandas de vibração-rotação que são utilizadas na espectroscopia de IV, principalmente as situadas na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . As frequências, os comprimentos ou os números de onda estão relacionados às massas relativas dos átomos, às constantes de força das ligações e à geometria dos átomos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A análise espectroscópica no infravermelho tem sido bastante empregada no estudo da MO e das SH. Os espectros obtidos apresentam diversas bandas correspondentes a diferentes grupos funcionais que permitem avaliar as transformações ocorridas com a MO durante os processos de biodecomposição e dar indicações referentes à sua estabilização ou humificação (CAMPOS, 2004; DAVIS et al. 1999; LOBARTINI et al., 1991; LOBARTINI; TAN, 1988; MARLEY et al., 1993; MIKKI; SENESI; HANNINEN, 1997).

Os espectros de IV são dados em número de ondas (cm^{-1}) que correspondem ao inverso do comprimento de onda (λ).

Na tabela 1 temos os principais grupos de absorção no IV para SH.

Número de onda	Atribuições
3395-3400 cm^{-1}	estiramento OH ligado e estiramento N-H
2930 cm^{-1}	estiramento CH alifático
1705-1716 cm^{-1}	estiramento C=O de acetona e de ácidos COOH
1630-1650 cm^{-1}	estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato COO^- , estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias
1510 cm^{-1}	deformação N-H de amida secundária e estiramento C=C dos aminoácidos
1450 cm^{-1}	deformação C-H dos $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$
1420 cm^{-1}	estiramento assimétrico C-O, deformação O-H e deformação C-O-H dos COOH e estiramento simétrico dos íons COO^-
1230 cm^{-1}	estiramento simétrico C-O e deformação OH dos COOH
1125 cm^{-1}	estiramento C-O de álcoois, éteres, ésteres e COOH
1035 cm^{-1}	estiramento C-O de polissacarídeos

1.7.4 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13})

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tem sido bastante empregada no estudo da MO e das SH.

Os prótons, como os elétrons, possuem “spin”, que pode ser relacionado a um movimento de rotação. Por possuírem carga elétrica este movimento faz com que se comportem como minúsculos ímãs, podendo assumir duas orientações: \uparrow (α) ou \downarrow (β).

O núcleo de um átomo também possui spin, denominado “número quântico do momento angular” ou “spin nuclear” (ℓ). A RMN só é observada para isótopos que possuem $\ell \neq 0$, como por exemplo, aqueles que possuem número atômico ímpar: H^1 , C^{13} , N^{15} , O^{17} , etc. Núcleos que possuem $\ell = \frac{1}{2}$, como o H^1 ou o C^{13} podem assumir, como os prótons e elétrons, dois estados de spin: \uparrow (α) ou \downarrow (β).

Quando um campo magnético externo é aplicado estas duas orientações correspondem a energias diferentes e a separação entre elas é proporcional à intensidade do campo aplicado. Esta separação corresponde à frequência da radiação eletromagnética absorvida. Ao se submeter a amostra a radiação eletromagnética, os núcleos mudam de uma orientação para outra quando a energia

dos fótons incidentes for igual à diferença de energia entre as duas orientações de spin. Denomina-se *condição de ressonância* a coincidência entre a diferença de energia entre as duas orientações de spin e a radiofrequência. São empregados ímãs supercondutores para gerar campos magnéticos muito intensos e para que ocorra ressonância são necessárias radiações de radiofrequência da ordem de 400 MHz. Ao se satisfazer a condição de ressonância a radiação será fortemente absorvida fazendo com que um pico fino seja observado no sinal de saída do detector (ATKINS; JONES, 2006).

Ao absorver a energia eletromagnética o núcleo passa para um estado de energia mais elevado e depois retorna ao estado fundamental, o que se denomina processo de relaxação que pode ocorrer de diferentes maneiras. No processo de relaxação longitudinal ou spin-rede ocorre a transferência de energia do núcleo no estado excitado para as moléculas mais próximas (rede molecular), sendo a eficiência do processo caracterizada pela constante de tempo T_1 . Na relaxação transversal ou spin-spin, com constante de tempo T_2 , acontece a transferência de energia de um núcleo para o outro. Não ocorre perda de energia no processo, porém o espalhamento (defasagem) de energia entre os núcleos causa perda de sinal e o alargamento do pico de absorção (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007; GIL; GERALDES, 1987).

Por meio da espectroscopia de RMN é possível analisar amostras sólidas e líquidas, medindo as pequenas diferenças de energia (deslocamentos químicos) que refletem pequenas diferenças na estrutura molecular. Amostras sólidas têm sido bastante utilizadas por apresentarem a vantagem de não destruir a amostra, a qual pode ser utilizada para outras análises, e dispensarem o uso de solventes. A caracterização da MO e SH por RMN de C^{13} é realizada preferencialmente no estado

sólido devido à concentração das amostras serem muito pequenas em solução (ADANI et al., 2006; CHEFETZ et al., 1998b; CONTE et al., 1997; FIALHO, 2007; GONZÁLEZ-PÉRES et al., 2004; KNICKER, 2000; PRESTON, 1996).

A RMN de C^{13} em estado sólido apresenta alguns problemas práticos. A resolução dos espectros é limitada pelas interações magnéticas dipolares e quadrupolares e pelo deslocamento químico anisotrópico, o que pode levar a um grande alargamento das linhas detectadas. A sensibilidade é muito baixa devida à pequena abundância isotópica do C^{13} em relação ao C^{12} , que é de 1,1%. O tempo de relaxação em análises de amostras sólidas é bastante longo tornando o processo muito demorado (CAMPOS, 2004; FIALHO, 2007).

Para eliminar estas limitações da análise por espectroscopia de RMN de C^{13} em amostras sólidas foram desenvolvidas determinadas técnicas como por exemplo: polarização cruzada (CP), rotação segundo o ângulo mágico (MAS) e desacoplamento de alta potência (DEC) (CAMPOS, 2004; FIALHO, 2007; STEVENSON, 1994).

Lu, Hanna e Johnson (2000) efetuaram análises de SH provenientes de solos, de turfa e de pântanos empregando RMN CP/MAS de C^{13} em estado sólido, análise elementar e pirólise-cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (Py-CG/MS). Analisando os resultados obtidos por RMN C^{13} os autores puderam concluir que carbonos aromáticos, carbonos alifáticos e grupamentos carboxílicos encontravam-se presentes em todas as amostras.

Malcom (1990) ao estudar AH de diferentes origens utilizando RMN CP/MAS de C^{13} em estado sólido observou que os espectros obtidos eram semelhantes com exceção de três picos: C aromáticos, C fenólicos e C metoxílicos. Os picos de C

aromáticos e de C metoxílicos eram mais intensos nos AH de solos que de rios enquanto que o pico de C fenólicos apresentava baixa intensidade para AH de solo.

Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre as regiões de absorção por RMN CP/MAS de C¹³ em estado sólido de grupamentos químicos para a MO e as SH (CAMPOS, 2004; VAN BERGER et al. 1997; WILSON, 1987; WILSON; HATCHER, 1988).

Os espectros de RMN são dados em deslocamento químico ou constante de blindagem nuclear σ_i (ppm) a qual é dada pela seguinte fórmula:

$$\sigma_i = \nu_i - \nu_r / \nu_1 \times 10^6 \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

ν_i = frequência do núcleo

ν_r = frequência da referência TMS (tetrametilsilano)

ν_1 = frequência da fonte

Na tabela 2 temos os principais grupos funcionais detectados por RMN de C¹³ em estado sólido.

Tabela 2 – Principais grupos funcionais detectados por RMN de C¹³ em estado sólido (CAMPOS, 2004).

Máximo do pico	Origem do sinal
32-33 ppm	C associado a grupos metileno em longas cadeias alifáticas e C parafínicos.
57-59 ppm	C alifáticos em grupos metoxílicos (OCH ₃) e nitrogenados (aminoácidos, peptídeos e proteínas).
73-75 ppm	C alifáticos ligados a grupos éter e OH (carboidratos).
131-133 ppm	C de anéis aromáticos ligados a grupos alquila e não a elementos eletronegativos como O e N.
156 ppm	C fenólicos ou O-aromáticos, podendo ter também contribuição de C aromáticos contendo N ou grupos éteres.
176 ppm	C grupos carboxílicos (-COOH).
210 ppm	C de grupos carboxílicos de ésteres e amidas.

2 - JUSTIFICATIVA

A geração de resíduos tem aumentado exponencialmente, constituindo um dos grandes problemas da atualidade.

A reciclagem torna-se cada vez mais importante e necessária. Porém para a fração orgânica, que representa uma grande parte destes resíduos, uma das alternativas mais viáveis é a biodecomposição.

A biodecomposição doméstica pode ser realizada por qualquer pessoa, em sua própria casa, com custos mínimos. Os benefícios são vários, minimizando enormemente os problemas da disposição final dos RSU. Através dela cada cidadão pode transformar os resíduos orgânicos gerados em sua residência em um adubo orgânico que poderá ser utilizado por ele mesmo ou comercializado, reduzindo de 50 % a 60% do lixo domiciliar, facilitando a coleta seletiva para a reciclagem.

A ONG *Mother Earth Foundation* (Fundação Mãe Terra), que trabalha com gestão ecológica de resíduos sólidos nas Filipinas, aliando compostagem doméstica com reciclagem, conseguiu uma redução de 90% dos resíduos sólidos urbanos de algumas comunidades e municípios (MENDOZA, 2008).

Segundo o *Jornal da Ciência* (21/07/2011), órgão da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, em “A logística do lixo”, a nova lei federal do setor, aprovada no ano passado, obriga as prefeituras a elaborar planos para a gestão de resíduos até agosto de 2012, sem os quais não terão acesso a recursos da União. Somente o material não reciclável poderá ser destinado aos aterros sanitários e os lixões a céu aberto, existentes em mais da metade das cidades brasileiras, devem ser erradicados até 2014. Carlos Silva, diretor da Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE), afirma: "Os planos

municipais começam a definir os rumos dos investimentos. É grande a perspectiva de expansão diante do grande volume de lixo gerado no país ainda sem uma solução adequada", lembrando que o Reino Unido, por exemplo, produz 90% menos resíduos que o Brasil, mas tem números de mercado praticamente iguais. Silva defende taxar a população pelo serviço do lixo, cobrança adotada atualmente por 4% dos municípios.

Este cenário torna ainda mais promissora a alternativa da biodecomposição doméstica, pois a taxa cobrada deve ser proporcional à quantidade de lixo produzida, ou seja, quanto menos lixo produzido numa residência, menor a taxa cobrada.

É muito importante o desenvolvimento de estudos sobre os diferentes tipos de biodecompositores, bem como sobre os diferentes materiais empregados no acondicionamento do material (geralmente poda ou serragem), juntamente com os demais fatores que intervêm no processo. Pois, embora a biodecomposição seja um processo natural, para que seja eficiente é necessário o controle de vários fatores para otimizar o processo, evitar problemas ambientais e para a produção de um composto de qualidade. Para isso, nas últimas décadas, as pesquisas têm sido focalizadas no estudo das interações complexas entre os fatores físicos, químicos e biológicos envolvidos nos processos de biodecomposição. O controle de parâmetros tais como relação C/N, temperatura, pH e umidade têm demonstrado ser a chave para a otimização da biodecomposição, uma vez que determinam as condições ideais para o desenvolvimento microbiano e a degradação da MO. Além disso, estudos de análises espectroscópicas do composto produzido podem trazer informações para melhorar a eficiência dos processos de biodecomposição. Na literatura encontram-se vários trabalhos envolvendo análises espectroscópicas de

RMN de C^{13} , espectroscopia no ultravioleta/visível e espectroscopia no infravermelho; para caracterizar os compostos provenientes dos processos de biodecomposição. Entretanto, ainda são poucos os estudos utilizando análises espectroscópicas para caracterização dos compostos produzidos em biodecompositores fechados para o tratamento de resíduos orgânicos domiciliares. Portanto, é de extrema importância realizar estudos mais aprofundados sobre diferentes configurações de compostores fechados, os melhores parâmetros para o seu funcionamento e também, realizar análises espectroscópicas dos compostos produzidos para um melhor entendimento de suas propriedades e possíveis aplicações.

3 - OBJETIVOS

3.1 - Gerais

Estudar o processo de biodecomposição de Resíduos Orgânicos Domésticos (ROD) em reatores fechados e caracterizar o material obtido utilizando métodos convencionais e técnicas espectroscópicas.

3.2 - Específicos

- Estudar e definir os melhores parâmetros para a biodecomposição de ROD por meio de um reator “BIOLAR”.
- Caracterizar as transformações físicas e químicas durante o processo de biodecomposição;
- Caracterizar as variações da matéria orgânica no início e no decorrer do processo de biodecomposição utilizando técnicas espectroscópicas: UV/Vis, IV e RMN de C¹³;
- Caracterizar o composto obtido pelo método de biodecomposição e verificar sua potencialidade como fertilizante orgânico.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Montagem do experimento

No presente trabalho foi realizado um estudo sobre o biodecompositor denominado “BIOLAR”, desenvolvido pelo engenheiro agrônomo Célio Luís Franco de Almeida e pelo [ambientalista](#) Antonio Barbosa Pereira, membros da Associação de Proteção ao Meio [Ambiente](#) de Moji - Guaçu (Aproma), SP.

Este tipo de biodecompositor é feito com um tambor de metal e um balde de plástico com tampa.

No fundo do tambor foi realizada uma perfuração central e 4 perfurações em volta, com cerca de 2 cm de diâmetro, para permitir o escoamento do chorume, que possa vir a ser formado, para o solo. O tambor é colocado diretamente sobre o solo, podendo também ser enterrado alguns centímetros. Em vez das perfurações também pode-se retirar o fundo, colocando-se em seu lugar uma tela de mosqueteiro.

O balde de plástico foi cerrado ao meio horizontalmente. Na parte superior do tambor foi feita uma abertura circular onde o balde é encaixado, penetrando cerca de 8 cm para dentro do tambor e ficando com cerca de 6 cm para fora. O balde fica sendo a tampa do biodecompositor.

Na parte lateral do balde, que fica fora do tambor, são realizados furos de cerca de 1 mm, para que ocorram trocas gasosas entre o interior do tambor e o meio exterior. Esses furos devem ser distribuídos de maneira uniforme, devendo ser em torno de 60, caso os reatores recebam luz solar durante todo o dia; 120, caso recebam luz solar durante a metade do dia; e 180, caso permaneçam na sombra.

Neste caso foram realizados 120 furos, pois o reator receberá luz solar durante a metade do dia.

Foram confeccionados dois reatores utilizando dois tambores de metal de 200 L.

Os reatores foram colocados juntos, no interior de um abrigo de madeira, com telhado, tendo parte da parede frontal removível.

Optou-se pela colocação dos biodecompositores neste abrigo devido aos aspectos climatológicos da região, nesta época do ano, que envolvem chuvas e baixas temperaturas, principalmente durante a noite.

Nas figuras 03 e 04 pode-se observar fotos dos biodecompositores.



Figura 03 - Biodecompositores no interior do abrigo.



Figura 04 - Biodecompositores abertos.

Na figura 05 estão representadas as dimensões do biodecompositor.

