



Diana Soraia Martins de Faria

ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DO GRAU DE MATURAÇÃO EM PROCESSOS DE COMPOSTAGEM

Setembro 2012



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Análise da evolução do grau de maturação em processos de compostagem

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Diana Soraia Martins Faria

Orientador: Professora Doutora Margarida Maria João de Quina

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Coimbra, 2012

" O período de maior ganho de conhecimento e experiência é o período de maior dificuldade na vida de cada um."

Dalai Lama

“Uma longa viagem começa por um pequeno passo.”

Provérbio Chinês

AGRADECIMENTOS

A elaboração deste trabalho não seria possível sem a colaboração, apoio e incentivo de diversas pessoas. Assim, gostaria de deixar aqui o meu profundo agradecimento às pessoas que contribuíram para que esta tarefa se tornasse uma realidade.

À Professora Doutora Margarida Quina, o meu agradecimento pelo apoio, disponibilidade, ajuda e orientação demonstrados ao longo deste período.

À Engenheira Micaela Soares, pela amizade, pela disponibilidade, paciência e pela experiência e sabedoria transmitida ao longo deste percurso.

Aos funcionários do DEQ, Sr. Amado e D. Dulce, Sr. José Santos pela sua colaboração e elementos facultados para a realização deste trabalho e a sua boa disposição.

Ao Engenheiro Vítor Redondo do IPN, quero agradecer pela colaboração e ajuda que facultou nos momentos chave.

Ao Pedro, pela compreensão, carinho, paciência e apoio ao longo desta jornada.

Por último, gostaria de agradecer à minha família pelo apoio incondicional ao longo destes anos. Expresso sentimento idêntico em relação a todos os meus amigos.

A todos um muito obrigada!

RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a evolução do grau de maturação em quatro processos de compostagem distintos. Para tal, utilizaram-se o carbono extratável, a espectroscopia UV-vis e o FTIR.

A instalação laboratorial consistiu num conjunto de quatro reatores cilíndricos de auto-aquecimento, isolados termicamente, com arejamento forçado através de ar comprimido e com homogeneização periódica. A monitorização do grau de maturação decorreu não só ao longo dos 25 dias em que as misturas permaneceram nos reatores, mas também durante o 25º e o 144º dia em que os compostos se encontravam em sistema aberto, em fase de maturação.

A mistura base comum a todos os reatores (RH4, RH3, RH2 e RH1), consistiu em casca de batata, aparas de relva, casca de arroz nas proporções (em massa) de 51%, 32% e 17% respectivamente. Nos reatores RH3, RH2 e RH1 adicionou-se respetivamente 10, 20 e 30% (em massa) de casca de ovo.

Através da análise do carbono extratável, avaliaram-se diversos índices de humificação, tendo-se verificado que à excepção do RH1 (30% de casca de ovo), ao fim de 144 dias os compostos atingiram níveis de humificação satisfatórios.

Através de espectroscopia UV-vis foram avaliados três rácios definidos com base em razões de absorvância em comprimentos de onda específicos (E2/E4, E2/E6 e E4/E6). O rácio E2/E4 permitiu observar que ocorreu degradação dos compostos facilmente degradáveis e um ligeiro aumento de grupos fenólicos e carboxílicos no final da compostagem. Relativamente aos rácios E2/E6 e E4/E6 não se revelaram muito adequados para o objectivo pretendido.

Os espectros obtidos através de FTIR foram sobretudo interpretados também através de rácios característicos, os quais mostram que efetivamente os compostos biodegradáveis são degradados ao longo do período de monitorização, não se observando um aumento significativo dos compostos aromáticos. Comparando os resultados obtidos para os compostos produzidos laboratorialmente e para um comercial, pode concluir-se que os primeiros apresentam níveis de humificação semelhantes ou superiores.

Em suma, pode concluir-se que as metodologias utilizadas neste estudo, apesar de todas serem adequadas à avaliação do grau de maturação, devem ser utilizadas complementarmente de modo obter respostas mais fiáveis.

ABSTRACT

The laboratory setup involved four self-heating cylindrical reactors, thermally insulated, with forced aeration through compressed air and periodic homogenization. The monitoring of maturation degree was performed not only in the 25 days that the mixtures stayed in the reactors, but also during the 25th to the 144th day, with the compounds in open system (maturation phase).

A common mixture was used in all reactors (RH4, RH3, RH2 and RH1), which entails potato skins, grass clippings, rice husk in the proportions of 51%, 32% and 17% (w/w) respectively. In reactors RH3, RH2 and RH1 it was added respectively 10, 20 and 30% (w/w) of eggshell.

Through the analysis of extractable carbon, several rates of humification were evaluated, and apart from RH1 (30% egg shell), after 144 days the compounds have reached satisfactory levels of humification.

The UV-vis spectroscopy was used to evaluate three characteristic ratios defined in terms of absorbance at specific wavelengths (E2/E4, E2/E6 and E4/E6). The ratio E2/E4 indicated degradation of compounds easily degradable and a slight increase of phenolic and carboxylic groups in the final of composting. E2/E6 and E4/E6 ratios revealed unsuitable for the intended objective.

The FTIR spectra were also mainly interpreted through typical ratios, which show that the biodegradable compounds are degraded in the monitoring period, with no significant increase in aromatics compounds. Comparing the results obtained for laboratory produced compounds and a commercial one, it was concluded that the former ones have higher levels of humification.

In short, it can be concluded that the methodologies used in this study, although all are suitable for assessing the maturation degree, they should be used complementarily in order to obtain more reliable answers.

Índice

1.	Introdução.....	1
1.1	– Âmbito e motivação.....	1
1.2	– Objetivos.....	1
1.3	– Organização do trabalho.....	2
2.	Fundamentos teóricos do processo de compostagem.....	3
2.1	– Processo de compostagem.....	3
2.2	– Fatores que afetam o sistema de compostagem.....	4
2.3	– Propriedades do composto final.....	6
2.4	– Substâncias húmicas.....	7
2.4.1	– Caracterização das substâncias húmicas.....	7
2.4.2	– Formação das substâncias húmicas.....	9
2.4.3	– Estrutura básica das substâncias húmicas.....	10
2.4.4	– Métodos de caracterização das substâncias húmicas.....	13
3.	Estado da arte.....	17
4.	Métodos experimentais.....	23
4.1	– Caracterização da instalação utilizada no processo de compostagem.....	23
4.2	– Misturas testadas laboratorialmente.....	24
4.3	– Amostragem e preparação das amostras.....	24
4.4	– Métodos para análise da evolução do grau de maturação.....	25
4.4.1	– Determinação do carbono orgânico.....	25
4.4.2	– Espectroscopia UV-Vis.....	26
4.4.3	– Análise do FTIR.....	27
4.5	– Determinação da lenhina.....	28
4.6	– Análise estatística dos dados.....	29
5.	Análise e discussão dos resultados.....	31
5.1	– Caracterização dos materiais usados na compostagem.....	31
5.2	– Evolução dos processos de compostagem.....	33
5.2.1	– Monitorização dos processos.....	33

5.2.2 – Evolução do azoto	35
5.3 – Análise da evolução do grau de maturação	37
5.3.1 – Carbono orgânico extratável	37
5.3.2 – Espectroscopia UV-vis	41
5.3.3 – Espectroscopia FTIR	42
6. Conclusão e propostas para trabalho futuro.....	53
7. Bibliografia.....	55
Anexos.....	59
Anexo A – Características dos equipamentos utilizados	60
Anexo B – Resultados experimentais	61
Anexo C – Cálculos auxiliares	63
Anexo D – Optimização da massa de amostra nas pastilhas para FTIR	64