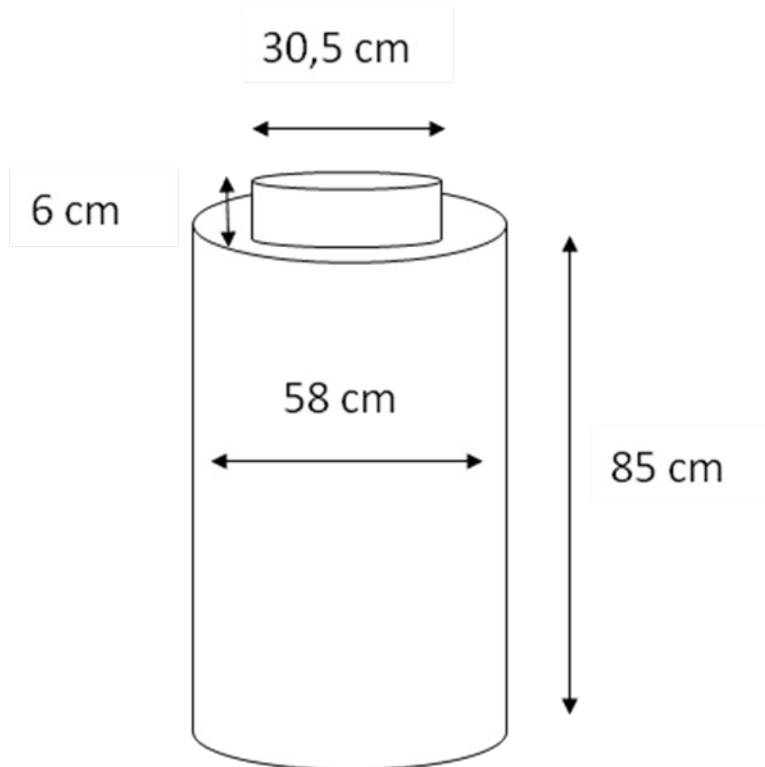


Figura 05 - Dimensões do biodecompositor.

Inicialmente colocou-se uma camada de serragem na base dos reatores, com uma altura de cerca de 10 cm. Depois disto foram colocados ROD, acondicionados com serragem, diariamente, em ambos os reatores.

Proporções de serragem/ROD em cada reator:

Reator I: Proporção serragem/ROD = 1/24 em massa ou 17% em volume.

Proporção utilizada pelos idealizadores do BIOLAR.

Reator II: Proporção serragem/ROD = 1/6 em massa ou 52% em volume.

Proporção recomendada por Maragno, Trombini e Viana (2007), utilizada em estudos com biodecompositores similares, para se obter valores próximos à proporção ideal C/N recomendada pela literatura, que corresponde aproximadamente a 30 (BIDONE, 1999; BISHOP; GODFREY, 1983; CASTILHOS JÚNIOR et al., 2006; KIEHL, 1998; MANCINI et al., 2007).

No início foram coletadas amostras dos materiais colocados nos reatores, as quais foram submetidas a análise elementar.

Após 40 dias de colocação diária de material foram preenchidos cerca de $\frac{3}{4}$ do volume de cada biodecompositor. A colocação de material foi interrompida, dando-se sequência ao monitoramento até o final do processo, que teve duração de 210 dias.

Para o monitoramento do processo de biodecomposição foram coletadas amostras, a cada 15 dias, em pontos aleatórios, no interior dos reatores, nas camadas superficiais, onde se inicia a estabilização.

A coleta de amostras foi realizada no 1º dia, e depois após 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195 e 210 dias, respectivamente. A cada coleta foram retiradas aproximadamente 100 g de amostras de cada biodecompositor. Estas amostras foram homogeneizadas, sendo então retiradas 20 g para a realização das análises.

O monitoramento da temperatura foi realizado diariamente, desde o início da colocação do material, em regiões diferenciadas dos biodecompositores, designadas por “topo”, “meio” e “fundo”. Estas regiões foram consideradas da seguinte maneira:

- topo: da superfície até uma profundidade de cerca de 10 cm;
- meio: uma faixa de cerca de 10 cm situada na parte mediana de profundidade da massa contida no biodecompositor;
- fundo: uma faixa compreendida entre 15 a 25 cm do fundo.

4.2 - Análises físicas e químicas

4.2.1 - Temperatura

As medidas de temperatura foram realizadas diariamente, entre 17:00 h e 18:00 h, desde o primeiro dia em que iniciou-se a colocação de material no interior dos biodecompositores, até o final do processo. Foi utilizado um termômetro de mercúrio, com graduação de -10 °C a 110 °C, acoplado a uma haste de PVC com aproximadamente 50 cm de comprimento.

As medidas foram efetuadas introduzindo a haste com o termômetro, no interior dos reatores, bem no centro da massa, em três pontos: topo, meio e fundo. Desta forma pode-se avaliar as variações de temperatura, em diferentes camadas de cada biodecompositor, durante o desenvolvimento do processo (LEITÃO, et al. 2007).

4.2.2 - Umidade

O teor da umidade foi determinado pela diferença na massa da amostra antes e depois do material ser seco em estufa a 60 °C até massa constante.

4.2.3 - pH

A determinação do pH pode ser feita diluindo-se a amostra em água ou em solução de cloreto de cálcio. O pH em água determina apenas a concentração dos cátions hidrogênio em solução, não indicando aqueles retidos na superfície dos

colóides. Utilizando-se a solução de cloreto de cálcio, os cátions hidrogênio encontrados na superfície dos colóides são desalojados, passando para a solução, de modo que esta determinação apresenta sempre valores um pouco mais baixos do que aqueles encontrados com água (KIEHL, 1985).

Inicialmente foram pesadas 0,5 g de amostra seca a 60° C à qual se adicionou 5 mL de solução de CaCl₂, 0,01 mol L⁻¹. A mistura foi agitada por 30 minutos em agitador orbital e a leitura de pH foi realizada em pHmetro com eletrodo combinado de vidro. Foram efetuadas quatro repetições. (FIALHO, 2007; RAIJ et al., 2001).

4.2.4 - Análise elementar

A análise química elementar foi realizada empregando-se um aparelho CHNS-O da marca Fisions, EA 1108 do Instituto de Química de São Carlos – SP. As porcentagens dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foram obtidas diretamente e a porcentagem do elemento oxigênio (O) foi obtido por diferença.

4.2.5 - Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A determinação da CTC foi realizada com base na metodologia de Rodella e Alcarde (1994) que efetuaram uma adaptação da metodologia da *Association of Official Analytical Chemists* empregada para análise de CTC de turfa (WILIAMS, 1984).

Foram pesados aproximadamente 2,000 g de composto e 1,000 g de carvão ativado sendo ambos transferidos para um balão de 250 mL ao qual foi adicionado 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹. A mistura permaneceu sob agitação durante 30 minutos em agitador de Wagner.

Depois foi realizada a filtração a vácuo utilizando um disco de papel faixa azul no funil de Büchner. O papel encontrava-se umedecido, sendo aplicada sucção moderada. Foram realizadas sucessivas lavagens, com água destilada, do material orgânico retido no funil. O material foi desagregado com jatos de água provenientes de uma pisseta, enchendo o funil até 1 cm da sua borda. A próxima lavagem foi realizada após todo o líquido da lavagem anterior ter sido drenado. Fez-se um número suficiente de lavagens para se obter um volume de 350 mL no kitassato.

Após as lavagens efetuou-se a troca do kitassato por outro de igual capacidade, transferindo-se 10 alíquotas de 10 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ com pH 7,0, distribuindo sobre toda a superfície do material orgânico sob vácuo reduzido, a fim de permitir uma lenta percolação. Após a porção anterior ter passado para o kitassato adicionou-se uma nova porção de solução de acetato de cálcio. Depois de se adicionar 100 mL de acetato de cálcio o material orgânico foi lavado com água destilada até atingir um volume de aproximadamente 300 mL no kitassato. Esta solução foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL e titulada com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, previamente padronizada, empregando-se fenolftaleína como indicador.

Realizou-se uma análise utilizando somente o carvão ativado, sem a presença da amostra.

O cálculo da CTC foi feito empregando-se a seguinte equação:

$$CTC(\text{mmol}_C \text{ Kg}^{-1}) = \frac{(V_A - V_B) \times C}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde V_A e V_B correspondem aos volumes da solução de NaOH, em mL, gastos nas titulações das amostras e da mistura dos reagentes sem a amostra, respectivamente. C é a concentração da solução de NaOH padronizada (em mol L⁻¹) e m é a massa de amostra utilizada (em Kg).

A relação CTC/ C foi calculada dividindo-se o valor da CTC (em mmol_c Kg⁻¹) pelo teor de C (em g Kg⁻¹) (FIALHO, 2007).

4.2.6 - Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada empregando-se cadinhos de porcelana, previamente calcinados a 800 °C, por 2 horas. Cerca de 20 mg de amostra foi calcinada a 600 °C durante 2 horas. O teor de cinzas foi calculado pela diferença entre as massas medidas em uma balança eletrônica.

4.2.7 – Extração das substâncias húmicas (SH)

A extração das SH foi realizada baseando-se na metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS).

Inicialmente as amostras foram liofilizadas e trituradas em almofariz de ágata. A seguir foram dissolvidas em solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e filtradas. O pH da solução filtrada foi reduzido utilizando-se solução de ácido clorídrico (HCl) 1%. As amostras passaram por um processo de diálise para retirada do excesso de sais, sendo colocadas em embalagens de membranas semipermeáveis e lavadas com água isenta de cloro, por cerca de 24:00 h, até teste negativo de cloretos utilizando nitrato de prata (AgNO₃)(CAMPOS, 2004).

Finalmente as amostras em solução foram liofilizadas novamente, sendo o resíduo sólido encaminhado para as análises de espectroscopia de RMN de C¹³.

Para a liofilização foi utilizado um liofilizador da marca TERRONI, modelo LD, 1500 A, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Essa extração foi realizada apenas na amostra final e utilizada para a análise de RMN C¹³.

4.2.8 – Determinação de nitrogênio (N) como potencial fertilizante

Primeiramente efetuou-se a digestão da amostra. Para isso pesou-se cerca de 1 g da amostra que foi colocada em um tubo de teste. Adicionou-se 1 microespátula (laranja) do reativo NanOx N (laranja), fechando-se o tubo e agitando-se até completa dissolução.

Colocou-se o tubo em um termorreator pré-aquecido a 120°C por 30 minutos. Retirou-se do termorreator, agitando-se brevemente e deixando esfriar. Adicionou-se mais 1 microespatula (preta) do reativo NanOx N (preto), fechando-se o tubo e agitando-se novamente até completa dissolução.

Finalmente transferiu-se 0,5 mL da amostra digerida para um tubo teste TN₆ 22, adicionando-se 0,5 mL do reativo R2. O tubo foi fechado e agitado levemente algumas vezes. Após 10 minutos fez-se a leitura em espectrofotômetro NANOCOLOR NM.

Obs.: Os reativos, microespátulas e tubos de teste são componentes do kit nitrogênio total NM 500D – macherey nagel.

4.2.9 – Determinação de fósforo (P) e potássio (K)

Para se preparar as amostras, antes de se efetuarem as leituras, foi realizada a digestão ácida para sedimentos, lodos, solos e resíduos sólidos epa 3050b:

Primeiramente a amostra foi homogeneizada. Pesou-se de 1 g a 2 g da amostra e transferiu-se para um béquer, adicionando-se água até cobri-la totalmente. Adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO_3), misturando-se bem. Cobriu-se com vidro de relógio, aquecendo-se em refluxo, por 10 a 15 minutos, sem ebulição. Esperou-se esfriar até a temperatura ambiente e adicionou-se 5 mL de HNO_3 concentrado. Cobriu-se novamente com vidro relógio, deixando-se por cerca de 30 minutos em refluxo, mantendo o volume de água. Repetiu-se os dois últimos itens até completa oxidação da amostra, indicada por um resíduo líquido e límpido, e silicatos em alguns casos.

Para a determinação do fósforo (P) fez-se a leitura em um espectrômetro de absorção atômica VARIAN.

Para a determinação do potássio (K) fez-se a leitura em um fotômetro de chama MICRONAL B262.

4.2.10 – Determinação de ovos viáveis de helmintos

Análise realizada pela TECLAB – Tecnologia em Análises Ambientais, de São José dos Pinhais, PR.

Foi utilizado um microscópio BIOVAL L 2000^a. Primeiramente observou-se a amostra ao microscópio para se constatar a presença ou não de ovos de helmintos.

Depois a amostra foi colocada para incubar em estufa a 35 °C durante cinco dias. Ao término deste período observou-se a amostra ao microscópio novamente.

4.3 - Análises espectroscópicas

4.3.1 - Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis)

A absorção no UV/Vis foi realizada num aparelho Varian Cary 50 BIO da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Dissolveu-se 0,02 g da amostra em 10 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,05 mol L^{-1} e foram determinadas as razões entre as absorbâncias lidas a 465 nm e 650 nm (E_4/E_6) e 250 nm e 365 nm (E_2/E_3) (CAMPOS, 2004).

4.3.2- Espectroscopia no infravermelho (IV)

As análises de IV foram realizadas com um espectrômetro de IV marca SHIMADZU, modelo IR PRESTIGE 21, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Foram preparadas pastilhas com 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. Realizou-se 16 varreduras com 4 cm^{-1} de resolução nos espectros (FIALHO, 2007).

4.3.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de C^{13} (RMN de C^{13})

As análises de RMN de C^{13} foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos-USP. As medidas foram realizadas em um espectrômetro VARIAN Unit

INOVA operando a uma frequência de 100 e 400 MHz para C^{13} e H^1 , respectivamente. A velocidade de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS) utilizada foi de 6 Hz e o tempo de contato para polarização cruzada foi de 1 ms (CAMPOS, 2004).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Descrição do processo em estudo

O processo em estudo refere-se à biodecomposição de ROD acondicionados com serragem, em biodecompositores fechados BIOLAR.

Inicialmente colocou-se uma camada de serragem na base dos biodecompositores, com uma altura de cerca de 10 cm.

No interior de cada biodecompositor foram colocadas diariamente porções de ROD, acondicionados com serragem. Antes de ser colocada, cada porção de ROD e serragem é revolvida intensamente, para misturar os componentes o mais uniformemente possível. Neste revolvimento ocorre uma intensa aeração da mistura, o que propicia a ocorrência de degradação aeróbia. Depois, o material colocado permanece estático, sem aeração ou revolvimento, o que leva à ocorrência de processos de degradação anaeróbios, principalmente nas camadas que vão ficando sobrepostas pelas demais (CASTILHOS JUNIOR et al., 2006; MANCINI et al., 2007).

Mesmo em processos característicos de compostagem, como em leiras revolvidas constantemente, ocorre a formação de sítios de anaerobiose, associados a fatores como umidade, porosidade do material e tamanho da leira, os quais se relacionam diretamente com a questão da aeração (HAGA et al., 1998; SHIRAISHI et. al., 2005; SOMMER; MOLLER, 2000).

A estabilização do material começa a ocorrer nas camadas superiores as quais encontram-se em contato com o ar atmosférico, possibilitando uma degradação aeróbia.

Quando a camada superior se estabiliza, ela pode ser retirada, estando apta a ser aplicada ao solo. Inicia-se então a estabilização da cama seguinte, que fica exposta. Prossegue-se desta forma até a completa estabilização e retirada de todo o material do interior dos biodecompositores.

A camada superior, estabilizada, não apresenta os odores característicos da decomposição anaeróbia (associada à formação de metano e ao aparecimento de odores desagradáveis, devido à liberação de gás sulfídrico e de compostos orgânicos voláteis). Esses odores ocorrem na camada de baixo, que fica exposta ao ser retirar a camada superior, estabilizada, não sendo percebidos do lado de fora do biodecompositor.