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Evolução da temperatura, determinando as fases de um processo de compostagem ...	3
Figura 2.2 – Variação do pH ao longo do processo de compostagem	5
Figura 2.3 – Fracionamento das substâncias húmicas na compostagem	8
Figura 2.4 – Mecanismos de formação das substâncias húmicas	9
Figura 2.5 – Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Fuchs	11
Figura 2.6 – Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Dragunov.....	11
Figura 2.7 – Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Flaig	11
Figura 2.8 – Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Stevenson	12
Figura 2.9 – Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Schulten and Schnitzer.....	12
Figura 2.10 – Estrutura dos ácidos fúlvicos de acordo com Schnitzer	13
Figura 2.11 – Estrutura dos ácidos fúlvicos de acordo com Buffle's	13
Figura 4.1 – Reatores de compostagem	23
Figura 4.2 – Procedimento para determinar o carbono extratável e os ácidos fúlvicos.....	25
Figura 5.1 – Evolução da temperatura, concentrações de oxigénio e taxa de consumo de oxigénio (OUR) ao longo do tempo, nos reatores (a) RH4, (b) RH3, (c) RH2 e (d) RH1	33
Figura 5.2 – Evolução do pH durante os processos de compostagem	35
Figura 5.3 – Transformações do azoto e transferências durante a compostagem.....	36
Figura 5.4 – Evolução das diferentes formas de azoto nos processos de compostagem nos reatores (a) RH4, (b) RH3, (c) RH2 e (d) RH1.....	37
Figura 5.5 – Evolução do ExC, HA, FA nos reatores (a) RH4, (b) RH3, (c) RH2 e (d) RH1 e evolução dos índices de humificação DP, PHA, HR e HI (e) nos reatores RH4, (f) RH3, (g) RH2 e (h) RH1	40
Figura 5.6 – Evolução dos rácios (a) E2/E4, (b) E2/E6 e (c) E4/E6 durante o processo de compostagem.....	42
Figura 5.7 – Espectros obtidos por FTIR para as matérias-primas.....	44
Figura 5.8 – Espectros FTIR para os processos RH4, RH3, RH2 e RH1 obtidos com pastilhas de 200 mg de KBr de i) a iv); com pastilhas de 80 mg de KBr de(v) a (viii); e em ATR (ix) a (xii)	46
Figura 5.9 – Espectro do processo RH4 na região entre 200 - 700 cm ⁻¹	48
Figura 5.10 – Espectros FTIR para os processos (i) RH3, (ii) RH2 e (iii) RH1 na gama entre 2000 – 700cm ⁻¹	49
Figura 5.11 – Comparação dos espectros obtidos por FTIR para um composto comercial e para os compostos Finais obtidos em RH4, RH3, RH2 e RH1.	49
Figura 5.12 – Representação dos rácios 1650/2925, 1650/2850 e 1650/1060 nos processos RH4, RH3, RH2 e RH1, simbolizados por i) a ix), ii) a x), iii) a xi e iv) a xii), para as pastilhas formadas por 200mg de KBr de i) a iii), para as pastilhas formadas por 80mg de KBr de iv) a viii) e pelo ATR para ix) a xii).	51

Índices de Tabelas

Tabela 2.1 – Reagentes frequentemente usados na extração das substâncias húmicas	13
Tabela 2.2 – Rácios avaliados em espectroscopia UV-vis e seu significado	15
Tabela 2.3 – Principais bandas de absorção em infravermelhos de substâncias húmicas .	15
Tabela 3.1 – Metodologias para avaliar a da estabilidade e maturação através do carbono orgânico total	17
Tabela 3.2 – Metodologia para avaliação da estabilidade e maturação do húmus através de técnicas de espectroscopia.....	19
Tabela 3.3 – Metodologia para avaliação da estabilidade e maturação do húmus através de técnicas de espectroscopia.....	21
Tabela 4.1 – Composição das misturas utilizadas em cada reator.....	24
Tabela 5.1 – Caracterização dos materiais iniciais usados nos ensaios de compostagem..	31
Tabela 5.2 – Quantificação da fração de lenhina dos materiais iniciais e nos reatores	32
Tabela 5.3 – Avaliação da melhor metodologia para determinar o carbono extratável	38
Tabela 5.4 – Índices atingidos no final de 144 dias.....	39
Tabela 5.5 – Rácios obtidos de acordo com a metodologia descrita em duas referências distintas.....	41
Tabela 5.6 – Interpretação dos picos obtidos através do FTIR	43
Tabela 5.7 – Rácios obtidos através de pastilhas de KBr e ATR para os materiais iniciais	44

Acrónimos

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

ATR – Técnica de Reflexão Total Atenuada

AP – Aparas de Relva

CA – Casca de Arroz

CB – Casca de Batata

CO – Casca de Ovo

C-NMR – Espetroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono

DP – Grau de Polimerização

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

ExC – Carbono orgânico Extratável

FA – Ácidos Fúlvicos

FTIR – Espetroscopia de Infravermelhos pela Transformada de Fourier

HA – Ácidos Húmicos

HLS – Substâncias com comportamentos semelhantes às substâncias húmicas (Humic-like substance)

HR – Razão de Humificação

HI – Índice de Humificação

OUR – Taxa Consumo Oxigénio (*Oxygen Uptake Rate*)

PERSU – Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos

PHA – Percentagem de Ácidos Húmicos

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

TG – Análise Termogravimétrica

TOC – Carbono Orgânico Total

UV – Ultravioleta

1. Introdução

1.1 – Âmbito e motivação

O problema dos resíduos, designadamente dos resíduos sólidos urbanos (RSU), tem-se tornado num aspeto muito preocupante, tendo vindo a ser objetivo de regulamentação a nível Europeu (Diretiva Comunitária 1999/31/CE do conselho, de 26 de Abril), de modo a dar indicações claras aos Estados Membros. Em Portugal, a quantidade de RSU tem vindo a aumentar e só no ano de 2010 produziram-se $5,184 \times 10^3$ t desta categoria de resíduos. As alternativas de gestão têm sido apresentadas em Portugal ao nível de planos estratégicos (PERSU e PERSU II) onde se encontram referidos sobretudo processos como a digestão anaeróbia, compostagem, tratamentos mecânicos e/ou tratamentos biológicos. ^[1]

Ao problema anterior acresce-se a fragilidade química e mineral nos solos portugueses, que devido a limitações, como por exemplo a nível da troca iónica (95,7% dos solos) e ao baixo pH (88,2% dos solos), dificultam o desenvolvimento de plantas. ^[2] Assim, é fundamental o aumento da matéria orgânica de modo a fazer face às limitações encontradas.

Nas últimas duas décadas o tratamento de resíduos através de sistemas de compostagem começou a ser uma tecnologia com forte utilização, permitindo transformar matéria orgânica em condições aeróbias num produto estável e higienizado. Na prática, o composto final por ser rico em nutrientes, melhora o desenvolvimento de plantas, dado que melhora as características dos solos ao promover uma maior retenção da humidade e dos nutrientes e diminuído assim, a necessidade de recorrer a fertilizantes químicos. Deste modo, a compostagem revela-se uma boa alternativa para fazer face aos problemas anteriormente descritos. ^[3] De facto, está atualmente bem estabelecido que a aplicação de um composto com um elevado grau de maturação num solo, aumenta a fertilidade e produtividade. Contudo, não existem metodologias simples e rigorosas para avaliar o grau de maturação de compostos, sendo este aspeto o principal considerado no decorrer deste estudo.

1.2 – Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é estabelecer metodologias para avaliar a evolução do grau de maturação em processos de compostagem, onde as misturas iniciais são formadas a partir de casca de batatas, aparas de relvas, casca de arroz e casca de ovo. A percentagem de

casca de ovo é diferente em cada um dos quatro reatores de auto-aquecimento considerados: 0, 10, 20 e 30%.

Diversas amostras foram retiradas dos reatores, ao longo do processo de compostagem, em períodos específicos e o grau de maturação foi avaliado principalmente através do carbono orgânico extratável, da espectroscopia UV-vis e da espectroscopia FTIR. Além disso, foi também avaliada a quantidade de lenhina inicial, por ser um dos precursores das substâncias húmicas.

1.3 – Organização do trabalho

Este trabalho foi organizado em 6 capítulos. O Capítulo 1 é referente à introdução, onde é indicado o âmbito e motivação do trabalho, os objectivos e a organização do trabalho.

No Capítulo 2, encontra-se um resumo sobre o processo de compostagem e os factores que o determinam, parâmetros importantes na qualidade do composto final e uma caracterização das substâncias húmicas.

No Capítulo 3 encontra-se o estado de arte, onde se faz a referência às metodologias normalmente utilizadas para a avaliação do grau de maturação no composto final e ao longo do processo de compostagem. No Capítulo 4, são indicadas as metodologias experimentais sendo descrito os procedimentos para a determinação dos vários parâmetros.

Finalmente no Capítulo 5 encontra-se a análise e discussão dos resultados obtidos durante este trabalho e no Capítulo 6 as principais conclusões e propostas para trabalho futuro.

Deve salientar-se que este estudo faz parte de um projecto mais abrangente que tem por objectivo a “monitorização de casca de ovo através de processos de compostagem”. Assim, alguns resultados aqui reportados foram obtidos em conjunto pela equipa desse projecto.

2. Fundamentos teóricos do processo de compostagem

Neste capítulo vão abordar-se os princípios da compostagem, os fatores que mais determinam o seu sucesso, as propriedades finais do composto e as substâncias que definem a maturidade e qualidade do composto final.

2.1 – Processo de compostagem

A compostagem pode ser definida como um processo de reciclagem ou valorização dos resíduos orgânicos, onde ocorre a degradação biológica aeróbia pela ação dos microrganismos que usam a matéria orgânica como substrato. Durante este processo, parte da matéria orgânica é mineralizada produzindo-se dióxido de carbono, água e amónia, outra parte é transformada em matéria orgânica mais estável formada pelas substâncias húmicas, utilizável em algumas circunstâncias como corretivo de solos. [3]

Normalmente é necessário realizar um pré-tratamento para ajustar a granulometria das partículas e adicionar agentes *bulking* para garantir o bom funcionamento do sistema. A finalidade do pré-tratamento é obter uma mistura homogênea, eliminar materiais indesejáveis ao processo e controlar parâmetros determinantes para evitar problemas inconvenientes como odores e poeiras.

Nos sistemas descontínuos de compostagem, o perfil de temperaturas geralmente evidencia três fases distintas, como mostra a Figura 2.1. [4]

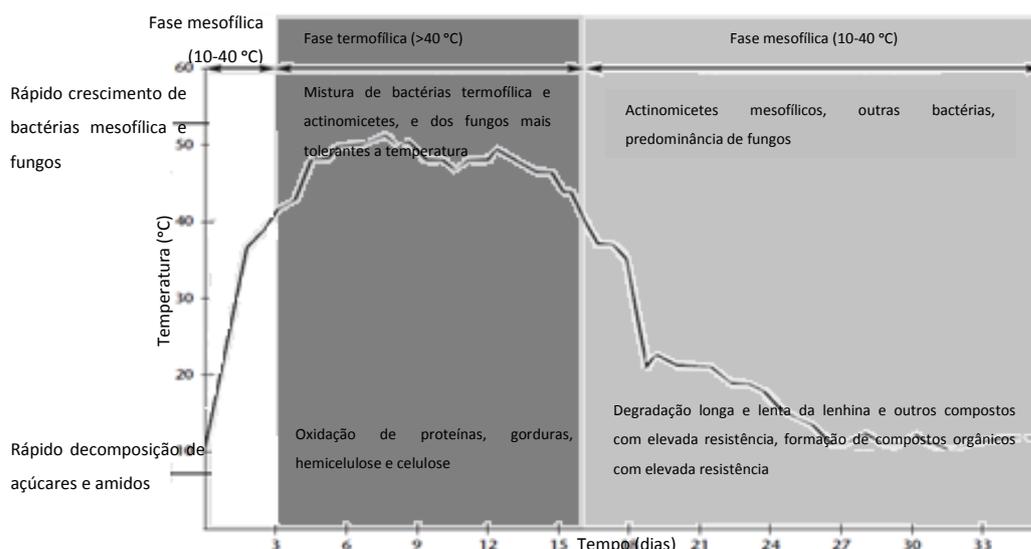


Figura 2.1 - Evolução da temperatura, determinando as fases de um processo de compostagem [4]

Em geral, o processo inicia-se com uma fase mesofílica, onde microrganismos mesofílicos oxidam rapidamente os compostos facilmente degradáveis, como açúcares e proteínas. O aumento da temperatura ocorre devido às reações de oxidação exotérmicas promovidas pela elevada atividade desses microrganismos na degradação daqueles substratos.

Quando a temperatura excede os 40°C, os microrganismos mesofílicos são substituídos por outros que vão permitir desenvolver a fase termofílica do processo. Esta fase caracteriza-se pela degradação de macromoléculas (como proteínas, gorduras e hidratos de carbono complexos) e pela eliminação de microrganismos patogénicos, ervas daninhas e larvas, devido à sua sensibilidade a temperaturas na gama dos 55-75°C. ^[4]

A diminuição da quantidade de matéria biodegradável acaba por provocar a diminuição gradual da temperatura e os microrganismos termofílicos são substituídos pelos mesofílicos, iniciando-se a fase de maturação. Apesar de a temperatura do sistema ser próxima da temperatura ambiente, as reações continuam a ocorrer, tornando-se a restante matéria orgânica mais estável, devido à formação de substâncias húmicas que garantem uma boa qualidade e maturação do composto. ^[4]

2.2 – Fatores que afetam o sistema de compostagem

A qualidade do composto final está relacionada com as condições operativas durante o crescimento dos microrganismos, sendo necessário o controlo eficiente de parâmetros físicos, químicos e biológicos e da interação entre eles.

Parâmetros Químicos

Os parâmetros químicos mais relevantes no processo de compostagem estão relacionadas com a razão carbono/azoto (C/N), o pH e balanço entre o oxigénio de arejamento e a humidade. De facto, para assegurar as funções metabólicas dos organismos é necessário uma quantidade mínima de vários elementos (carbono, azoto, fósforo e potássio), sendo os mais importantes o carbono e o azoto.

A razão C/N ideal é aproximadamente 30:1, de modo a garantir a energia suficiente ao metabolismo e síntese de novas células. Razões menores permitem o rápido crescimento das células e a decomposição da matéria orgânica, todavia pode ser gerada amónia provocando odores desagradáveis. Para razões C/N maiores, a quantidade de azoto é insuficiente para o crescimento microbiano, o que conduz a uma deficiente elevação da temperatura do sistema.

O oxigénio é essencial para o metabolismo e respiração aeróbia dos microrganismos, pelo que baixas concentrações tornam o sistema anaeróbio e promovem a produção de odores desagradáveis.

O pH inicial depende da composição dos resíduos variando normalmente entre 5.5 e 8.5. No início da compostagem, o pH pode diminuir devido à formação de ácidos orgânicos, produzidos na degradação de matéria orgânica, que posteriormente podem ser volatilizados e decompostos, aumentando o pH no sistema. Para esse aumento pode contribuir também a libertação de amónia proveniente da decomposição de proteínas e outras fontes de azoto orgânico. Ao fim de algum tempo, o pH tende a estabilizar, Figura 2.2, tornando-se neutro à medida que o azoto é utilizado no crescimento dos microrganismos ou libertado para a atmosfera.

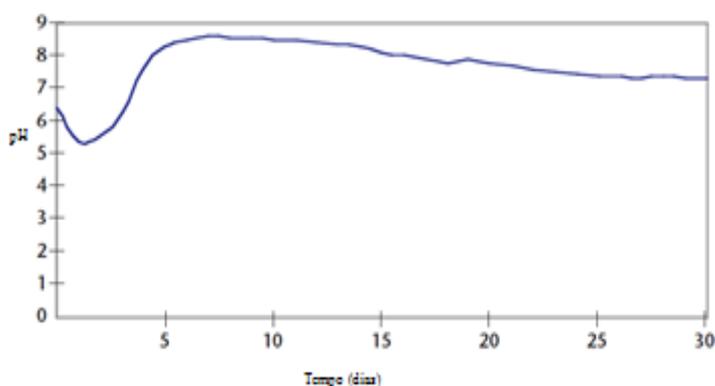


Figura 2.2 -Variação típica do pH ao longo do processo de compostagem ^[4]

Parâmetros Físicos

Para promover as condições ideais num sistema de compostagem é necessário que determinados parâmetros físicos obedeçam a requisitos. Por exemplo, no que diz respeito à dimensão da pilha é necessário que o seu volume garanta um compromisso de modo a reter a humidade e o calor necessário ao crescimento microbiano, mas também uma boa circulação de ar e oxigénio necessário para o metabolismo e respiração dos microrganismos. ^[4]

O arejamento deve manter o balanço apropriado entre o oxigénio e a humidade necessários ao desenvolvimento dos microrganismos aeróbios. A humidade deve estar na gama dos 50-60%, para permitir que os microrganismos presentes nos filmes de água, em redor das partículas, se desenvolvam.

Dado que a atividade dos microrganismos ocorre na superfície das partículas quanto menores forem as partículas, maiores serão as áreas de contacto e consequentemente maior será a velocidade de degradação. Todavia, partículas muito pequenas promovem a

compactação e dificultam a circulação de ar, pelo que a concentração de oxigénio disponível pode ser insuficiente. ^[4]

Parâmetros Biológicos

Em todos os sistemas de compostagem, os microrganismos vão desempenhar um papel vital, nomeadamente as bactérias e fungos. As bactérias são responsáveis pela maior parte da decomposição, e conseqüentemente pelo calor gerado na compostagem, estando a degradação associada à capacidade que elas possuem para produzir os enzimas necessários. Os fungos são responsáveis pela decomposição de compostos orgânicos mais complexos, como a celulose, surgindo principalmente nas fases mesofílicas.

2.3 – Propriedades do composto final

Durante o processo de compostagem a intensa atividade microbiana promove a degradação da matéria orgânica em nitratos, fosfatos, sulfatos, formas amoniacais, dióxido de carbono, água e em material orgânico mais estável, formado pelas substâncias húmicas. A progressiva oxidação da matéria orgânica durante a compostagem permite atingir elevados níveis de estabilidade e maturação no composto final.

Neste contexto, importa distinguir os conceitos de maturidade e estabilidade. Assim, o grau de maturação refere-se ao nível de decomposição das substâncias fitotóxicas inicialmente presentes ou produzidas durante a compostagem, sendo frequentemente atribuída à presença de ácidos gordos, elevada salinidade, metais pesados, amoníaco e outros elementos tóxicos. A estabilidade está relacionada com o nível de atividade microbiana e pode ser medida através da taxa de consumo de oxigénio, da taxa de produção de dióxido de carbono ou do calor libertado. ^[3] Assim, é importante avaliar o grau de maturação e estabilidade do composto final para prevenir que contenham matéria orgânica facilmente degradável, causando diminuição da concentração de oxigénio no solo e conseqüentemente a inibição da germinação de plantas, e para precaver a presença de compostos fitotóxicos, que levam à formação de amónia, óxido de etileno e ácidos orgânicos. ^[5]

Parâmetros como a capacidade de auto-aquecimento, o pH, o odor e a cor são uma indicação do estado de oxidação da matéria orgânica, mas oferecem pouca informação sobre o grau de maturação do composto final. Assim, deve recorrer-se à medição da razão carbono/azoto, azoto inorgânico, capacidade de troca catiónica e grau de humificação da matéria orgânica.