5.2 – Análises físicas e químicas

5.2.1 – Temperatura

A temperatura foi monitorada desde o primeiro dia em que o material começou a ser colocado nos biodecompositores, até o final do processo.

Nas figuras 06 e 07 pode-se observar as curvas de temperatura (do ambiente, do topo, do meio e do fundo de cada um dos biodecompositores) em função do tempo.

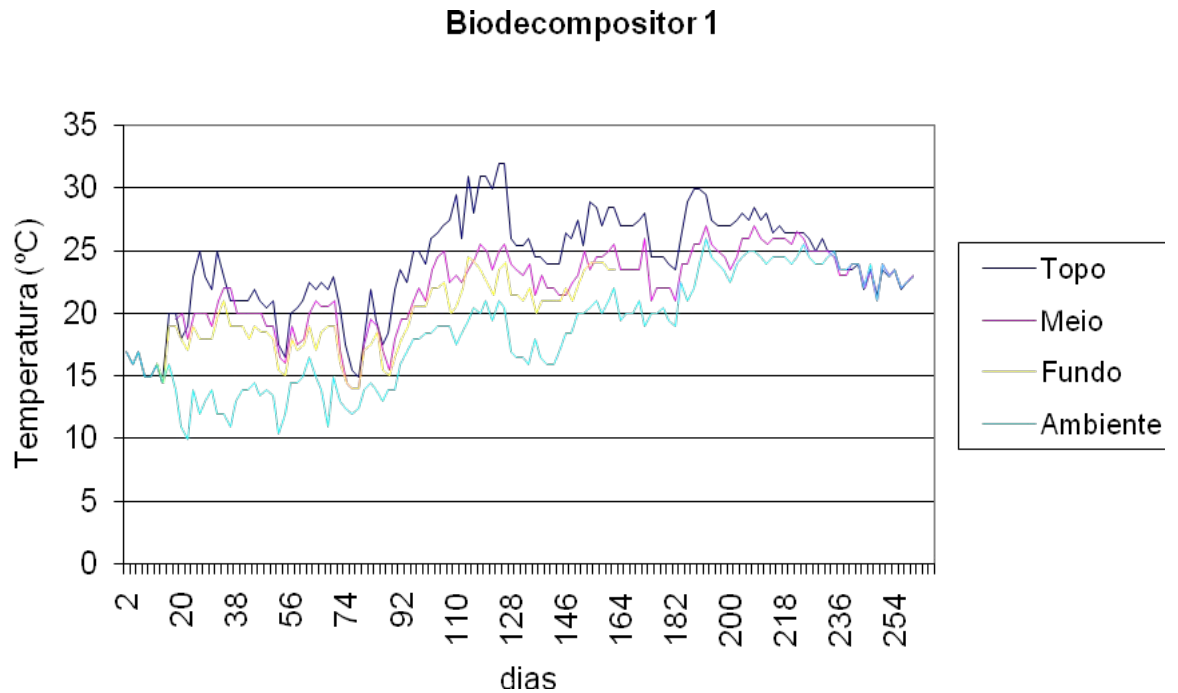


Figura 06 - Variação da temperatura em função do tempo; do ambiente, do topo, do meio e do fundo do biodecompositor 1.

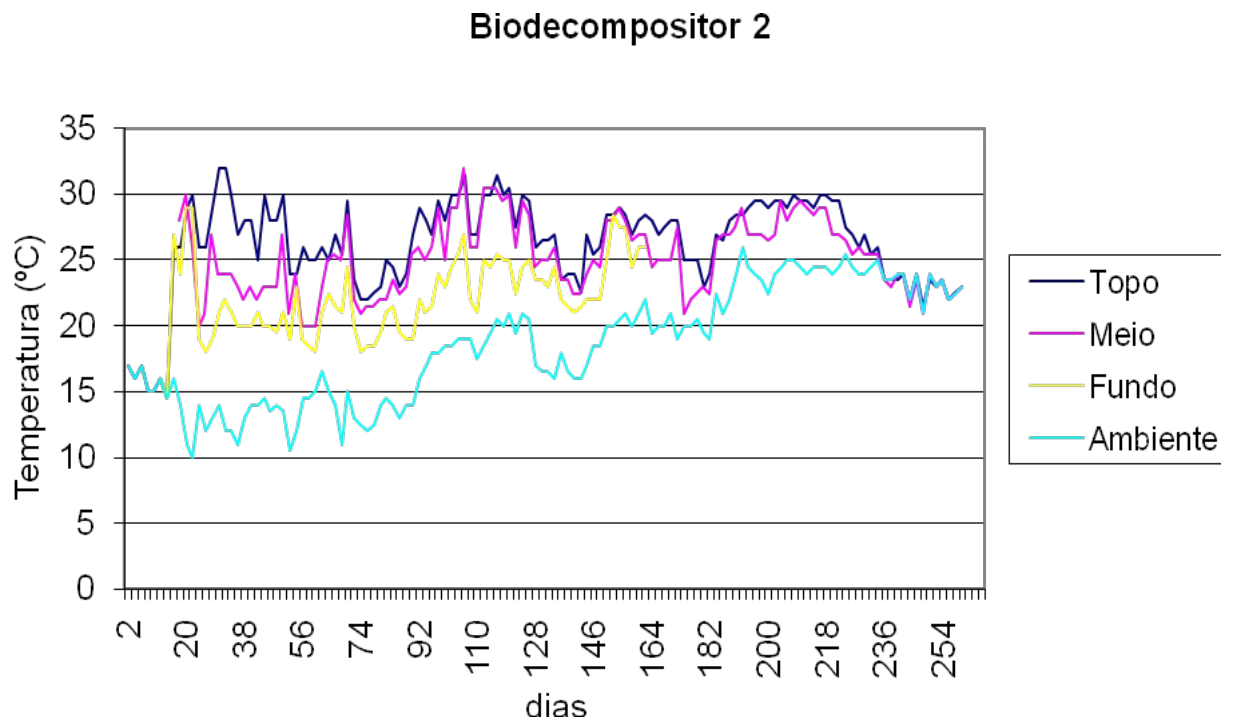


Figura 07 - Variação da temperatura em função do tempo; do ambiente, do topo, do meio e do fundo do biodecompositor 2.

Pode-se observar que inicialmente as temperaturas mantiveram-se praticamente iguais à do ambiente. Após 16 dias observa-se que a temperatura

começa a se elevar gradualmente, chegando a ultrapassar 30 °C, porém sem chegar a 35 °C, ou seja, manteve-se na fase mesofílica, sem atingir a termofílica.

Segundo Liang et al. (2003) este aumento de temperatura é um indicativo da evolução do processo de degradação da matéria orgânica pela ação dos microorganismos, os quais também possuem sua dinâmica bastante influenciada pela temperatura. Temperaturas inferiores a 20 °C tornam o processo ineficiente, fazendo com que a decomposição torne-se muito lenta ou mesmo seja interrompida. Porém, temperaturas muito elevadas, acima de 60 °C, também tornam o processo lento, reduzindo a atividade microbiana (FIALHO, 2007).

O fato de não ser atingida a fase termofílica deve ser devido às próprias características inerentes ao sistema em questão. Como o material não é aerado, nem revolvido, permanecendo estático dentro do biodecompositor, só é possível ocorrer alguma degradação aeróbia na camada superficial, a qual encontra-se em contato com o ar. Porém, como trata-se de um volume muito pequeno de material, não é suficiente para manter temperaturas termofílicas.

Considera-se a fase termofílica importante, sobretudo na eliminação de agentes patogênicos (BETTIOL; CAMARGO, 2000; SILVA et al., 2004). Porém, neste experimento, o material utilizado é composto de resíduos orgânicos domiciliares, compostos basicamente por restos de alimentos, devendo portanto serem isentos de agentes patogênicos.

Observa-se, em ambos os reatores, que as temperaturas mais elevadas ocorrem no topo, as intermediárias ocorrem no meio e as mais baixas ocorrem no fundo de cada biodecompositor. Este fato demonstra uma maior atividade biológica na camada superior de cada reator, onde o contato com o ar possibilitaria uma degradação aeróbia, com uma estabilização mais intensa da matéria orgânica.

Pode-se observar também, nas figuras 06 e 07, que após cerca de 226 dias as temperaturas começam a diminuir rapidamente até atingirem a temperatura ambiente, demonstrando uma diminuição das atividades biológicas no final do processo.

5.2.2 – Umidade

A umidade não foi monitorada durante o processo uma vez que no procedimento utilizado com este tipo de biodecompositor (fechado) não é realizada nenhuma forma de controle referente à umidade, como acréscimo de água, aeração ou revolvimento do material. Realizaram-se apenas duas avaliações dos teores de umidade, uma no início e outra no final do processo.

Na avaliação realizada no início do processo observou-se que o material do biodecompositor 1 apresentava 67% de umidade, enquanto que o do biodecompositor 2 apresentou 63% de umidade.

Observa-se que esses teores obtidos encontram-se praticamente na faixa de 50 a 65%, considerada ideal para a biodecomposição (FIALHO, 2007; LIANG et al., 2003; TÍQUIA, 2005).

Na avaliação efetuada no final do processo obteve-se um índice de 62% de umidade para o material do biodecompositor 1, e de 55% para o material do biodecompositor 2.

Isto demonstra que ocorreu pouca perda de umidade por evaporação durante o processo, certamente devido ao fato do material permanecer em um compartimento fechado, com poucos orifícios para ventilação, de modo que o vapor

formado, ao encontrar com a parte superior fechada, condensa-se retornando para o interior do biodecompositor.

Retirando-se a tampa do biodecompositor observa-se a umidade retida sob a mesma na forma de gotas de água.

Este fenômeno possibilita a manutenção de um teor de umidade adequado para a degradação da matéria orgânica no interior do biodecompositor.

5.2.3 – pH

Na figura 08 observa-se a variação do pH, em função do tempo, de amostras de ambos os biodecompositores, no decorrer do processo.

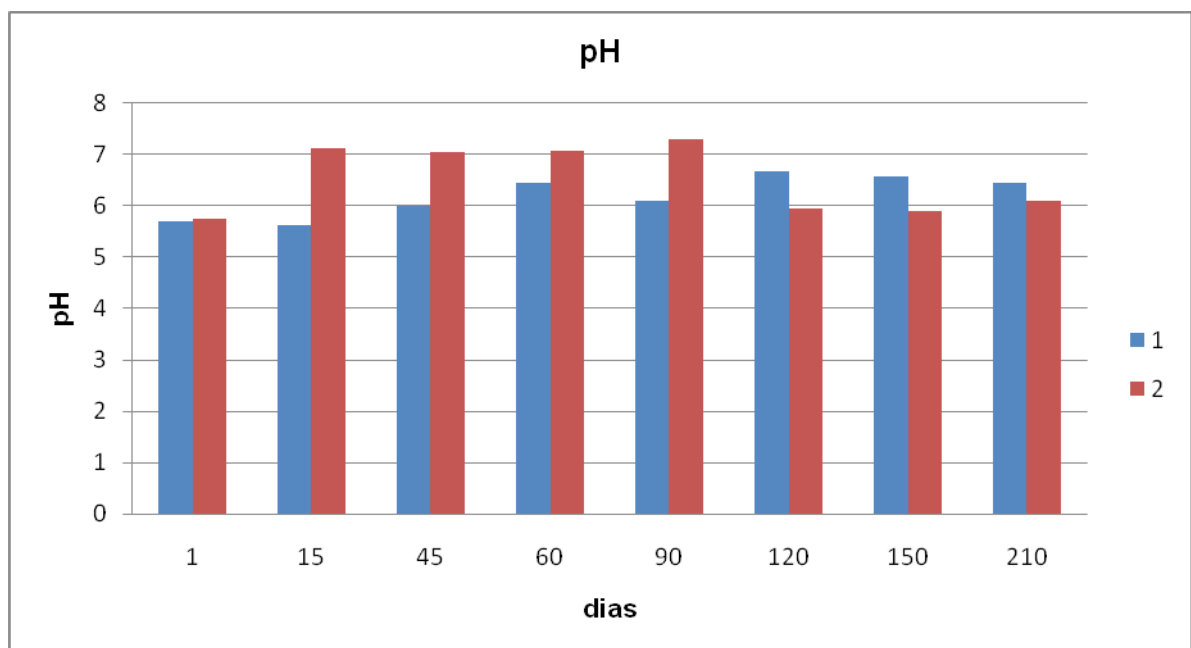


Figura 08 - Variação do pH em função do tempo, de amostras dos biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar na figura 08 que os valores de pH de ambos os biodecompositores mantiveram-se na faixa considerada ideal, ou seja, entre 5,5 e 8,0 (DE BERTOLDI; VALLINI; PERA, 1983; MILLER, 1992).

As variações não foram aquelas geralmente observadas em um processo de decomposição predominantemente aeróbio, pois neste caso ocorre inicialmente a formação de ácidos orgânicos (baixando o pH para cerca de 4,5), seguido de um aumento até cerca de 9,0 e chegando finalmente a valores em torno de 7,0 (MANCINI et al., 2007). Porém, estas variações podem ser justificadas, devido às características do processo empregado, onde ocorre uma associação de ambos os processos: aeróbio e anaeróbio.

Também foram realizadas algumas análises complementares de pH, separadamente, das camadas superiores e medianas, dos biodecompositores, durante o processo.

A figura 09 apresenta os resultados das análises complementares de pH das camadas superiores e medianas.

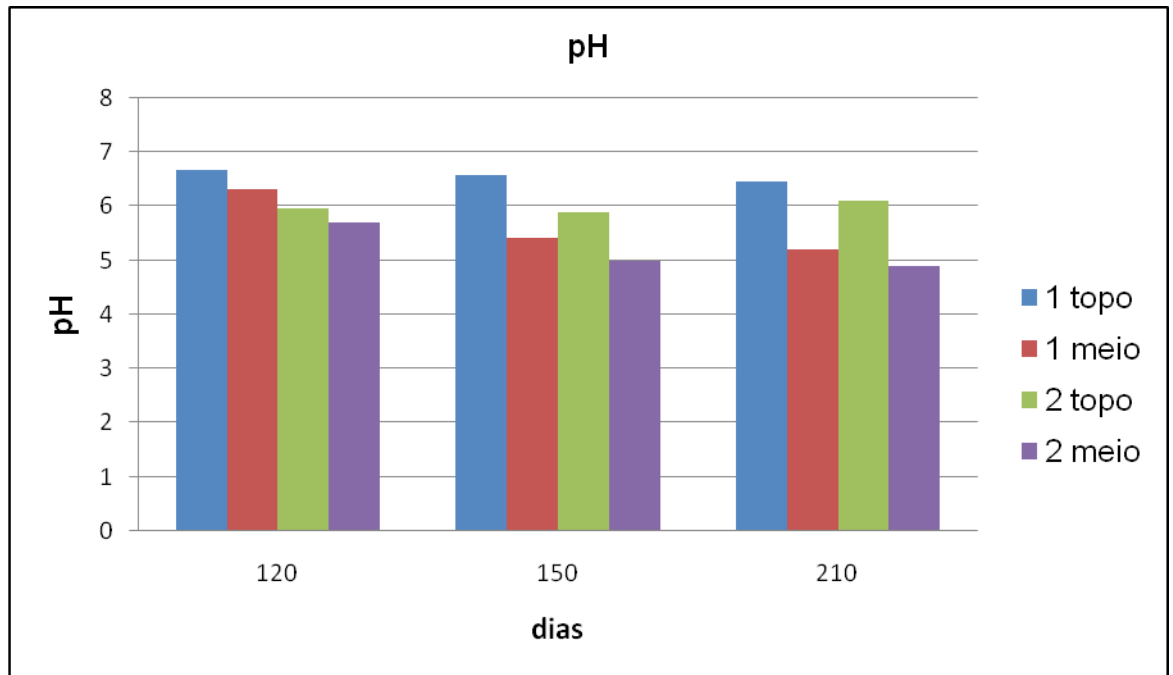


Figura 09 - Variação do pH em função do tempo, das partes superiores (topo) e medianas (meio), dos biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar que as regiões inferiores (meio) apresentam um pH mais ácido em relação às regiões superiores (topo), o que caracteriza um processo de biodecomposição anaeróbica, justificado pelo fato destas regiões não se encontrarem em contato com o ar atmosférico.