Neste trabalho, o destaque será dado à evolução das substâncias com propriedades semelhantes às substâncias húmicas (ou humic-like substances – HLS) ao longo da compostagem, permitindo inferir o grau de maturação do composto final.

2.4 – Substâncias húmicas

A matéria orgânica presente nos solos inclui uma larga gama de compostos, que podem ser agrupados em substâncias húmicas e substâncias não húmicas. Compostos orgânicos com características químicas bem definidas, como polissacarídeos, aminoácidos, açúcares, proteínas e ácidos orgânicos de baixa massa molar são representativos das substâncias não húmicas. As substâncias húmicas constituem os principais compostos da matéria orgânica natural presente no solo, na água e em depósitos geológicos orgânicos, tais como sedimentos dos lagos, turfas, e carvão, apresentando um papel importante na fertilização dos solos e sendo relevantes quando se pretende um solo estável. Definidas como uma série de polímeros amorfos com estruturas químicas complexas, sem características físicas e químicas bem definidas, com elevado peso molecular e com uma cor que varia desde o amarelo ao preto. São caracterizadas por terem grupos funcionais ricos em oxigénio, com ligações do tipo ácidos carboxílicos, de natureza fenólica, grupo hidroxílicos de álcoois e C=O em quinonas. As estruturas químicas que podem representar este tipo de substâncias são indicadas mais à frente nas secções seguintes.

2.4.1 – Caracterização das substâncias húmicas

O primeiro estudo relevante sobre as substâncias húmicas foi desenvolvido por Sprengel, em 1983. Posteriormente, autores como Berzelius, Mulder, HoppeSyler e Oden aprofundaram as investigações e atribuíram diferentes designações consoante a solubilidade que apresentavam. Berzelius e Mulder fraccionaram as substâncias húmicas em humina, ácido húmico e ácido crénico (ou ácido fúlvico). HoppeSyler fracionou as substâncias húmicas em humina, ácido húmico e ácido himatomelânico. Sprengel e Oden fracionaram as substâncias húmicas em ácido húmico e carvão húmico (ou humina).^[6]

Atualmente, devido às variações das propriedades moleculares das substâncias húmicas, designadamente da sua solubilidade, é possível o seu fracionamento em três principais categorias:

- Ácidos húmicos (HA) correspondem à fração que é solúvel em meio alcalino diluído e precipitam pela acidificação desse extrato;

- Ácidos fúlvicos (FA) permanecem em solução, quando o extrato alcalino é acidificado;
- Humina, fração não extraída nem por ácidos nem através de soluções alcalinas diluídas.

Frequentemente são também referidos os:

- Ácidos húmicos cinzentos, que precipitam quando se acrescenta um electrólito;
- Ácidos húmicos verdes, que permanecem em solução;
- Ácidos himatomelânicos, solúveis em soluções alcalinas, precipitam em soluções ácidas e solubilizam em álcool. [6]

Segundo a literatura, na compostagem ocorrem em condições controladas, processos de degradação de matéria orgânica e formação das substâncias húmicas semelhantes aos que ocorrem no solo. [7] Contudo, torna-se importante realçar que as suas características dependem em larga medida dos materiais iniciais, não ocorrendo o mesmo nos solos. Segundo Boyd [8], as substâncias húmicas do composto final obtido a partir de lamas de esgotos têm características químicas e estruturais diferentes das presentes nos solos, onde os FA e HA contêm um teor de azoto maior, razões C/N e acidez menores. As interações entre as diversas frações e as suas características encontram-se resumidas na Figura 2.3.

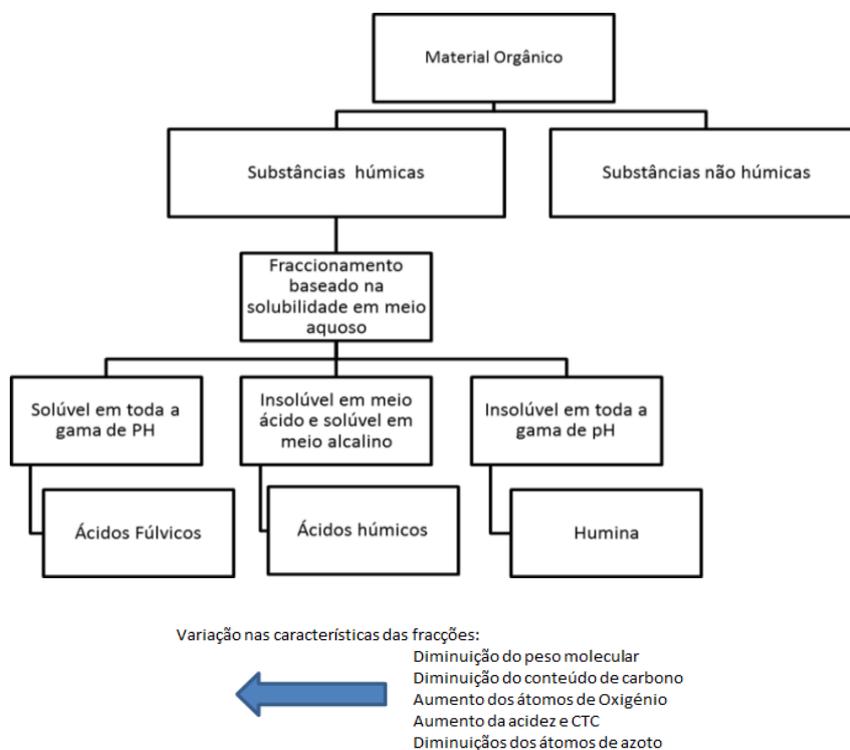


Figura 2.3 - Fraccionamento das substâncias húmicas na compostagem [9]

2.4.2 – Formação das substâncias húmicas

A formação das substâncias húmicas é atualmente uma área que requer ainda estudos mais aprofundados, de modo a permitir uma maior compreensão sobre os ciclos de carbono e as mudanças que ocorrem quando os materiais orgânicos sofrem decomposição pelos microrganismos. Existem diversas teorias sobre a formação das substâncias húmicas, sendo as quatro principais esquematizadas na Figura 2.4. [6]

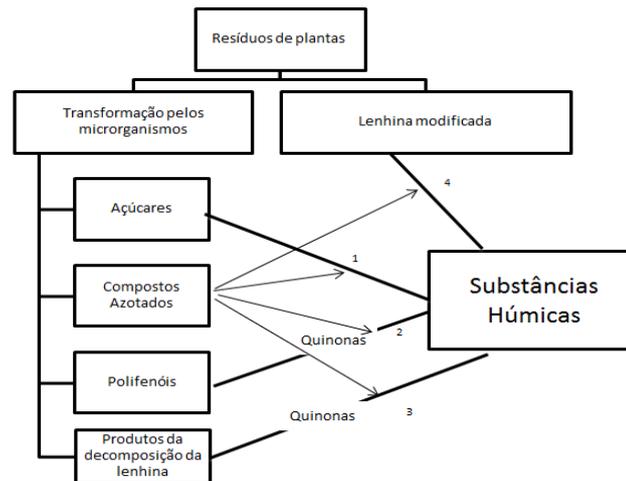


Figura 2.4 - Mecanismos de formação das substâncias húmicas [9]

Uma das teorias mais antigas refere que as substâncias húmicas podem ser formadas principalmente a partir de açúcares (percurso 1), através de polimerização não enzimática, dando origem a polímeros azotados de cor castanha. A teoria clássica refere que estas formam-se principalmente a partir de lenhina modificada (percurso 4), ocorrendo a perda dos grupos funcionais metóxilos (grupo metilo unido a um oxigénio) e gerando-se grupos fenóis e através da oxidação das cadeias alifáticas formando-se grupos carboxílicos. No entanto, a maioria dos investigadores considera que as substâncias húmicas são formadas a partir de quinonas, obtidas enzimaticamente a partir de polifenóis ou de produtos da decomposição da lenhina. Na prática, os quatro percursos devem ser considerados na síntese das substâncias húmicas, dado que todos podem ocorrer em qualquer tipo de solo ou num sistema de compostagem com extensão ou ordem de importância diferentes.

As substâncias húmicas que não derivam da lenhina podem formar-se a partir de material orgânico com baixo peso molecular, que através da condensação e polimerização é convertido em moléculas com elevado peso molecular.

A lenhina tem também um papel importante quando se considera que as substâncias húmicas são obtidas através de produtos de decomposição da lenhina (percurso 3). Os

compostos fenólicos e os ácidos libertados na decomposição microbiana da lenhina sofrem uma conversão enzimática transformando-se em quinonas. Por sua vez, as quinonas sofrem reações de condensação com a amónia e outros compostos azotados, como aminoácidos e proteínas, formando as substâncias húmicas. O percurso 2 é semelhante ao percurso 3, contudo os polifenóis originam-se a partir de fontes não lenhínicas.