5.2.4 – Teor de cinzas

Durante o processo de biodecomposição da matéria orgânica ocorre a perda de carbono na forma de CO_2 , fazendo com que haja aumento na concentração de material inorgânico nos compostos.

Desta forma a variação no teor de cinzas serve como um indicativo da decomposição e mineralização da matéria orgânica e sua consequente estabilização (CHEFETZ et al., 1996; FIALHO, 2007; HSU; LO, 1999; WANG et al., 2004).

Na figura 10 tem-se a variação do teor de cinzas, em função do tempo, para os biodecompositores 1 e 2.

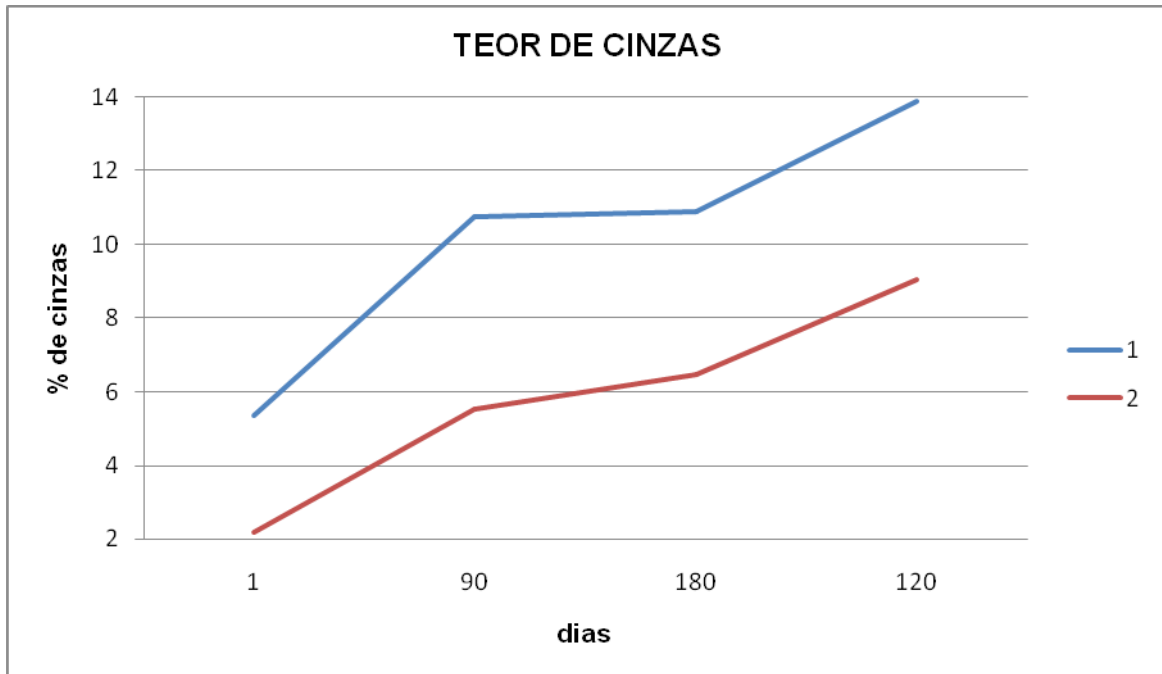


Figura 10 - Variação do teor de cinzas, em função do tempo, para os biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar um aumento na porcentagem de cinzas, à medida que se desenvolve o processo de biodecomposição, o que está em consonância com a literatura consultada (CHEFETZ et al., 1996; FIALHO, 2007; HSU; LO, 1999; WANG et al., 2004).

Observa-se também que os teores de cinzas das amostras do biodecompositor 2 são menores, o que encontra-se de acordo com o fato de que, neste biodecompositor, havia uma maior porcentagem de serragem misturada à matéria orgânica. A maior porcentagem de serragem fez com que houvesse um maior afastamento da proporção ideal de C/N, o que levou a um processo de biodecomposição menos eficiente, e conseqüentemente, a uma menor

mineralização da matéria orgânica. Isto está em concordância com as observações efetuadas sobre a razão C/N (seção 5.2.5).

5.2.5 – Relação C/N

A relação C/N é utilizada como um indicador da capacidade de degradação dos resíduos pelos microorganismos, sendo considerada a faixa entre 25 a 40 como a ideal para o início do processo de biodecomposição (FIALHO , 2007; TUOMELA, et al., 2000). Porém alguns resíduos orgânicos com a razão C/N situados nesta faixa podem apresentar grandes quantidades de lignina e/ou celulose, o que dificulta a sua degradação. Isto ocorre principalmente com resíduos de plantas, cujos principais componentes são celulose, hemicelulose e lignina, sendo esta última a de mais difícil degradação (LÓPEZ et al., 2002).

A variação da relação C/N é um dos parâmetros mais utilizados na avaliação do processo de degradação da matéria orgânica, indicando o seu grau de estabilização. Porém não existe um consenso na literatura quanto ao valor exato da relação C/N para indicar uma baixa atividade microbiana e uma possível estabilização do material. Segundo Tomati et al. (2001) um composto maturado deve apresentar uma relação C/N inferior a 20, já para Pullicino (2002) esta relação deve estar entre 11 e 22. Outros autores consideram que para indicar uma baixa atividade microbiana e uma possível estabilização do material os valores devem estar em torno de 10 (BERNAL et al., 1998c; CHEFETZ et al., 1996; PROVENZANO et al., 2001).

A figura 11 mostra a variação da razão C/N, em função do tempo, para os dois biodecompositores.

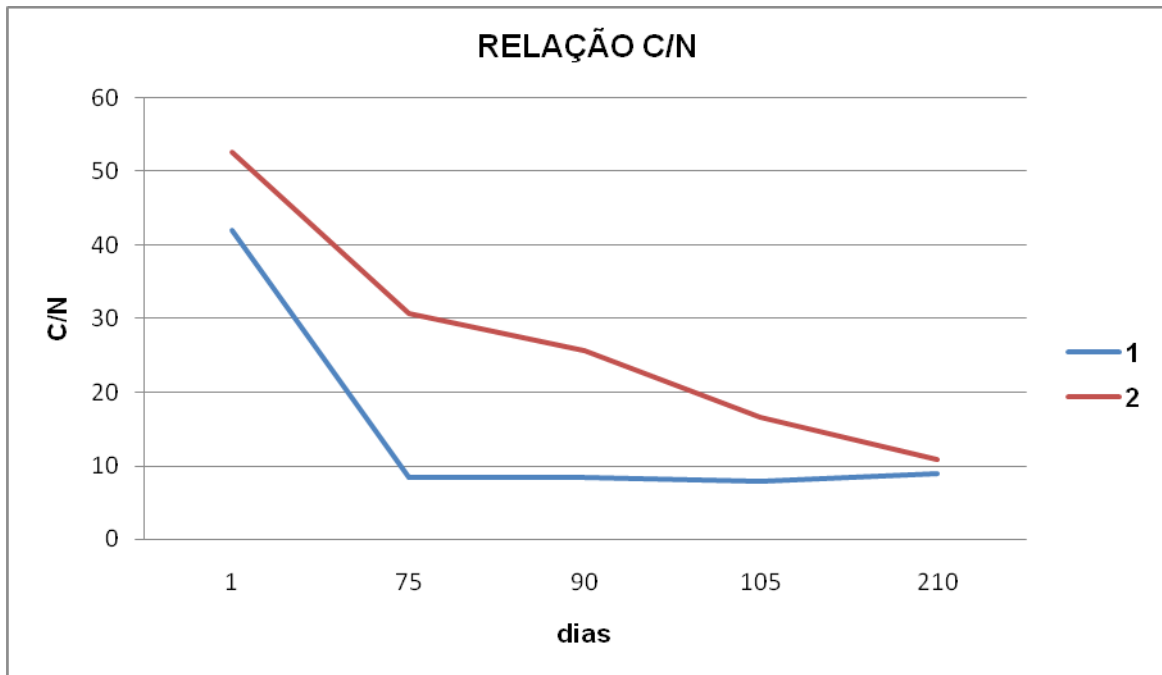


Figura 11 - Variação da razão C/N, em função do tempo, para amostras dos biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar que as amostra de ambos os biodecompositores possuíam inicialmente uma relação C/N elevada (42 e 53 respectivamente). A do biodecompositor 2 é maior desde o início, o que se justifica por possuir maior porcentagem de serragem. À medida que o processo de biodecomposição vai prosseguindo, a razão C/N do biodecompositor 2 vai decaindo até chegar, finalmente, em níveis bem próximos ao do biodecompositor 1. Porém as variações da razão C/N do biodecompositor 2 sugerem um processo de biodecomposição mais lento ou menos eficiente, o que está de acordo devido ao seu maior distanciamento da relação ideal C/N, para o início do processo.

Observa-se também que no biodecompositor 1, com apenas 75 dias, a razão C/N cai para níveis abaixo de 10, e no biodecompositor 2, em torno de 105 dias, a razão C/N cai para valores entre 10 e 20, o que poderia indicar uma possível estabilização dos compostos, ocorrida nestes dias. Porém, o monitoramento da temperatura (seção 5.2.1), a variação do teor de cinzas (seção 5.2.4), bem como as

variações da razão E_2/E_3 , da aromaticidade e da razão E_4/E_6 (seção 5.3.1), revelam que neste período ambos os biodecompositores ainda estavam em plena fase de atividade biológica, ou seja, a MO ainda não se encontrava estabilizada. Deste modo torna-se necessária a utilização de outros parâmetros para avaliar a estabilização da matéria orgânica, nos processos de biodecomposição, pois somente a relação C/N não pode ser considerada um índice totalmente confiável para o monitoramento do processo (FIALHO, 2007).

5.2.6 – Determinação da capacidade de troca catiônica pelo teor de carbono (CTC/C)

O aumento da CTC da matéria orgânica encontra-se associado ao grau de humificação ou estabilização desta matéria, estando relacionado à formação de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, pela oxidação da matéria orgânica durante a sua biodecomposição (BERNAL et al., 1998c; CHEN et al., 1989; FIALHO, 2007; ROIG et al., 1988; SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 2002).

A razão CTC/C é utilizada para a caracterização dos compostos, pois reflete a diferença no teor de C dos resíduos e a perda deste elemento durante o processo de biodecomposição. Este índice é muito importante sob o ponto de vista agrônomo, pois representa a capacidade de retenção dos nutrientes apresentada pelo composto incorporado ao solo (FIALHO, 2007; RODELLA; ALCARDE, 1994).

Segundo Roig et al. (1988) um valor de CTC/C igual a $1,7 \text{ mmol}_c \text{ g}^{-1}$ pode ser considerado um bom índice de humificação de esterco (bovino, ave, coelho e ovelha). Porém estes autores também afirmam que novas pesquisas, com outros resíduos, devem ser realizadas para que este conceito possa ser generalizado.

Neste trabalho só foram avaliados os índices de CTC/C das amostras dos produtos finais (após 210 dias):

- Amostra do biodecompositor 1: CTC/C = 1,7 mmol_c g⁻¹
- Amostra do biodecompositor 2: CTC/C = 1,2 mmol_c g⁻¹

Portanto o produto final do biodecompositor 1, de acordo com o índice proposto, pode ser considerado como tendo atingido um bom grau de humificação ou estabilização, enquanto que o produto final do biodecompositor 2 apresentou um grau de humificação ou estabilização um pouco inferior.

5.2.7 – Nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K)

Os resultados das análises de nitrogênio, fósforo e potássio estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 – Resultado das análises de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).

	N	P	K
Amostra 1	4096,68 mg/Kg	66,64 mg/Kg	10952,9 mg/Kg
Amostra 2	2006,5 mg/Kg	92,6 mg/Kg	9631,4 mg/Kg

De acordo com a Instrução Normativa 25/2009 Art. 1 Inc.III, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento o composto obtido neste trabalho é designado como “composto de lixo”:

“produto obtido pela separação da parte orgânica dos resíduos sólidos domiciliares e sua compostagem, resultando em produto de utilização segura na agricultura, atendendo aos parâmetros estabelecidos no ANEXO III (tabela 4) e aos limites máximos estabelecidos para contaminantes.”

Fazendo parte da Classe "C": “fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura.”

Tabela 4 - Especificações dos fertilizantes orgânicos mistos e compostos.

Garantia	Misto/composto				Vermicomposto
	Classe A	Classe B	Classe C	Classe D	Classes A, B, C, D
Umidade (máx.)	50	50	50	70	50
N total (mín.)	0,5				
*Carbono orgânico (mín.)	15				10
*CTC ⁽¹⁾	Conforme declarado				
pH (mín.)	6,0	6,0	6,5	6,0	6,0
Relação C/N (máx.)	20				14
*Relação CTC/C ⁽¹⁾	Conforme declarado				
Outros nutrientes	Conforme declarado				
VALORES: % EM MASSA					

Instrução Normativa 25/2009, Art. 1 Inc.III, do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO.

Portanto, segundo esta Instrução Normativa, o nitrogênio total mínimo deve ser de 0,5% neste tipo de composto. A amostra 1 chegou a um valor muito próximo, igual a 0,4%, e a amostra 2 apresentou um valor um pouco inferior, igual a 0,2%.

Com relação ao potássio e ao fósforo não há exigência quanto à quantidade desses elementos presentes no composto.

5.2.8 – Ovos viáveis de helmintos

Para ambas as amostras os resultados das análises de ovos viáveis de helmintos deu negativa, portanto os compostos obtidos nos dois biodecompositores não se encontram contaminados.

Os resultados das análises encontram-se nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Contagem do ovos de Helmintos (Amostra 1)

PARÂMETRO	RESULTADO	INÍCIO DO ENSAIO	TÉRMINO DO ENSAIO	MÉTODO
Contagem de Ovos Viáveis de Helmintos	< 1	12/11/2011	12/11/2011	Microscopia
INCUBAÇÃO EM ESTUFA À 35° C:				
PARÂMETRO	RESULTADO	INÍCIO DO ENSAIO	TÉRMINO DO ENSAIO	MÉTODO
Contagem de Helmintos	Não ocorreu germinação	12/11/2011	17/11/2011	Microscopia
INTERPRETAÇÃO: AUSÊNCIA DE OVOS VIÁVEIS DE HELMINTOS.				

Tabela 6 – Contagem do ovos de Helmintos (Amostra 2)

PARÂMETRO	RESULTADO	INÍCIO DO ENSAIO	TÉRMINO DO ENSAIO	MÉTODO
Contagem de Ovos Viáveis de Helmintos	< 1	12/11/2011	12/11/2011	Microscopia
INCUBAÇÃO EM ESTUFA À 35° C:				
PARÂMETRO	RESULTADO	INÍCIO DO ENSAIO	TÉRMINO DO ENSAIO	MÉTODO
Contagem de Helmintos	Não ocorreu germinação	12/11/2011	17/11/2011	Microscopia
INTERPRETAÇÃO: AUSÊNCIA DE OVOS VIÁVEIS DE HELMINTOS.				

5.3 – Análises espectroscópicas

5.3.1 – Espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis)

Embora os espectros de UV/Vis de MO não apresentem bandas específicas que possam ser atribuídas a um determinado grupo cromóforo, capaz de caracterizar um grupo funcional, esta técnica vem sendo bastante utilizada na avaliação do grau de aromaticidade e do grau de humificação. Através dela também

é possível avaliar o grau de condensação de anéis aromáticos, pois no espectro de UV/Vis ocorre um aumento no comprimento de onda proporcional ao aumento do número de anéis condensados (CAMPOS, 2004).

De acordo com Zbytniewski e Buszewski (2005) existem regiões importantes no espectro de UV/Vis de SH, próximas de 280 nm, de 400 a 500 nm e acima de 600nm. Nestes compostos a absorção na região de 260 a 280 nm pode ser devida à lignina e quinonas presentes em materiais no início da transformação, a absorção na região de 460 a 480 nm corresponde ao material orgânico no início da humificação e a absorção em 600 a 670 nm pode ser considerada como indicativo de um material humificado com um alto grau de estruturas aromáticas e condensadas.

Nas figuras 12 e 13 estão representadas as curvas de absorção de UV/Vis das amostras retiradas dos dois biodecompositores, em vários tempos diferentes, na faixa de 200 nm a 400 nm.

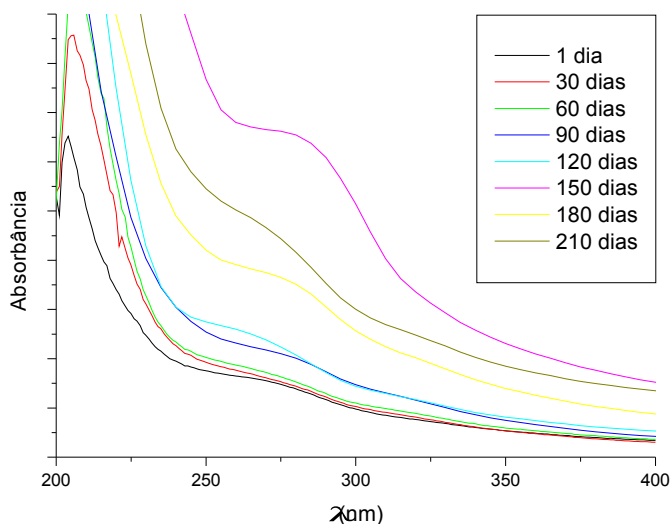


Figura 12 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 1, em função do tempo (em dias).

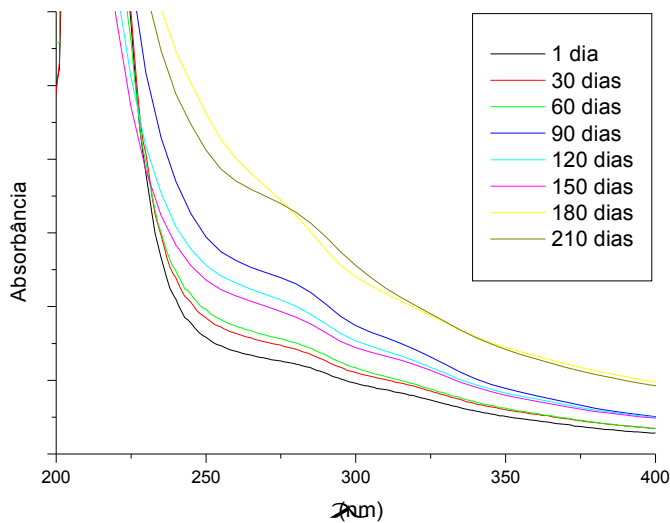


Figura 13 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 2, em função do tempo (em dias).

Observou-se uma tendência de aumento da intensidade de absorção em função do tempo, o que também foi constatado em processos de compostagem em leiras (FIALHO, 2007).

De acordo com Korshin; Chi-Wang e Benjamin (1997) as moléculas de matéria orgânica que apresentam a maioria dos cromóforos com absorção na região do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) correspondem a grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e vários ácidos aromáticos monossustituídos e polissustituídos, os quais encontram-se associados à fração húmica da matéria orgânica.

A partir dessas curvas (figuras 12 e 13) foram determinadas as razões E_2/E_3 , que relacionam as intensidades de absorção entre 250 nm e 365 nm. Este índice de absorção, que relaciona as regiões de baixo comprimento de onda (< 400 nm), corresponde às moléculas mais simples, que absorvem nesta região. Portanto devido à diminuição neste índice pode-se inferir que houve degradação ou transformações dessas moléculas (FIALHO, 2007).

Na figura 14 são apresentadas as curvas da razão E_2/E_3 , em função do tempo, para amostras os biodecompositores 1 e 2.

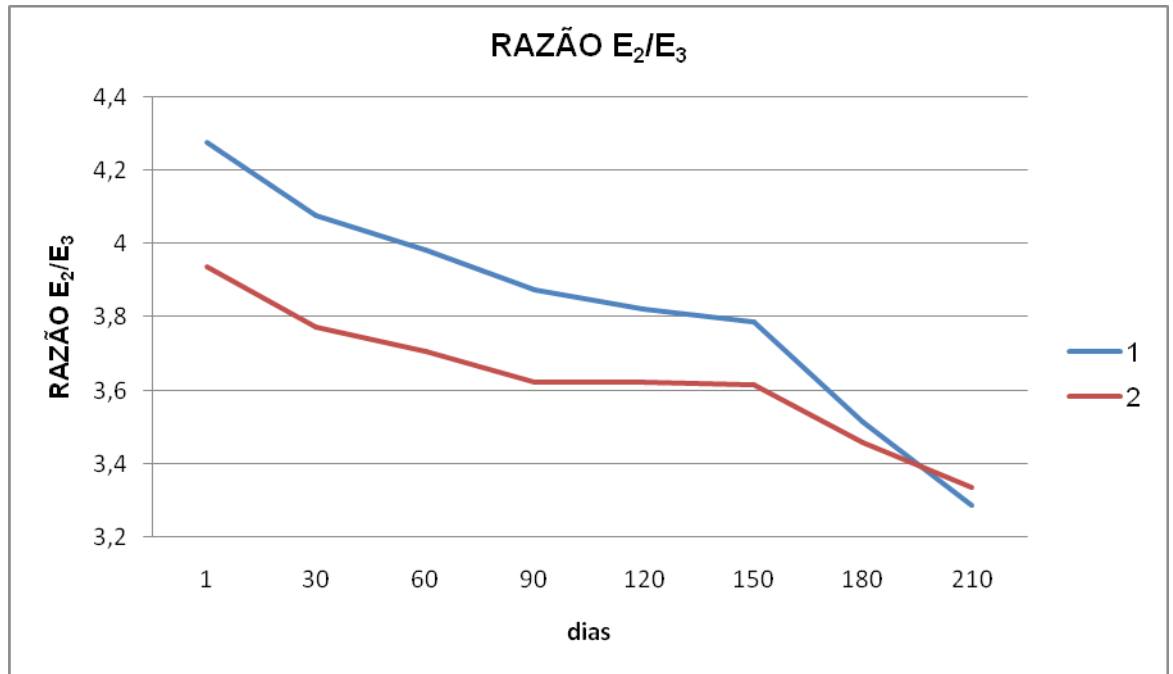


Figura 14 - Curvas da razão E_2/E_3 em função do tempo (em dias), para amostras dos biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar que em ambos os biodecompositores há uma diminuição da razão E_2/E_3 , em função do tempo, o que se encontra associado à degradação e estabilização da matéria orgânica. Pode-se observar também que o processo se intensifica nas fases finais, o que indica uma maior atividade biológica nessas fases. Pelo que se observa, pode-se deduzir que na fase final, o processo torna-se mais intenso no biodecompositor 1, chegando a ultrapassar o biodecompositor 2.

Através da razão E_2/E_3 obteve-se o grau de aromaticidade total, dos compostos presentes nas amostras, empregando-se a equação sugerida por Peuravuori e Pihlaja (1997):

$$\text{Aromaticidade} = 52,5 - 6,78 \cdot E_2/E_3 \quad (\text{Equação 5})$$

Na figura 15 são apresentadas as curvas de aromaticidade total, em função do tempo, para amostras dos dois biodecompositores.

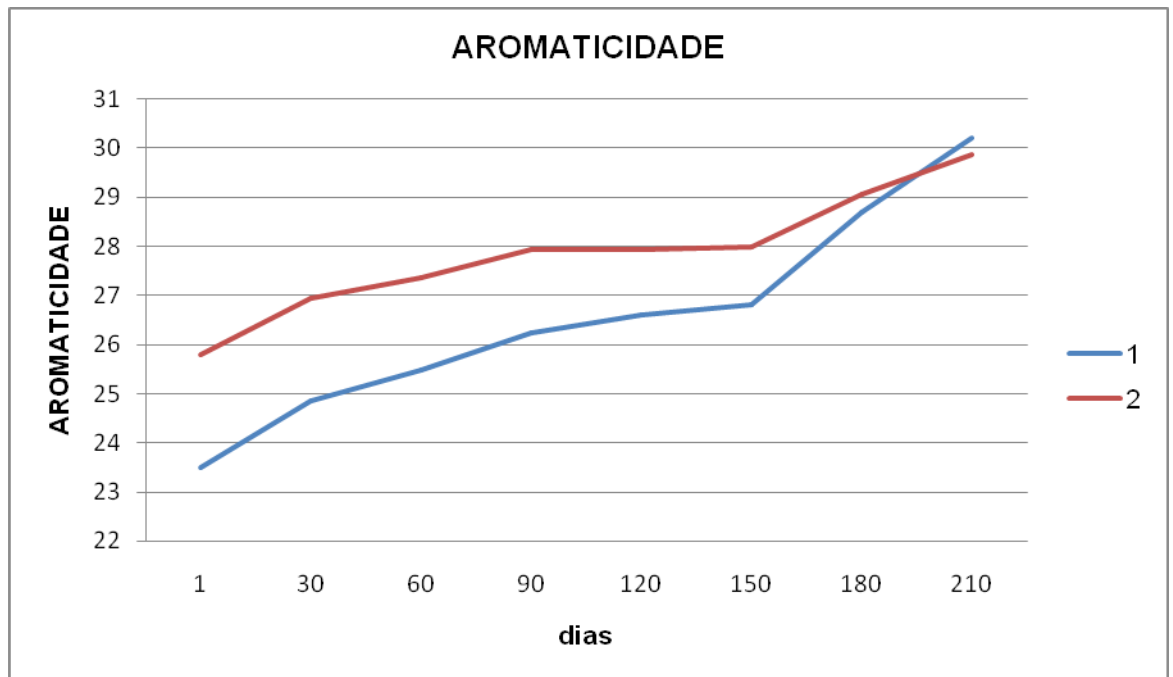


Figura 15 - Curvas da aromaticidade total, em função do tempo (em dias), para amostras dos biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar que em ambos os biodecompositores há um aumento da aromaticidade total, em função do tempo, o que se relaciona com a degradação da matéria orgânica. Inicialmente observa-se que a aromaticidade total é superior no biodecompositor 2, provavelmente devido à maior quantidade de serragem, portanto mais lignina, que apresenta núcleos aromáticos não condensados. Porém, na fase final, a aromaticidade total, no biodecompositor 1, aumenta com maior intensidade, ultrapassando ligeiramente a do biodecompositor 2.

Este aumento da aromaticidade total, observado em função do tempo, relaciona-se à atividade biológica de degradação e estabilização da MO, que ocorre durante o processo (FIALHO, 2007; KORSHIN; CHI-WANG; BENJAMIN, 1997; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997).

Nas figuras 16 e 17 são apresentadas as curvas de absorção de UV/Vis das amostras retiradas dos dois biodecompositores, em vários tempos diferentes, na faixa de 400 nm a 700 nm.

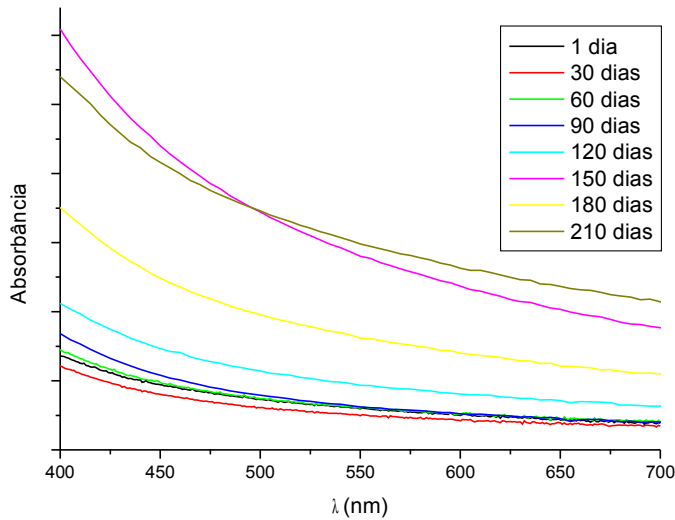


Figura 16 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 1, em função do tempo (em dias).

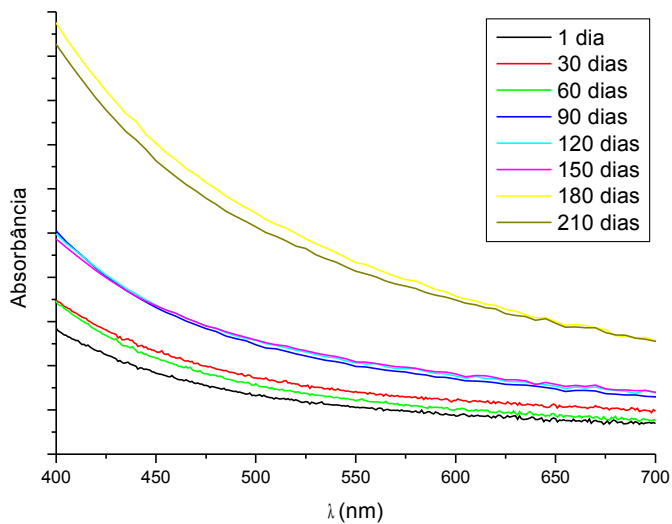


Figura 17 - Espectros de absorção UV-Vis das amostras extraídas do biodecompositor 2, em função do tempo (em dias).

Observou-se uma tendência de aumento da intensidade de absorção em função do tempo, o que também foi constatado em processos de compostagem em leiras (FIALHO, 2007).

A partir dessas curvas (figuras 16 e 17) foram determinadas as razões E_4/E_6 , que relacionam as intensidades de absorção entre 465 nm e 665 nm.

Na literatura encontram-se referências de que a relação E_4/E_6 é inversamente proporcional ao grau de condensação das estruturas aromáticas, de modo que uma relação E_4/E_6 elevada indica um baixo grau de condensação aromática e a presença de muitas estruturas alifáticas (CHEN et al., 1977; OUATMANE, et al., 2002).

Conforme Colnago et al. (1997) a condensação dos anéis aromáticos desloca a absorção para comprimentos de onda cada vez maiores, até atingir a região do visível, onde se obtém a razão E_4/E_6 . Portanto a relação E_4/E_6 encontra-se relacionada com os anéis condensados e não com a aromaticidade total. Dessa forma, uma estrutura do tipo da lignina, apesar de possuir uma grande quantidade de anéis aromáticos, possui uma relação E_4/E_6 elevada, pois estes anéis não se encontram condensados.