O número de moléculas precursoras e o número de combinações pelo qual as moléculas podem reagir para formar substâncias húmicas é muito elevado, levando a uma considerável heterogeneidade do material húmico.

2.4.3 – Estrutura básica das substâncias húmicas

O conhecimento da estrutura das substâncias húmicas é importante para compreender a função que elas desempenham nos solos. Contudo, devido a terem estruturas moleculares diversas, quer em termos de grupos funcionais, variedade e tamanho das moléculas, quer no modo como se ligam, não existe uma estrutura precisa.

Na sua formação é necessário ter em conta aspetos como a presença de núcleos aromáticos, importantes na estrutura molecular das substâncias húmicas, principalmente nos ácidos húmicos; a presença de estruturas alifáticas, que constituem uma grande percentagem na composição das substâncias húmicas; e podem ainda surgir ácidos gordos e longas cadeias de hidrocarbonetos em alguns ácidos húmicos e ácidos fúlvicos contribuindo para que estas substâncias tenham comportamentos hidrofóbicos.

Os ácidos fúlvicos são normalmente caracterizados por terem um baixo peso molecular e conterem grupos funcionais constituídos por oxigénios e grupos carboxílicos. Os ácidos húmicos têm uma elevada porção de átomos de oxigénio como componentes estruturais no seu núcleo.

Na bibliografia podem encontrar-se algumas propostas para as estruturas moleculares que compõem as substâncias húmicas. ^[6] De interesse histórico, deve referir-se a estrutura proposta por Fuchs em 1931, Figura 2.5, baseada num sistema de anéis condensados contendo grupos funcionais COOH e OH. Contudo, atualmente sabe-se que os ácidos húmicos não são predominantemente formados por anéis condensados.

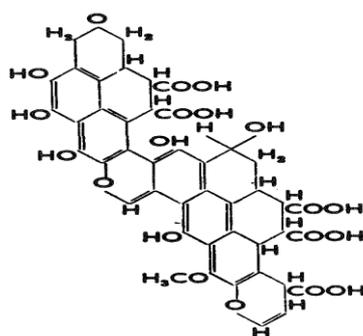


Figura 2.5 - Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Fuchs^[6]

Outras estruturas relevantes foram propostas por Dragunov (1948), Flaig (1964), Stevenson (1985) e Schulten e Schnitzer (1993), Figuras 2.6 a 2.9, respetivamente. Para as estruturas moleculares dos ácidos fúlvicos as propostas mais relevantes foram de Schnitzer e Buffle's, Figuras 2.10 e 2.11.

A partir de resultados obtidos através da reatividade dos grupos funcionais e da degradação química dos produtos, parece haver evidências de que os ácidos húmicos apresentam anéis aromáticos de di- e trihidroxibenzeno ligados por exemplo por -O-, -(CH₂)_n-, -NH- e -N-. São também compostos por quinonas e grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos. Estruturas típicas de ácidos húmicos com estas características foram representadas por Dragunov e Flaig, Figuras 2.6 e 2.7.

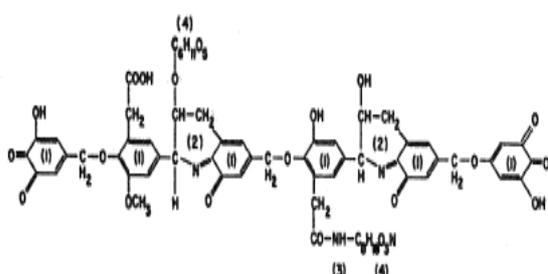


Figura 2.6 – Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Dragunov^[6]

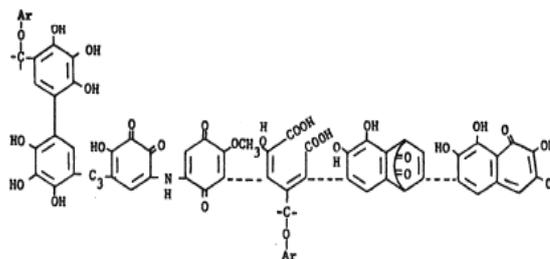


Figura 2.7 - Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Flaig^[6]

A estrutura proposta por Flaig, Figura 2.7, contém um maior número de grupos OH, fenólicos e quinonas do que a estrutura proposta por Dragunov, Figura 2.6. Contudo, em ambas existe um número insuficiente de grupos carboxílicos em relação aos grupos hidroxílicos dos anéis fenólicos.

A estrutura proposta por Stevenson, Figura 2.8, engloba a maioria das estruturas potencialmente presentes nestes compostos, onde se incluem grupos hidróxicos de fenóis livres, quinonas, azoto e oxigénio como ligações entre moléculas e grupos carboxílicos nos anéis aromáticos.

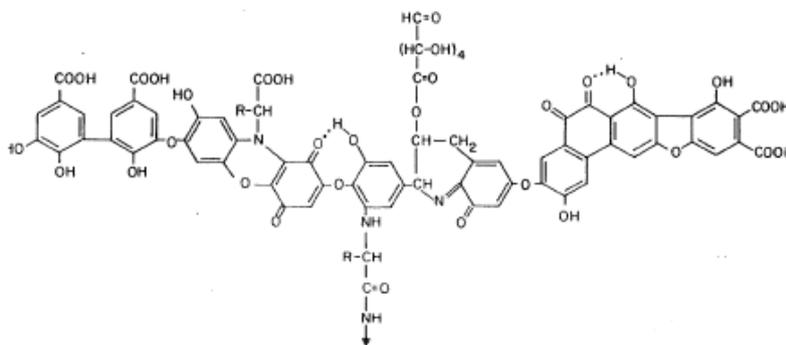


Figura 2.8 - Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Stevenson [6]

Todavia, tendo por base resultados obtidos por ressonância magnética nuclear (C-NMR), as estruturas proposta nas Figuras 2.6 a 2.8 contêm poucas substâncias alifáticas relativamente ao esperado. Assim, Schulten e Schnitzer desenvolveram uma estrutura para os ácidos húmicos, baseada em métodos como C-NMR, degradação por oxidação e pirólise analítica. A estrutura consiste em anéis aromáticos ligados por longas cadeias de grupos alquilo formando uma rede flexível e que contêm inúmeros grupos carboxílicos e hidroxílicos que ocupam posições quer nos anéis aromáticos quer nos grupos alquilo.

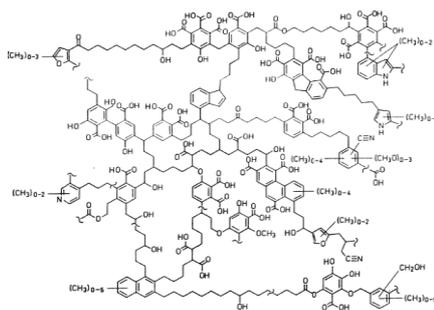


Figura 2.9 - Estrutura dos ácidos húmicos de acordo com Schulten and Schnitzer [6]

A estrutura dos ácidos fúlvicos proposta por Schnitzer contém grupos fenólicos ligados a grupos benzeno-carboxílicos por pontes de hidrogénio, formando-se uma estrutura polimérica com considerável estabilidade. O modelo proposto por Buffle's, proposto a partir de dados obtidos pelo C-NMR, contém estruturas alifáticas e anéis aromáticos extensivamente substituídos por grupos funcionais oxigenados.

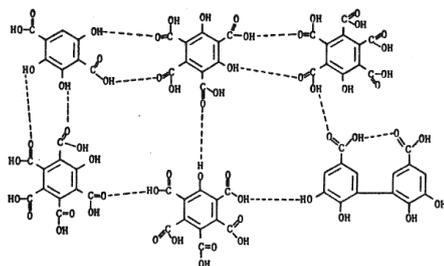


Figura 2.10 - Estrutura dos ácidos fúlvicos de acordo com Schnitzer^[4]

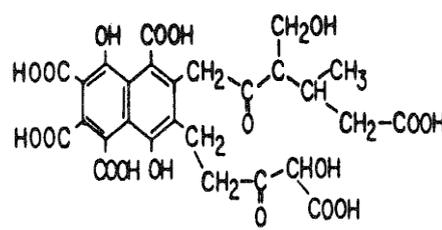


Figura 2.11 - Estrutura dos ácidos fúlvicos de acordo com Buffle's^[4]

2.4.4 – Métodos de caracterização das substâncias húmicas

As propriedades químicas e coloidais dos compostos húmicos finais só podem ser adequadamente analisadas no estado livre, ou seja, sem interferências da matriz inorgânica. Assim, a primeira etapa consiste na separação da matéria orgânica da matriz inorgânica e a etapa seguinte na redução da heterogeneidade do material extraído para que as técnicas analíticas possam ser aplicadas mais eficazmente. ^[6]

Nos Tabela 2.1 estão indicados diversos reagentes que foram considerados para promover a extração das substâncias húmicas. Na prática, apesar de poder alterar a matéria orgânica através da hidrólise ou autoxidação, o mais utilizado tem sido o hidróxido de sódio com concentrações de 0,5 M ou 0,1 M,