Os estudos realizados por Saab e Martin-Neto (2007), utilizando RMN CP/MAS C^{13} (polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico) em estado sólido, empregando a técnica DD (desacoplamento defasado), na análise de AH, comprovam que a razão E_4/E_6 está associada à quantidade de anéis aromáticos condensados e não com a aromaticidade total da amostra.

Na figura 18 são apresentadas as curvas da razão E_4/E_6 , em função do tempo, para amostras os biodecompositores 1 e 2.

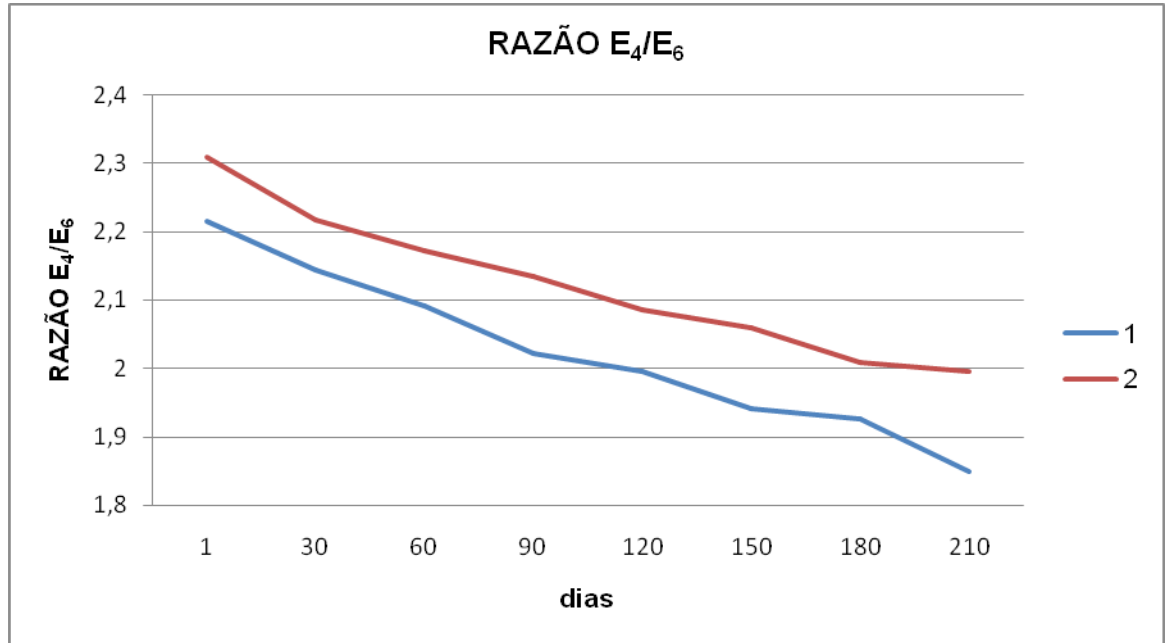


Figura 18 - Curvas da razão E_4/E_6 em função do tempo (em dias), para amostras dos biodecompositores 1 e 2.

Pode-se observar que em ambos os biodecompositores há uma diminuição da razão E_4/E_6 em função do tempo, o que se relaciona com o aumento da quantidade de anéis aromáticos condensados. O aumento da quantidade de anéis aromáticos está associado à estabilização da matéria orgânica. O biodecompositor 1 apresenta desde o início menor razão E_4/E_6 , portanto maior quantidade de anéis aromáticos condensados. O biodecompositor 2 apresentou no início maior aromaticidade total, devido à maior concentração de lignina, porém apresenta menor quantidade de anéis aromáticos condensados. Pode-se observar também que o processo se intensifica nas fases finais, o que indica uma maior atividade biológica nessas fases. O processo é mais intenso no biodecompositor 1, o que se encontra em concordância com o que foi observado para a razão E_2/E_3 e para a aromaticidade total. No biodecompositor 1 ocorre uma maior formação de anéis aromáticos condensados, o que demonstra uma maior estabilização da MO (CHEN et al., 1977; COLNAGO et al., 1997; FIALHO, 2007; OUATMANE, et al., 2002; SAAB; MARTIN-

NETO, 2007). Este fato está em conformidade com o observado para o teor de cinzas (seção 5.3.4), as relações C/N (seção 5.2.5) e CTC/C (seção 5.2.6).

5.3.2 – Espectroscopia no infravermelho (IV)

Nos espectros de infravermelho das amostras de ambos os biodecompositores foram observadas bandas características, as quais, com base nos dados publicados por Skoog; Holler e Nieman (2002), Stevenson (1994), Silverstein; Webster e Kiemle (2007) e Mikki; Senesi e Hänninen (1997) podem ser atribuídas aos seguintes grupos:

- 3386 – 3412 cm^{-1} → estiramento de OH e NH;
- 2928 – 2930 cm^{-1} → estiramento assimétrico de C alifático;
- 2750 – 2850 cm^{-1} → estiramento de H do grupo CHO (aldeído);
- 1705 – 1716 cm^{-1} → estiramento C=O de cetonas e de grupos COOH;
- 1630 – 1652 cm^{-1} → estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias e estiramento assimétrico C-O dos íons COO⁻;
- 1400 – 1450 cm^{-1} → estiramento assimétrico C-O, deformação O-H e deformação C-O-H dos grupos carboxílicos e estiramento simétrico dos íons COO⁻;
- 1010 – 1135 cm^{-1} → estiramento C-O de polissacarídeos.

As figuras 19 e 20 apresentam os espectros de absorção de IV para amostras retiradas de ambos os biodecompositores em diferentes tempos:

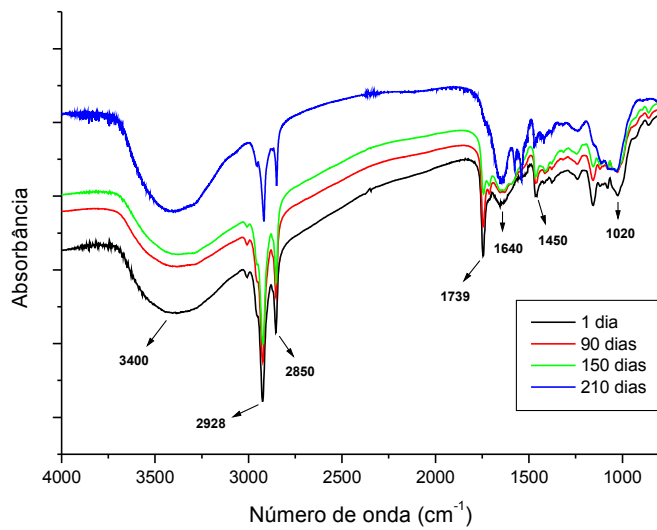


Figura 19 - Espectro de IV para amostras coletadas do biodecompositor 1, em diferentes tempos.

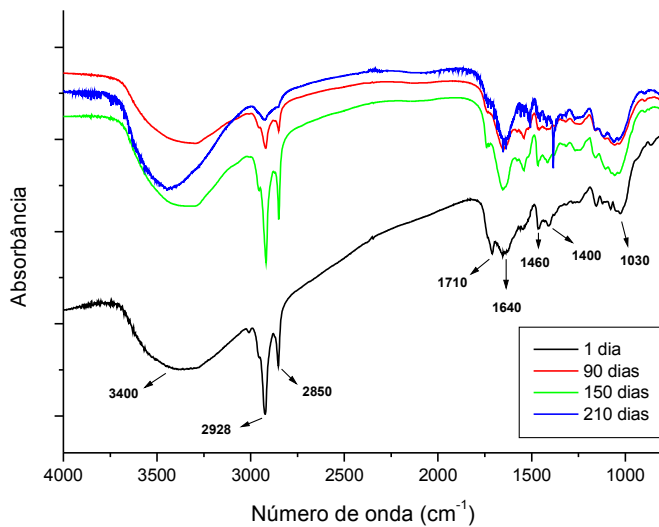


Figura 20 - Espectro de IV para amostras coletadas do biodecompositor 2, em diferentes tempos.

Pode-se observar que grande parte das bandas de absorção dos espectros encontram-se nas mesmas regiões de absorção. Todas elas apresentam uma banda larga na região de 3.400 cm^{-1} devido ao estiramento OH, em 2.900 cm^{-1} , uma banda bem definida referente ao estiramento assimétrico de C alifático, e em 2850 cm^{-1} uma banda correspondente ao estiramento de C do grupo CHO (aldeído).

Na região de 1.660 cm^{-1} observa-se uma banda característica de aromáticos, atribuída ao estiramento C=C do anel, às vibrações de anel aromático conjugado com C=O e/ou COO^- . Podendo também ser devido a estiramento anti-simétrico de grupo carboxilato e a estiramento do grupo COOH, devido ao H ligado ao grupo OH em posição *orto*, como no ácido salicílico (CAMPOS, 2004; STEVENSON, 1982).

Entre 1400 e 1450 cm^{-1} observam-se bandas que podem se referir ao estiramento assimétrico C-O, deformação O-H e deformação C-O-H dos grupos carboxílicos e estiramento simétrico dos íons COO^- e entre 1010 e 1135 cm^{-1} observam-se bandas relativas ao estiramento C-O de polissacarídeos.

Em ambos os biodecompositores ocorre uma diminuição na intensidade de absorção na faixa de 2928 a 2930 cm^{-1} (referente ao estiramento assimétrico de C alifático), em função do tempo, acompanhada de um aumento na faixa de 1630 a 1652 cm^{-1} (correspondente ao estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias e estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato). Esta observação encontra-se em consonância com a degradação da MO inicial e sua conseqüente estabilização ou humificação (FIALHO, 2007; MIKKI; SENESI; HÄNNINEN, 1997; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; STEVENSON, 1994; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

5.3.3 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN de C^{13})

Nos espectros de RMN de C^{13} (figura 21) são observadas bandas características, em determinadas faixas de deslocamentos químicos, para as substâncias húmicas extraídas dos biodecompositores. A partir das áreas desses espectros foram calculadas as intensidades relativas dos grupos, de acordo com Campos (2004), Fialho (2007), Knicker (2000) e Stevenson (1994):

- alifáticos não substituídos → 0 – 45 ppm
- metoxil e N – alifáticos → 45 – 60 ppm
- O – alifáticos, carboidratos e polissacarídeos → 60 – 110 ppm
- aromáticos → 110 – 140 ppm
- fenólicos → 140 – 160 ppm
- carboxílicos → 160 – 185 ppm

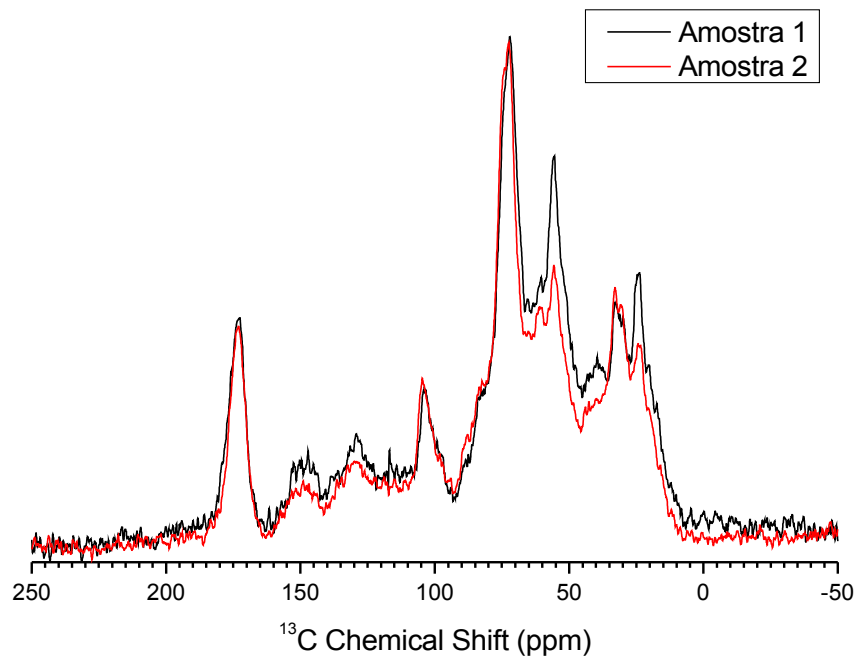


Figura 21 - Espectros de RMN de C^{13} das amostras sólidas das substâncias húmicas extraídas dos biodecompositores 1 e 2, no final do processo de biodecomposição.

As variações das áreas referentes às bandas características são apresentadas na figura 22.

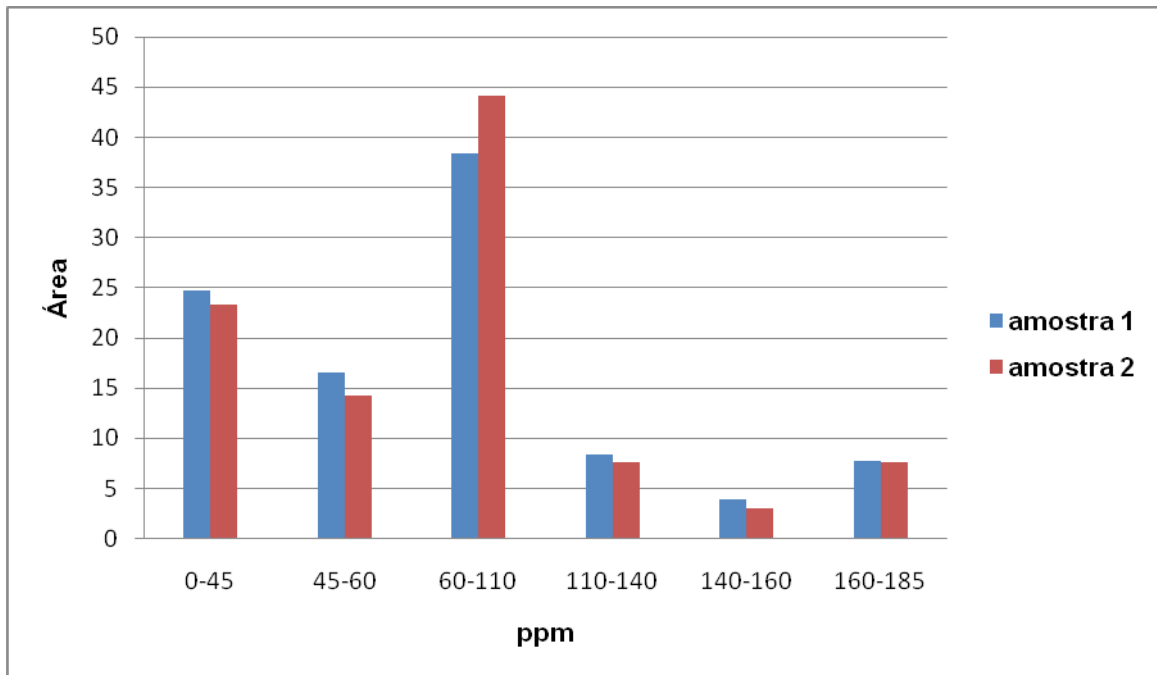


Figura 22 - Intensidades relativas (% da área total de 0 a 185 ppm) das bandas dos espectros de RMN de C^{13} de mostras sólidas de substâncias húmicas dos biodecompositores 1 e 2 após o término do processo de biodecomposição.

Pode-se observar que, em relação à amostra 2, a amostra 1 apresenta uma menor percentagem de O – alifáticos (60 – 110 ppm), correspondente à degradação de carboidratos e polissacarídeos, o que pode ter contribuído para a maior percentagem de carbono alifático (0 – 45 ppm), de carbono metoxil e N alifáticos (45 – 60 ppm), pois alguns dos produtos da quebra de polissacarídeos são transformados em cadeias alquílicas simples. Também pode-se observar uma maior concentração de carbonos aromáticos (110 – 140 ppm), fenólicos (140 – 160 ppm) e carboxílicos (160 – 185 ppm), o que pode ser consequência da concentração desses grupos em função da degradação de polissacarídeos (CHEN, 2003; FIALHO, 2007).

Observa-se também uma percentagem relativamente grande de grupos alifáticos simples (0 – 45 ppm) o que pode estar relacionado a agregados com grande concentração de cadeias aromáticas ligadas a carbonos lineares. Este fato encontra-se em concordância com a proposta de Schulten e Schnitzer (1993) para a

estrutura dos ácidos húmicos, os quais verificaram, por meio de RMN, que os AH são formados por grupos aromáticos ligados a longas cadeias alifáticas.

Pelo exposto evidencia-se que o processo de biodecomposição foi mais efetivo no biodecompositor 1, proporcionando uma maior estabilização ou humificação da MO. O que encontra-se em consonância com os dados obtidos pelos demais processos: teor de cinzas (seção 5.2.4), razão C/N (seção 5.2.5), UV-Vis (seção 5.3.1) e IV (seção 5.3.2).

6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, referentes à biodecomposição de resíduos orgânicos domiciliares acondicionados com serragem, em um biodecompositor fechado BIOLAR, pode-se concluir inicialmente que ocorrem processos de degradação anaeróbios e aeróbios, associados.

As temperaturas mais elevadas no topo demonstram uma maior atividade biológica nas camadas superiores, onde o contato com o ar possibilita uma degradação aeróbia, com uma estabilização mais intensa da MO.

As variações de pH apresentam caráter mais ácido nas regiões inferiores, onde deve ocorrer um processo de degradação anaeróbio.

Observou-se um aumento na porcentagem de cinzas em função do tempo, demonstrando a decomposição e mineralização da MO e sua consequente estabilização.

Os teores de cinzas das amostras do biodecompositor 2 são menores, pois neste biodecompositor havia uma maior porcentagem de serragem, o que fez com que houvesse um afastamento da proporção ideal C/N, levando a um processo de biodecomposição menos eficiente, ocorrendo a uma menor mineralização da MO.

A razão C/N cai para níveis abaixo de 10, em apenas 75 dias, no biodecompositor 1, e no biodecompositor 2 cai para valores entre 10 e 20, em torno de 105 dias, o que poderia indicar uma possível estabilização dos compostos. Porém, o monitoramento da temperatura, a variação do teor de cinzas, bem como as variações da razão E_2/E_3 , da aromaticidade e da razão E_4/E_6 , revelam que neste período ambos os biodecompositores ainda estavam em plena atividade biológica, ou seja, a MO ainda não se encontrava estabilizada. Portanto deve-se utilizar outros

parâmetros para avaliar a estabilização da MO, pois a relação C/N não pode ser considerada um índice totalmente confiável.

A razão CTC/C dos produtos finais demonstra que o composto do biodecompositor 1 atingiu um maior grau de estabilização.

Em ambos os biodecompositores há uma diminuição da razão E_2/E_3 , em função do tempo, o que se encontra associado à degradação e estabilização da MO. O processo se intensifica nas fases finais, o que indica uma maior atividade biológica nessas fases, tornando-se mais intensa no biodecompositor 1.

A aromaticidade total aumenta em função do tempo, o que se relaciona com a degradação da MO. Inicialmente observa-se maior aromaticidade total no biodecompositor 2, o que provavelmente é devido à maior quantidade de serragem, portanto mais lignina, que possui núcleos aromáticos não condensados. Na fase final, a aromaticidade total, no biodecompositor 1, aumenta com maior intensidade, ultrapassando o biodecompositor 2.

A razão E_4/E_6 diminui em função do tempo, correspondendo ao aumento de anéis aromáticos condensados, associado à estabilização da MO. O biodecompositor 1 apresenta desde o início menor razão E_4/E_6 , portanto maior quantidade de anéis aromáticos condensados. O biodecompositor 2 havia apresentado maior aromaticidade total, no início, devido à maior concentração de lignina, porém apresenta menor quantidade de anéis aromáticos condensados. O processo se intensifica nas fases finais, indicando uma maior atividade biológica nessas fases, sendo mais intenso no biodecompositor 1, o que se encontra em concordância com o que foi observado para a razão E_2/E_3 e para a aromaticidade total.

Nos espectros de IV das últimas amostras (210 dias), observa-se uma diminuição na intensidade de absorção na faixa de 2928 a 2930 cm^{-1} (referente ao estiramento assimétrico de C alifático) acompanhada de um aumento na faixa de 1630 a 1652 cm^{-1} (correspondente ao estiramento C=C dos anéis aromáticos, estiramento C=O e deformação N-H das amidas primárias e estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato), o que encontra-se em consonância com a degradação da MO inicial e sua consequente estabilização ou humificação.

As análises de espectroscopia de RMN de C^{13} dos compostos obtidos no final do processo demonstram que a amostra do biodecompositor 1 apresenta uma menor percentagem de O – alifáticos, correspondente à degradação de carboidratos e polissacarídeos, o que pode ter contribuído para a maior percentagem de carbono alifático, de carbono metoxil e N alifáticos, pois alguns dos produtos da quebra de polissacarídeos são transformados em cadeias alquílicas simples. Também pode-se observar uma maior concentração de carbonos aromáticos, fenólicos e carboxílicos, o que pode ser consequência da concentração desses grupos em função da degradação de polissacarídeos.

De acordo com os resultados obtidos pelos processos empregados; teor de cinzas, razão C/N, UV-Vis, IV e RMN de C^{13} , pode-se concluir que o processo de biodecomposição foi mais efetivo no biodecompositor 1, proporcionando uma maior estabilização ou humificação da MO.

Pode-se concluir finalmente que o composto obtido no biodecompositor 1 encontra-se mais estabilizado, apresentando as características de um composto apto para ser aplicado ao solo, como: fornecimento de elementos nutritivos, melhora do nível de aproveitamento dos adubos minerais, solubilização de nutrientes, melhora na estrutura (granulação) do solo, aumento da atividade microbiana,

elevação da capacidade de troca de cátions, melhoria da capacidade tampão e redução da toxicidade de substâncias tóxicas.

7 – RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer o monitoramento, separadamente, das diferentes camadas (topo, meio e fundo) do biodecompositor, durante o processo.

Refazer o experimento com mais biodecompositores, utilizando diversas porcentagens de ROD/serragem.

Realizar o estudo das substâncias húmicas produzidas.

Refazer os estudos de nitrogênio, fósforo e potássio, acompanhado as variações durante o processo.

Fazer experimentos com reatores maiores, enchidos de uma só vez.

Pesquisar outros nutrientes como cálcio (Ca), magnésio (Mg), Enxofre (S), Boro (B), Cloro (Cl), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Silício (Si) e Zinco (Zn).

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais). **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil – 2008**. São Paulo: ABRELPE, 2008.

ADANI, F. et al. Compost effect on soil humic acid: a NMR study. **Chemosphere**, v. 65, p. 1414-1418, 2006.

AGDAG, O. N.; SPONZA, D. T. **Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors**. J. Hazard, 2007.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.

BARCELOS, B. R. de. **Avaliação de diferentes inóculos na digestão anaeróbia da fração orgânica de resíduos sólidos domésticos**. 2009. Dissertação (Mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos) – Brasília: Universidade de Brasília – Publicação: PTARH.DM 119, Brasília, 2009.

BARROW, G. M. **Introduction to molecular spectroscopy**. New York: McGraw Hill, p. 318, 1962.

BERNAL, M. P. et al. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. **Agriculture Ecosystems & Environment**, v. 69, p. 175–189, 1998a.

BERNAL, M. P. et al. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 63, p. 91–99, 1998b.

BERNAL, M. P. et al. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresource Technology*, v. 63, p. 91-99, 1998c.

BERNAL, M. P.; ALBUQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, p. 5444-5453, dez. 2008.

BETTIOL, W; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, p. 312, 2000.

BIDONE, F. R. A. **Conceitos básicos de resíduos sólidos**. São Carlos: EESC/USP, 1999.

BISHOP, P. L., GODFREY, C. Nitrogen transformation during sewage composting. **Biocycle**, v. 24, p. 34–39, 1983.

BOUALLAGUI, H.; RACHDI, B.; GANNOUN, H.; HAMDJ, M. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. **Biodegradation**, n. 20, p. 401–409, 2009.

BRADFORD, A.; MCGREGOR D.; SIMON A. Compostagem em contenedores na periferia de Kumasi, Gana. **Revista de Agricultura Urbana**, n. 10, Instituto de Estudos Del Hombre, 2008. Disponível em <<http://www.ieham.org>>. Acesso em: 26 abr. 2009.

BRISKI, F.; VUKOVIC, M.; PAPA, K.; GOMZI, Z.; DOMANOVAC, T. Modelling of composting of food waste in a column reactor. **Chem. Pap.** n. 61, p. 24–29, 2007.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: John Wiley, 1967.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CALIFORNIA COMPOST QUALITY COUNCIL (CCQC). Compost Maturity Index, **Technical Report**, California, 2001.

CAMPOS, S. X. de. **Influência das substâncias húmicas de diferentes massas molares na coagulação, floculação e sedimentação no tratamento de água**. 2004. 123 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2004.

CARVALHO, M. J. Compostagem doméstica – uma solução para todos os gostos. **Naturlink**, 2009. Disponível em: <<http://naturlink.sapo.pt/article.aspx?menuid=59&cid=12070&bl=1>>. Acesso em: 26 abr. 2009.

CASTILHOS JUNIOR., A. B. de. et al. **Principais processos de degradação de resíduos sólidos urbanos**. In: Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. Coord.: Armando CASTILHOS Júnior. Projeto PROSAB III. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003.

CASTILHOS JUNIOR, A. B. de. et al. **Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários**. Rio de Janeiro: ABBES, 2006.

CHARLES, W., WALKER, L., CORD-RUWISCH, R. Effect of pre-aeration and inoculum on the start-up of batch thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste. **Bioresour. Technol.**, v. 100, p. 2329–2335, 2009.

CHEFETZ, B. et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 25, p. 776-785, 1996.

CHEFETZ, B. et al. Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. **Soil Science Society of America**, v. 62, p. 326-332, 1998a.

CHEFETZ, B. et al. Humic-acid transformation during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 794-800, 1998b.

CHEN, Y. Nuclear magnetic resonance, infra-red and pyrolysis: application of spectroscopic methodologies to maturity determination of composts. **Compost Science & Utilization**, v. 11, n. 2, p. 152-168, 2003.

CHEN, Y. et al. Information provided on humic substances by EJEa ratios. **Soil Science Society of America**, v. 41, P 352-358, 1977.

CHEN, Y.; INBAR, Y.; HADAR, Y.; MALCOLM, R. L. Chemical properties and solid-state CPMAS ¹³C-NMR of composted organic matter. **Science of the Total Environment**, v. 81-82, p. 201-208, 1989.

CHEN, Y.; INBAR, Y. Chemical and spectroscopical analyses of organic matter transformation during composting in relation to compost maturity. In: Hoitink, H.A.J., Keener, H.M. (Eds.), *Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects*. **Renaissance Publications**, Ohio, p. 551–600, 1993.

COLNAGO, L. A. et al. Estudo da razão E_4/E_6 e aromaticidade por RMN de ^{13}C em estado sólido de AH de um latossolo roxo. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2., 1997, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Sociedade Brasileira de Substâncias Húmicas/Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1997.

CONTE, P. et al. A Quantitative differences in evaluating soil humic substances by liquid-and solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy. **Geoderma**, v. 80, p. 339-352, 1997.

DAS, K.; KEENER, H. M. **Moisture effect on compaction and permeability in composts**. J. Environ. Eng. 123, p. 275–281, 1997.

DAVIS, W. M. et al. Quantitative Fourier transforms infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition. **Chemosphere**, v. 38, p. 2913-2928, 1999.

DE BERTOLDI, M.; VALLINI, G.; PERA, A. The biology of composting: a review. **Waste Manage. Res.** 1, p. 157–176, 1983.

DELA-RUBIA, M. A.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I.; SALES, D. Anaerobic mesophilic and thermophilic municipal sludge digestion. **Chem. Biochem. Eng. Qual.** 16, p. 119 – 124, 2002.

DONG, L.; ZHENHONG, Y.; YONGMING, S.; XIAOYING, K.; YU, Z. Hydrogen production characteristics of organic fraction of municipal solid wastes by anaerobic mixed culture fermentation. **Int. J. Hydr. Energy**. n. 34, p. 812–820, 2009.

DRENNAN, M. F.; DISTEFANO, T. D. Characterization of the curing process from high-solids anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, p. 537-544, 12 set. 2009.

ECO-CHEM. Composting Process. Disponível em: <http://www.ecochem.com/t_compost_faq2.html>. Acesso em: 20 dez. 2005.

EL-MASHAD, H. M.; WILKO, K. P.; LOON, V.; ZEEMAN, G. A model of solar energy utilisation in the anaerobic digestion of cattle manure. **Biosyst. Eng.** n. 84, p. 231 – 238, 2003.

EPSTEIN, E. **The science of composting**. Lancaster, USA: Technomic Publishers, 1997.

FERNANDES, P. A. L. **Estudo comparativo e avaliação de diferentes sistemas de compostagem de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Coimbra: Universidade de Coimbra, 1999.

FERNANDEZ, J.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). **Bioresour. Technol.** n. 99, p. 6075–6080, 2008.

FERNANDEZ-GÜELFO, L. A.; ÁLVAREZ-GALLEGO C.; SALES MÁRQUEZ D.; ROMERO GARCÍA L. I. Biological pretreatment applied to industrial organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW): Effect on anaerobic digestion. **Chemical Engineering Journal**, j.cej.2011.06.010, 2011.

FEZZANI, B.; CHEIKH, R. B. Two-phase anaerobic co-digestion of olive Mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. **Bioresour. Technol.** n. 101, p. 1628–1634, 2010.

FIALHO, L. L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 2007. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – São Carlos: Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2007.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L. da; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; MARTINETO, L.; SAAB, S. da C. Interferência da lignina na quantificação de radicais livres no processo de compostagem. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 364-369, 2010.

FINSTEIN, M. S.; MILLER, F. C. Principles of composting leading to maximization of decomposition rate, odor control, and cost effectiveness. In: Gasser, J.K.R. (Ed.), **Composting of Agricultural and Other Wastes**. Elsevier Applied Science Publications, Barking, Essex, p. 13–26, 1985.

FRICKE, K.; SANTEN, H.; WALLMANN, R.; HUTTNER, A.; DICHTL, N. Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. **Waste Manage.** n. 27, p. 30–43, 2007.

GAJALAKSHMI, S.; ABBASI, S. A. Solid Waste Management by Composting: State of the Art. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, n. 38, p. 311-400, 2008.

GARBIN, J. R. **Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas**. 2004. 90 f. Tese (Doutorado em Ciência e

Engenharia de Materiais). Interunidades (EESC / IFSC / IQSC) - São Carlos: Universidade de São Paulo, 2004.

GHANIYARI-BENIS, S.; BORJA, R.; ALI MONEMIAN, S.; GOODARZI, V. Anaerobic treatment of synthetic medium-strength wastewater using a multistage biofilm reactor. **Bioresour. Technol.** n. 100, p. 1740–1745, 2009.