Tabela 2.1 - Reagentes frequentemente usados na extração das substâncias húmicas ^[6]

Extratantes	Matéria orgânica extratada (% até o qual é retirada)
Bases Fortes	
NaOH	80%
Na ₂ CO ₃	30%
Sais Neutros	
Na ₄ P ₂ O ₇	30%
NaF	30%
Sais Orgânicos ácidos	30%
Orgânicos Quelantes	
Acetilacetona	30%
Cupferron	30%
8- hidroxiquilonina	30%
Ácido fórmico (HCOOH)	55%
Solvente de Água-HCl-Acetona	20%

As metodologias que permitem avaliar o grau de maturação de um composto, são muito diversificadas. No entanto, as mais usadas são a análise da razão C/N na fase sólida, a solubilidade de carbono orgânico em extratos aquosos, índices de humificação, testes de

respirometria envolvendo oxigênio ou dióxido de carbono, ensaios de germinação ou crescimento de plantas, análise térmica e técnicas de espectroscopia como UV-vis, FTIR.^[10-12]

Em geral, nenhuma das técnicas anteriores dá informação suficiente quando considerada isoladamente, pelo que é conveniente usar uma combinação das mesmas. Além disso, algumas das técnicas requerem que se faça previamente uma extração ou fracionamento.^[10-11]

No presente estudo foram utilizados sobretudo índices de humificação, espectroscopia UV-vis e FTIR, pelo que estes são aqui desenvolvidos em maior detalhe.

- *Índices de humificação*

O grau de maturação de um composto está relacionado com a presença de ácidos húmicos no composto final. Neste âmbito, podem ser definidos diversos índices de humificação, sendo os mais comuns a razão de humificação (HR), o índice de humificação (HI), a percentagem de ácidos húmicos (PHA) e o grau de polimerização (DP), os quais se definem nas Equações (2.1) a (2.4).^[13-15]

$$\text{Razão de humificação (HR)} = \frac{\text{ExC}}{\text{TOC}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Índice de Humificação (HI)} = \frac{\text{HA}}{\text{TOC}} \times 100 \quad (2.2)$$

$$\text{Percentagem de ácidos húmicos (PHA)} = \frac{\text{HA}}{\text{EXC}} \times 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Grau de polimerização (DP)} = \frac{\text{HA}}{\text{FA}} \quad (2.4)$$

O TOC é o carbono orgânico extratável da matriz sólida (g/kg), ExC é o carbono orgânico total no extrato (mg/L), HA a quantidade de ácidos húmicos (mg/l) e o FA a quantidade de ácidos fúlvicos (mg/L).

- *Espectroscopia UV-vis*

A absorção de luz no UV (200-400 nm) e na região do visível (400-800 nm) é devida às transições eletrónicas que envolvem a excitação de eletrões do estado fundamental para um estado de maior energia. O espectro de absorção obtido por espectroscopia de UV-vis para soluções alcalinas de substâncias húmicas não é muito específico, não sendo possível retirar nenhuma informação direta do espectro. Todavia, a informação assim obtida é actualmente bastante usada para determinar as propriedades húmicas de materiais.

Neste âmbito, existem três regiões importantes no espectro onde a absorvância é usualmente medida: a 280 nm, 472 nm e 664 nm. A absorvância a 280 nm é geralmente referida como E2, e corresponde à presença de lenhina e quinonas, representando o material

no início do processo. A absorvância a 472 nm (E4) reflete o material orgânico no início da humificação. A absorvância a 664 nm (E6) é característica da elevada quantidade de oxigênio e compostos aromáticos produzidos na fase de maturação no composto. [12] [16]

Deste modo, a evolução dos três rácios, E2/E4, E2/E6 e E4/E6, pode ajudar a caracterizar o grau de maturação da matéria orgânica. Na Tabela 2.2 encontra-se o significado de cada rácio. [12] [16]

Tabela 2.2 – Rácios avaliados em espectroscopia UV-vis e seu significado

Rácios	Significado
E2/E4	Proporção entre a lenhina e outros materiais no início da compostagem
E2/E6	Relação entre a matéria orgânica não humificada e a matéria orgânica humificada
E4/E6	Denominado por índice de humificação, indica o grau de condensação e polimerização dos constituintes aromáticos, deve apresentar valores inferiores a 5.

- *Espectroscopia de infravermelhos pela transformada de Fourier (FTIR)*

A absorção na região dos infravermelhos é devida aos movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e das ligações químicas entre moléculas. Os dois tipos de vibrações mais importantes são o estiramento e a deformação. O estiramento ocorre quando os átomos se mantêm no mesmo eixo mas a distância entre eles aumenta ou diminui. A deformação ocorre quando a posição dos átomos muda relativamente ao eixo original onde se encontravam. [6]

As principais bandas de absorção na gama dos infravermelhos para substâncias húmicas encontram-se resumidas na Tabela 2.3, onde se refere uma interpretação ao nível molecular.

Tabela 2.3 – Principais bandas de absorção em infravermelhos de substâncias húmicas [17] [18]

Número de onda (cm ⁻¹)	Possíveis ligações químicas associadas
3444-3419	Estiramento das ligações O – H, das ligações N – H, ligações de hidrogénio.
2925 e 2854	Estiramento simétrico e assimétrico das ligações C – H dos grupos CH ₂ .
1743 – 1745	Estiramento das ligações C = O de aldeídos e cetonas.
1710	Estiramento das ligações C = O dos grupos COOH.
1640-1651	Vibração das ligações C = C em anéis aromáticos; estiramento nas ligações C = O em grupos amida; C = O em quinonas e/ou ligações H em acetonas conjugadas.
1540-47 e 1507	Deformação das ligações N – H e estiramento das ligações C = C em aromáticos.
1515 – 1505	Vibração da estrutura aromática presente em lenhina
1463 – 1457	Flexão das ligações assimétricas C – H dos grupos CH ₃ .
1420	Deformação das ligações O – H e estiramento das ligações C – O de grupos fenólicos.
1384	Vibrações das ligações N – O em amostras que contêm nitratos
1380	Estiramento assimétrico das ligações COO ⁻ ; estiramento das ligações C – H nos grupos CH ₂ e CH ₃ .
1265 – 1240	Vibração das ligações C – O dos ácidos carboxílicos e das ligações C – N das Aminas III
1220 – 1227	Estiramento das ligações dos grupos arilo em ésteres e fenóis.
1120 – 1111	Estiramento das ligações C – O de álcoois secundários.
1060 – 1030	Estiramento das ligações C – O de polissacarídeos ou substâncias com comportamentos semelhantes.

Para avaliar a maturidade do composto final, na literatura encontram-se propostos três rúcios obtidos através das intensidades de absorção que ocorre para os números de onda, 1650/2925, 1650/2850 e 1650/1050. ^[16] ^[7] As alterações dos respectivos rúcios indicam que a matéria orgânica facilmente degradável foi quimicamente e/ou biologicamente oxidada, tornando o composto final mais rico em estruturas aromáticas de maior estabilidade.

- *Análise Termogravimétrica (TG) e Análise por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)*

A análise térmica inclui um conjunto de técnicas onde uma propriedade física ou química de uma substância, ou os seus produtos de reação, é monitorizada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra é submetida a uma programação controlada sob uma atmosfera específica. As principais técnicas recomendadas ^[11,17,17] para avaliar o composto final são a TG e DSC.

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) avalia os eventos energéticos durante os processos físicos e químicos da amostra devido à variação da temperatura aplicada. Os picos obtidos no termograma permitem inferir sobre o aumento da estabilidade do composto final. Assim, o pico na gama de temperaturas entre 210 -350 °C, pode ser associado à combustão de hidratos de carbono, e deve diminuir à medida que o composto se torna mais estável. O pico na gama de temperaturas entre 400-540 °C, refere-se à degradação de estruturas aromáticas, e deverá aumentar com a estabilidade do composto.

A termogravimetria (TG) permite avaliar a variação da massa de uma amostra à medida que a temperatura varia. As perdas de massa observadas nas curvas TG resultam de transformações químicas, e por isso, estão relacionadas com as curvas obtidas em DSC. Na literatura é proposto um índice dado pela razão entre as perdas de massa dos picos 400-540 °C e 210-350 °C que permite avaliar a maturidade do composto. ^[11]

3. Estado da arte

Na realização deste trabalho foi necessário identificar as melhores metodologias para avaliar o grau de maturação e estabilidade de compostos. Neste contexto foram identificadas três metodologias distintas:

- i) Análise do carbono orgânico total;
- ii) Técnicas de espectroscopia;
- iii) Análise térmica.

Nas tabelas 3.1 a 3.3 são indicadas sínteses dessas metodologias bem como as principais conclusões. Os parâmetros avaliados envolvem a quantificação das *humic like substances* (HLS) e a sua evolução ao longo do processo de compostagem. A par é em geral avaliada a quantidade de lenhina por ser considerada um dos principais precursores das substâncias húmicas nos materiais iniciais.

Tabela 3.1 - Metodologias para avaliar a da estabilidade e maturação através do carbono orgânico total

Ref.	Objetivos	Parâmetros quantificados	Conclusões
[3]	Estudo da evolução da compostagem de resíduos de destilaria, avaliando o grau de maturação e estabilidade do composto final	TOC; ExC; HA; FA e dos índices de humificação	Valores de HI, HR, PHA e DP variaram de 7.1 – 5.7%, 10.9 – 8.7%, 65.4 – 66.3% e 1.91 – 1.96, respetivamente.
[5]	Determinação de índices de maturação para resíduos urbanos e correlação entre eles	Extração de HLS, HA, FA, HI, HR, PHA e DP	Com a exceção de HR e ExC que mostram um comportamento aleatório, todos os outros parâmetros estão correlacionados entre si. Os valores estimados para DP, HI e PHA são superiores a 1,6, 13,0% e 62%, respetivamente.
[13]	Monitorização dos índices de humificação no composto obtido a partir de resíduos urbanos e avaliar o uso de parâmetros de mineralização como índices de humificação	TOC; ExC; HA; FA e NH ₄ ⁺ .	No final do processo as concentrações de NH ₄ ⁺ foram baixas, sendo menores que 0,04%; Valores de DP entre 0,74 – 3,07; Observou-se um ligeiro aumento de HA e HI.
[15]	Monitorização da degradação e humificação dos vários compostos orgânicos e relação entre a decomposição da matéria orgânica e a formação de HLS.	TOC; ExC; HA; FA e fração de lenhina e hidratos de carbono	Existe uma correlação elevada entre os índices de humificação e a fração de fenóis. Valores iniciais de PHA entre 68 – 71% e valores finais entre 75 – 80%; DP superiores a 1.9.

Nota: HA-Ácidos húmicos; FA-Ácidos fúlvicos; DP-Grau de polimerização; HI-Índice de humificação; PHA-Percentagem de ácidos húmicos; HR-Razão de humificação.

De um modo geral, é espectável que os índices de humificação HR, HI, PHA e DP, definidos nas Equações (2.1) a (2.4), evidenciem uma tendência crescente ao longo do

processo de compostagem. Contudo, segundo Bustamante et al. ^[3] no estudo por eles realizado, os índices de humificação HR e HI diminuíram com o tempo de compostagem. Pelo contrário, os índices PHA e DP revelaram um ligeiro aumento no final do processo. Uma possível explicação para estas observações é a extracção das substâncias não húmicas (gorduras, proteínas, polifenóis e hidratos de carbono), juntamente com as substâncias húmicas, por terem um comportamento semelhante, principalmente no início do processo de compostagem. Valores de DP superiores a 1.9, concentrações de NH_4^+ baixas e o aumento da fração de HA durante a compostagem permitem concluir sobre o grau de maturação do composto. O consumo de oxigénio pode também ser um indicador do grau de maturidade e estabilidade do composto, sendo que um composto que tenha um baixo grau de maturação tem grandes necessidades de oxigénio e produz grandes quantidades de dióxido de carbono, devido à presença de material ainda facilmente biodegradável. ^[13]

Uma das teorias actualmente aceites refere que a lenhina e os produtos da sua degradação, como fenóis, quinonas e compostos mais complexos, são responsáveis pela formação das substâncias húmicas, através da sua polimerização e condensação com componentes que contenham azoto, como proteínas e aminoácidos.

De acordo com Sánchez et. al ^[15] no estudo por eles realizado, observou-se que a lenhina diminui entre 30 – 50% em todos os processos estudados, diminuição que pode levar a formação de fenóis e quinonas. Nesse mesmo estudo, avaliou-se evolução dos fenóis observando-se a sua diminuição de 0,23-0,44% para menos de 0,1% no final do processo. Essa diminuição poderá resultar da utilização dos componentes pelos microrganismos como fonte de energia e/ou como precursores das substâncias húmicas. Por outro lado, os elevados valores de PHA devem-se a extração de materiais com comportamentos semelhantes aos ácidos húmicos que precipitam a pH2, como resíduos de lenhina.

A avaliação do grau de maturação de compostos pode também ser efectuada pela análise da evolução dos espectros obtidos através do FTIR, Tabela 3.2. Assim, em geral observa-se uma significativa diminuição da intensidade dos picos próximo das bandas 2925 e 2855 cm^{-1} , a qual é atribuída à biodegradação de lípidos e hidratos de carbono, obtendo-se uma altura constante de banda quando a matéria orgânica se encontra estável. Por outro lado, em geral observa-se um aumento da intensidade das bandas entre $1590 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, que indicam a presença de estruturas aromáticas no composto. Adicionalmente ocorrem alterações de intensidade na região $1030 - 1070 \text{ cm}^{-1}$, sendo esperado que diminuam ao longo do tempo. Assim, a evolução da intensidade dos picos nestas bandas pode ser usado como indicador do aumento do grau de maturação e estabilidade do composto final. ^[10,17,18,20]

Tabela 3.2 – Metodologia para avaliação da estabilidade e maturação do húmus através de técnicas de espectroscopia

Ref.	Objetivos	Métodos	Gamas	Resultados
[10]	Análise da matéria orgânica proveniente de estrume durante a compostagem.	FTIR.	3300 - 3400 cm ⁻¹ 2930/2850 cm ⁻¹ 1650 cm ⁻¹ 1560 cm ⁻¹ 1420 cm ⁻¹ 1385 cm ⁻¹ 1260 – 1240 cm ⁻¹ 1080/1040cm ⁻¹	Ligações de hidrogénio e grupos OH Estiramento das ligações C – H dos grupos metilenos alifáticos Vibração das ligações C = C de estruturas aromáticas Presença de aminas II Deformação das ligações C-H em grupos CH ₂ e CH ₃ . Presença de grupos COO e CH ₃ Vibração das moléculas C – O e C – N de ácidos carboxílicos e aminas. Estiramento das ligações Si-O e C-O de polissacarídeos
[17]	Estudo da biodegradação e transformação de resíduos provenientes do processamento da azeitona durante a compostagem.	FTIR; Análise térmica	Próximo de 3400 cm ⁻¹ 2925 – 2850 cm ⁻¹ 1741 cm ⁻¹ 1650/1640 cm ⁻¹ “ombro” a 1508 cm ⁻¹ 1461 / 1422 cm ⁻¹ 1030/1070 cm ⁻¹	Estiramento das ligações O = H e N = H, ligações de hidrogénio OH; Estiramento das ligações C-H dos grupos metilenos; Presença de grupos COOH; Vibrações aromáticas das ligações C = C, em quinonas, cetonas e grupos carboxílicos conjugados; Estiramento das ligações C = C presentes em grupos aromáticos, N – H e C = N em aminas; Vibração das ligações C – H em estruturas alifáticas Hidratos de carbono; Ésteres aromáticos; Polissacarídeos.
[18]	Aplicação do FTIR na gestão dos resíduos	FTIR	2920 – 2850 cm ⁻¹ 1740 cm ⁻¹ 1595 cm ⁻¹ 1510 cm ⁻¹ 1320 cm ⁻¹ 1260 – 1240 cm ⁻¹	Estiramento das ligações C – H dos grupos metilenos Presença de aldeídos, cetonas e ésteres; Degradação ou formação de substâncias húmica; Indica a presença de lenhina; Vibração nas ligações C – N em aminas; Vibração das moléculas C – O e C – N de ácidos carboxílicos e aminas.
[20]	Avaliação da decomposição de lamas recorrendo ao FTIR	FTIR	1030 cm ⁻¹ 2925 – 2855 cm ⁻¹ 1654 e 1540 cm ⁻¹ 1510/1460/1420 cm ⁻¹ 1350 – 1400 cm ⁻¹ 1080 - 1030 cm ⁻¹	Vibração das ligações Si – O; Presença de grupos metileno alifáticos atribuídos a lípidos e gorduras; Presença de proteínas (Amidas II e Amidas I, respetivamente); Características na presença de lenhina; Presença de nitratos; Estiramento das ligações C – O de polissacarídeos e/ou das ligações Si – O.
[12]	Evolução do processo de compostagem de resíduos provenientes de lamas	Fracionamento das substâncias húmicas; Espectroscopia UV – vis.	Avaliação dos comprimentos de onda a 280 nm, 472 nm e a 664 nm.	Diminuição dos rácios no início do processo, devido a rápida degradação da lenhina e fragmentos de quinonas; No fim do processo observa-se um ligeiro aumento em E2/E4 e E4/E6, devido à formação de compostos com grupos fenólicos e ácidos benzóicos. O rácio E4/E6, no fim do processo, é superior a 5 indicando que a humificação não está completa.
[16]	Evolução do grau de maturação do composto obtido através de resíduos do processamento de azeite	Espectroscopia UV-vis e estudo da evolução das substâncias húmicas.	Avaliação dos comprimentos de onda a 280 nm, 472 nm e 664 nm.	Todos os rácios diminuem no início da compostagem, ocorrendo no fim do processo um ligeiro aumento. O valor mínimo dos rácios é atingido na fase termofílica.
[21]	Avaliação das variações da matéria orgânica durante o processo de compostagem para resíduos de café	Espectroscopia UV-vis	Avaliação dos comprimentos de onda a 280 nm, 472 nm e a 664 nm.	A tendência crescente do rácio E4/E6 nos primeiros dias de compostagem, seguida a sua estabilidade e a tendência crescente do rácio E2/E6 prosseguida por uma diminuição acentuada sugerem a ocorrência de humificação.