GIL, V. M.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GÓMEX, X. et al. A comparison of analytical techniques for evaluating food waste degradation by anaerobic digestion. **Bioprocess Biosyst Eng**, v. 33, p. 427–438, 2010.

GONZALEZ-PEREZ, M. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C-NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.

GONZALES-VILA, F. J.; DEL RIO, J. C.; FRÜND, R. Structure relationship and geochemical significance of humic acids isolated from three spanish lignite deposits. **Sci. Total Environ.**, 1992, v117/118, p. 335-343.

GRIGATTI, M.; CIAVATTA, C.; GESSA, C. Evolution of organic matter from sewage sludge ad garden trimming during composting. **Bioresource Technology**, v.91, p. 163-169, 2004.

GUERMOUD, N.; OUAGJNIA, F.; AVDELMALEK, F.; TALEB, F.; ADDOU, A. Municipal solid waste in Mostagnem city (Western Algeria). **Waste Manage.** n. 29, p. 896–902, 2009.

HAGA, K. et al. Constituents of the anaerobic portion occurring in the pile during composting of cattle wastes. **J. Soc. Agric.Struct.** Jp 29 125-130 –1998.

HAUG, R.T. **The Practical Handbook of Compost Engineering.** Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1993.

HERNANDEZ-BERRIEL, M. C.; BENAVIDES, L. M.; PEREZ, D. J. G.; DELGADO, O. B. The effect of moisture regimes on the anaerobic degradation of municipal solid waste from Metepec (Mexico). **Waste Manage.** n. 28, p. 14–20, 2008.

HOWARD, A. **An Agricultural testament**. London: Oxford University Press Geoffrey Cumberlege, 1947.

HSU, J. H.; LO, S. L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. **Environmental Pollution**, v. 104, p. 189-196, 1999.

HUBER, H.; THOMM, M.; KONIG, H.; THIES, G.; STETTER, K. O. Methanococcus thermolithotrophicus, a novel thermophilic lithotrophic methanogen. **Arch. Microbiol.** n. 132, p. 47-50, 1982.

HUE, N.V.; LIU, J. Predicting compost stability. **Compost Sci. Util.** n. 3, p. 8–15, 1995.

JAKOBSEN, S. T. Aerobic decomposition of organic wastes 2. Value of compost as a fertilizer. **Resour. Conserv. Recy.** n. 13, p. 57–71, 1995.

JEONG, Y. K.; KIM, J. S. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 129-133, 2001.

JORNAL DA CIÊNCIA. A logística do lixo. Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência: 21 jul. 2011. Disponível em:<<http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.jsp?id=78487>>. Acesso em: 21 jul. 2011.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, p. 219-238, 1999.

KASHYAP, D. R.; DADHICH, K. S.; SHARMA, S. K. Biomethanation under psychrophilic conditions: a review. **Bioresour. Technol.** n. 87, p. 147–153, 2003.

KAYHANIAN, M.; RICH, D. Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic Digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. **Biomass Bioenergy**. n. 8, p. 433–444, 1995.

KEENER, H. M.; DICK, W. A.; HOITINK, H. A. J. **Composting and beneficial utilization of composted by-product materials**. In: Dick, W.A. (Ed.), Land Application of Agricultural, Industrial, and Municipal By-Products. Soil Science Society of America, Inc., Madison, p. 315–341, 2000.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, n. 31, 2011.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1985.

KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: maturação e qualidade do composto**. 170 p. Piracicaba: E. J. Kiehl, 1998.

KNICKER, H. Biogenic nitrogen in soils as revealed by solid-state carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Environmental Quality**, v. 29, n. 3, p. 715-723, 2000.

KORSHIN, G. V.; CHI-WANG, L.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. **Water Research**, v. 29, n. 7, p. 1787-1795, 1997.

LANNOTTI, D. A. et al. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. **Compost Science and Utilization**, n. 1, p. 52-65, 1993.

LEE, D. H.; BEHERA, S. K.; KIM, J.; PARK, H. S. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab scale study. **Waste Manage.** n. 29, p. 876–882, 2009.

LEITÃO, V. de P. M. et al. **Monitoramento da temperatura durante a fase de degradação ativa em composto orgânico de folhas de cajueiro e de mangueira**. 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, 2007.

LESTEUR, M.; BELLON-MAUREL, V.; GONZALEZ, C.; LATRILLE, E.; ROGER, J. M.; JUNQUA, G.; STEYER, J. P. Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: a review. **Process Biochem.** n. 45, p. 431–440, 2010.

LIANG, C.; DAS, K. C.; McCLENDON, R. W. The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. **Bioresource Technology**, v. 86, p. 131-137, 2003.

LOBARTINI, J. C.; TAN, K. H. Differences in humic acids characteristics as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy and infrared analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 52, p. 125-139, 1988.

LOBARTINI, J. C. et al. Chemical and spectral differences in humic matter from swamps, streams and soils in the southeaster United States. **Geoderma**, v. 49, p. 241-254, 1991.

LÓPEZ, M. J. et al. The effect of aeration on the biotransformation of lignocellulosic wastes by white-rot fungi. **Bioresource Technology**, v. 81, p. 123-129, 2002.

LU, X. Q.; HANNA, J. V.; JOHNSON, W. D. **Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state ¹³C CP/MS NMR and Py-GC/MS study.** Appl. Geoche., v. 15, p. 1019-1033, 2000.

LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopy.** London: Academic Press, 1978.

MALCOM, R. L. Variations between humic substances isolated from soil, stream Waters and groundwater's as revealed by ¹³C NMR spectroscopy. IN: MACCARTHY, P.; CLAPP, C. E.; MALCOM, R. L.; BLOOM, P. R. eds. **Humic substances in soil and crop science: selected readings.** Madison, Wiscosin, USA, p. 13-15, 1990.

MANCINI et al. **Análises termogravimétricas de composto orgânico produzido com restos de comida e lixo de jardim.** Belo Horizonte: ABES, 2007.

MARAGNO, E. S.; TROMBINI, D. F.; VIANA, E. O uso da serragem no processo de minicompostagem. **Nova Técnica**., v. 12, n. 4, p. 355-360, 2007.

MARLEY et al. Evidence for radionuclide transport and mobilization in a shallow, sandy aquifer. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 2456-2461, 1993.

MENDOZA, S. Gestão de resíduos sólidos nas Filipinas. **Resíduos: como lidar com recursos naturais.** Organizadores: STRAUCH, M.; ALBUQUERQUE, P. P. de. São Leopoldo: Oikos, 2008.

MEYERS, P. A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Org. Geochem.**,v. 20, p. 867-900, 1993.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa 25/2009 Art.1 Inc.III.** Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=consultarLegislacaoFederal>>. Acesso em: 07 dez. 2011.

MIKKI, V.; SENESI, N.; HÄNNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. Part 2 Spectroscopic evaluation of humic acid structures. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1639-1651, 1997.

MILLER, F. C. Composting as a process based on the control of ecologically selective factors. In: Metting, F.B., Jr. (Ed.), **Soil Microbial Ecology, Applications in Agricultural and Environmental Management**. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 515–544, 1992.

MILORI, D. M. B. P. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

MONTEIRO et al. **Manual de Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: IBAM, 2001.

OLIVEIRA, A. M. G.; AQUINO, A. M. de; CASTRO NETO, M. T. de. Compostagem caseira de lixo orgânico doméstico. **Circular Técnica** n. 76, Rio de Janeiro: Embrapa, 2005.

OLK, D. C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. Decrease in Humication of Organic Matter with Intensified Lowland Rice Cropping: A Wet Chemical and Spectroscopic Investigation. **Soil Science Society of America**, v. 64, p. 1337-1347, 2000.

OUATMANE, A. et al. Chemical and physicochemical characterization of humic acid-like materials from composts. **Compost Science Land Utilization**, v. 10, n. 1, p. 39-46, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Anal. Chim. Acta**. V. 337, p. 133-149, 1997.

PONSÁ, S. et al. Comparison of aerobic and anaerobic stability indices through a MSW biological treatment process. **Waste Management**, v. 28, p. 2735–2742, 2008.

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

PROVENZANO, M. R. et al. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid wastes by fluorescence and fourier transform infrared spectroscopies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5874-5879, 2001.

PULLICINO, D. S. **Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of municipal solid waste**. Degree of master of science, Department of Chemistry, University of Malta. Malta: University of Malta, 2002.

RAIJ, B. van, et al. **A Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.

RIAU, V.; DE LA RUBIA, M. A.; PÉREZ, M. Temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) to obtain class A biosolids: a semi-continuous study. **Bioresour. Technol.** n. 101, p. 2706–2712, 2010.

ROCHA, C. O. da. et al. Utilização da compostagem no tratamento de resíduos sólidos e seus benefícios para o meio ambiente. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental GVAA – Grupo Verde de Agricultura Alternativa**, v. 2, n. 1, p. 01-05, 2008.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 3, p. 556-562, 1994.

ROIG, A.; LAX, A.; CEGARRA, J.; COSTA, F.; HERNANDEZ, M. T. Cation exchange capacity as a parameter for measuring the humification degree of manures. **Soil Science**, v. 146, n. 5, p. 311-316, 1988.

RUSSO, M. A. **Tratamento de resíduos sólidos**. Coimbra: Universidade de Coimbra, 2003.

RYCKEBOER, J. et al. A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes. **Ann. Microbiol.** v. 53, p. 349-410, 2003.

SAAB, S. DA C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E₄/E₆: estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de ¹³C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2007.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. et al. A Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting. **Biodegradation**, v. 13, p. 361-371, 2002.

SANTOS, H. M. N. dos; FEHR, M. Educação ambiental por meio da compostagem de resíduos sólidos orgânicos em escolas públicas de Araguari – MG. **Revista Caminhos da Geografia**, v. 9, n. 25, p. 65-86, 2008.

SAWAYAMA, S.; TADA, C.; TSUKAHARA, K.; YAGISHITA, T. Effect of ammonium addition on methanogenic community in a fluidized bed anaerobic digestion. **J. Biosci. Bioen.** n. 97, p. 65–70, 2004.

SCHULTEN, H. R; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. **Anal. Chem. Ac.**, v. 232, p. 77-106, 1990.

SENESI, N. et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, p. 259-271, 1991.

SENESI, N. et al. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 39, p. 1244-1262, 2007.

SHIRAIISHI, M. et al. Patterns and quantities of NH₃, N₂O and CH₄ emission during swine manure composting without forced aeration-effect compost pile scale. **International congress series volume 1293**. p. 303-306. Zurique, Suíça, 2005

SILVA, W. T. L. da et al. **Método de aproveitamento biossólido proveniente de lodo de esgoto residencial através de processo de compostagem seguido de biodigestão anaeróbia**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004. 50 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Documentos, 13).

SILVERSTEIN, R. N.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOMMER, S. G.; MOLLER, H. B., Emission of greenhouse gases during composting of deep litter from pig production effect of straw content. **Journal of agricultural science**, Cambridge, 2000.

STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humica substances. In: AIKEN, G. R. et al. **Humic substances in soil, sediment and water**. John Wiley & Sons, New York, 1985, p. 457-476.

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

STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation and general chemical composition of soil organic matter. **Humus Chemistri**. New York: John Wiley & Sons, p. 23-56, 1982.

SU, H.; CHENG, J.; ZHOU, J.; SONG, W.; CEN, K. Improving hydrogen production from cassava starch by combination of dark and photo fermentation. **Int. J. Hydr. Energy**. n. 34, p. 1780–1786, 2009.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A L.; HELMKE, P. A; LOEPPERT, R H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M. A; JOHNSTON, C. T.; SUMNER, M. E. (Eds.). **Methods of soil analysis: chemical methods**. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1996. part 3, p. 1011-1069. (Book Series, 5).

TIQUIA, S. M.; TAM, N. F. Y.; HODGKISS, I. J. Effects of turning frequency on composting of spent pig-manure sawdust litter. **Bioresource Technology**, v. 62, p. 37-42, 1997.

TAN, K. H. **Humic matter in soil and environment: principles and controversies**. New York: Marcel Dekker, 2003.

TIQUIA, S. M. Microbiological parameters as indicators of compost maturity. **Journal of Applied Microbiology**, v. 99, p. 816-828, 2005.

TOMATI, U. et al. Structural changes of humic acids during olive mill pomace composting. **Compost Science Land Utilization**, v. 9, p. 134-142, 2001.

TRAUTMANN, N.; OLYNCIW, E. Compost Microorganisms. In: CORNELL Composting, **Science & Engineering**. Disponível em: <<http://compost.css.comell.edu/microorg.html>>. Acesso em: 11 mar. 2005.

TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITAVAARA, M. Biodegradation of lignin a compost environment: a review. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 169-183, 2000.

UK COMPOSTING ASSOCIATION. Large-Scale Composting. **A Practical Manual for the UK**, UK, 2001.

VAN BERGER, P. F. et al. Macromolecular composition of the propagule wall of *Nelumbo Nucifera*. **Phytochem.**, v. 45, p. 601-610, 1997.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G. Influence of the digested cod concentration on the alkalinity requirement in anaerobic digesters. **Water Science Tech.**, 30, 23-24, 1994.

WANG, P. et al. Maturity indices for composted dairy and pig manures. *Soil Biology & Biochemistry*, v. 25, p. 767-776, 2004.

WARD, A. J.; HOBBS, P. J.; HOLLIMAN, P. J.; JONES, D. L. Optimization of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresour. Technol.** n. 99, p. 7928–7940, 2008.

WEILAND, P. State of the art of solid-state digestion—recent developments. In: Rohstoffe, F. N. (Ed.), **Solid-State Digestion—State of the Art and Further R&D Requirements**, v. 24. Gulzower Fachgespräche, p. 22–38, 2006.

WILLIAMS, S. **Official methods of analysis of the associations official analytic chemists**. 14. ed. Arlington: AOAC, 1984. 1141p.

WILSON, M. A. **NMR techniques and applications in geo chemistry and soil chemistry**. Perfamon, Oxford, 1987.

WILSON, M. A.; HATCHER, P. G. Detection of tannis in modern and fossil barks and plant residues by high-resolution solid state ¹³C nuclear magnetic resonance. **Org. Geochem.**, v. 12, p. 539-546, 1988.

YANG, S. T.; OKOS, M. R.; 1987. Kinetic study and mathematical modeling of methanogenesis of acetate using pure cultures of methanogens. **Biotechnol. Bioeng.** n. 30, p. 661–667, 1987.

ZBYTNIIEWSKI, R.; BUSZEWSKI, B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 471-478, 2005.

ZHAO, Y.; WANG, A.; REN, N. Effect of carbon sources on sulfidogenic bacterial communities during the starting-up of acidogenic sulfate-reducing bioreactors. **Bioresour. Technol.** n. 101, p. 2952–2959, 2010.

ZHU, B.; GIKAS, P.; ZHANG, R.; LORD, J.; JENKINS, B.; LI, X. Characteristics and biogás production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor. **Bioresour. Technol.** n. 100, p. 1122–1129, 2009.

ZSOLNAY, A. et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, n. 1, p. 45-50, 1999.

ZUCCONI, F. et al. Phytotoxins during the stabilization of organic matter. In: Gasser, J.K.R. (Ed.), **Composting of Agricultural and Other Wastes**. Elsevier Applied Science Publishers, Barking, p. 73–85, 1985.

ZUCCONI, F.; DE BERTOLDI, M. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. In: de Bertoldi, M., Ferranti, M.P., L'Hermite, P., Zucconi, F. (Eds.), **Compost: Production, Quality and Use**. Elsevier, Barking, p. 30–50, 1987.