Quantitativamente são frequentemente avaliados os rácios nos números de onda 1650/2850 e 1650/2930 (carbonos aromáticos/carbonos alifáticos) e 1650/1050 (carbonos aromáticos/polissacarídeos). A evolução destes rácios permite inferir que a matéria orgânica facilmente degradável foi quimicamente e biologicamente oxidada, obtendo-se um composto final mais estável. ^[10,20]

A análise dos espectros de extratos alcalinos obtidos por espectroscopia UV- Vis, pode também ser utilizada neste âmbito, é geralmente baseada no pressuposto de que a absorvância a 260 – 280 nm é devida  presença de quinonas e ao seu fracionamento, ou seja, de material presente do começo da humificação; a absorvância a 460 – 480 nm é devida a material orgânico no início da humificação e a absorvância a 600 – 670 nm é indicativa de material muito humificado com um elevado grau de grupos aromáticos. Com base no valor nestas absorvâncias podem ser definidos vários rácios. Assim, baixos valores de E2/E6 e E4/E6 refletem um elevado grau de condenso e um elevado nível de humificação de material orgânico. ^[12]

Segundo Zbytniewsky et al. ^[16], valores iniciais de E4/E6 elevados estão associados à elevada presença de moléculas orgânicas mais pequenas ou  presença de estruturas alifáticas. De um modo geral, esses valores tendem a diminuir com tempo de compostagem, sugerindo que os hidratos de carbono e quinonas foram mineralizados e os compostos fenólicos oxidados. O rácio E2/E4 está relacionado com a atividade microbiana, apresentando valores elevados no início da compostagem devido a forte atividade microbiana característica da decomposição das substâncias orgânicas facilmente degradáveis, formando-se CO₂, NH₃, H₂S, cidos orgânicos e substâncias húmicas que não foram completamente oxidadas. Este rácio tende a diminuir com o tempo de compostagem. O estágio final de decomposição é caracterizado pela oxidação gradual de componentes mais resistentes como a lenhina.

No estudo realizado por D’Orazio et al. ^[21], o perfil crescente do rácio E4/E6, nos primeiros dias de compostagem, sugere uma elevada degradação da matéria orgânica, formando-se grandes quantidade de compostos orgânicos com estruturas simples, que numa fase posterior vo originar moléculas com estruturas mais complexas, provocando a diminuição deste rácio.

A análise térmica  outra técnica analítica que pode ajudar a interpretar o comportamento do grau de maturo, Tabela 3.3. Assim, as curvas obtidas por DSC são caracterizadas normalmente por dois picos exotérmicos na gama de temperaturas 250-350 C e 440-540 C, sendo estes indicativos do aumento da estabilidade e do grau de maturo do composto.

Tabela 3.3 - Metodologia para avaliação da estabilidade e maturação do húmus através de técnicas de espectroscopia

Ref.	Objetivos	Métodos	Gamas	Resultados
[11]	Caracterização de diversos resíduos municipais para prever a estabilidade biológica	Análise Térmica (TG e DSC)	150 – 410 °C 410 – 724 °C	Combustão de hidratos de carbono ou outras substâncias alifáticas, como lípidos e aminoácidos. Degradação das estruturas aromáticas ou outros polifenóis
[18]	Aplicação de DSC para avaliar a qualidade do composto final	DSC	300-400 °C 432 – 462 °C	Combustão de hidratos de carbono Degradação das estruturas aromáticas.
[19]	Avaliação da evolução da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos municipais.	Análise Térmica (TG e DSC)	50-150 °C 210-320 °C 400-520 °C 695 – 750 °C	Representa reações desidratação Combustão de hidratos de carbono. Degradação das estruturas aromáticas. Degradação térmica de carbonatos

De acordo com a literatura a redução dos hidratos de carbono ao longo do processo, indica o aumento do grau de maturação. Todavia, não existe alterações no pico correspondente a presença de estruturas aromáticas. ^[18, 19]

Fernández et al. no seu estudo ^[11] recorre a um índice para avaliação do grau de maturação do composto, obtido através da razão entre as perdas de massa que ocorrem nas gamas de temperatura 410-724 °C e 150-410 °C, com o objetivo de expressar a quantidade de estruturas aromáticas complexas relativamente as estruturas menos complexas.

4. Métodos experimentais

Neste capítulo são indicadas as características dos materiais iniciais utilizados nos sistemas de compostagem, as condições operatórias e os métodos que permitem caracterizar a estabilidade e maturidade do composto final. A quantidade de lenhina presente inicialmente será igualmente avaliada por ser considerada um dos precursores à formação de substâncias húmicas.

4.1 – Caracterização da instalação utilizada no processo de compostagem

A instalação laboratorial utilizada nos sistemas de compostagem consiste num sistema de quatro reatores cilíndricos com 120 L de volume e isolados termicamente. Os reatores têm dois orifícios, na parte superior, para passagem da sonda de temperatura e para permitir a saída dos gases formados durante a compostagem e do ar que entra em excesso. O ar comprimido entra no reator através de um orifício na parte lateral inferior, de modo a permitir uma distribuição do ar o mais uniforme possível, Figura 4.1.



Figura 4.1 – Reatores de compostagem

Os parâmetros monitorizados laboratorialmente em cada reator foram a temperatura reaccional, a concentração de oxigénio nos gases de saída, o teor de humidade, o teor da matéria orgânica, o pH e a razão C/N.

4.2 – Misturas testadas laboratorialmente

Os materiais usados na preparação das misturas são a casca de batata (CB), casca de ovo (CO) e casca de arroz (CA) provenientes de diversas indústrias e também aparas de relva (AR). Inicialmente preparou-se uma mistura designada de “mistura base” com 50,6% de CB, 17% de CA e 32,4% de AR. As proporções da mistura base e casca de ovo usadas nos quatro reatores encontram-se indicadas na Tabela 4.1. Assim, aos reatores RH1, RH2 e RH3 adicionou-se 30%, 20% e 10%, de casca de ovo, respetivamente, relativamente à massa total do reator.

Os materiais foram previamente preparados em termos de granulometria e homogeneizados antes de serem introduzidos nos reatores para se obter as condições apropriadas para o crescimento e desenvolvimento dos microrganismos.

Tabela 4.1 – Composição das misturas utilizadas em cada reator

Reator	Massa total do reator	Mistura base	% de casca de ovo
RH1	24,1	70%	30%
RH2	25,2	80%	20%
RH3	26,2	90%	10%
RH4	27,2	100%	0%

4.3 – Amostragem e preparação das amostras

As amostras retiradas dos reatores devem ser sempre representativas de todo o sistema em análise para que os parâmetros em estudo sejam adequadamente quantificados. Assim, antes de se retirar as amostras dos reatores, o seu conteúdo foi sempre homogeneizado. Posteriormente, cada amostra foi igualmente uniformizada antes de cada análise.

As amostras foram retiradas dos reatores em funcionamento no 1º dia de operação, bem como no 4º, 12º e 25º dia, sendo que este último corresponde ao fim das misturas no interior dos reatores. Adicionalmente, também foram analisadas amostras, já com as misturas em fase de maturação, ou seja, 61º, 94º e 144º dia.

Todas as amostras foram secas a 45 °C e posteriormente moídas. Para as análises realizadas no FTIR foi necessário diminuir o diâmetro das partículas para valores menores do que 200 µm, para tornar a mistura o mais homogénea possível. Deve notar-se que a quantidade de amostra usada é muito reduzida (alguns miligramas).

4.4 – Métodos para análise da evolução do grau de maturação

Com a finalidade de analisar a evolução do grau de maturação, para os quatro processos de compostagem descritos anteriormente, recorreu-se à determinação do carbono orgânico total, do carbono orgânico extratável, à espectroscopia FTIR e à espectroscopia UV-vis.

4.4.1 – Determinação do carbono orgânico

O carbono extratável foi determinado utilizando amostras, previamente secas a 45 °C e moídas para tamanhos inferiores 0,5 mm. A extração foi realizada com NaOH 0,1 M, numa proporção de 1:20 (w/v), sendo a suspensão agitada durante 4 h. A suspensão foi então centrifugada durante 20 min a 3500 rpm e o sobrenadante foi filtrado à pressão atmosférica com um filtro para análise quantitativa, e isento de cinzas (Figura 4.2).

Para se determinar os ácidos fúlvicos, cujo procedimento se encontra esquematizado na Figura 4.2, a fração filtrada foi tratada de modo a precipitar os ácidos húmicos a pH 2.0 com uma solução de ácido sulfúrico a 96%, a 4 °C durante a noite. As amostras foram então centrifugadas durante 20 min a 3500 rpm. No final, filtrou-se as amostras em vácuo com um filtro de diâmetro de poros de 0,47 µm.

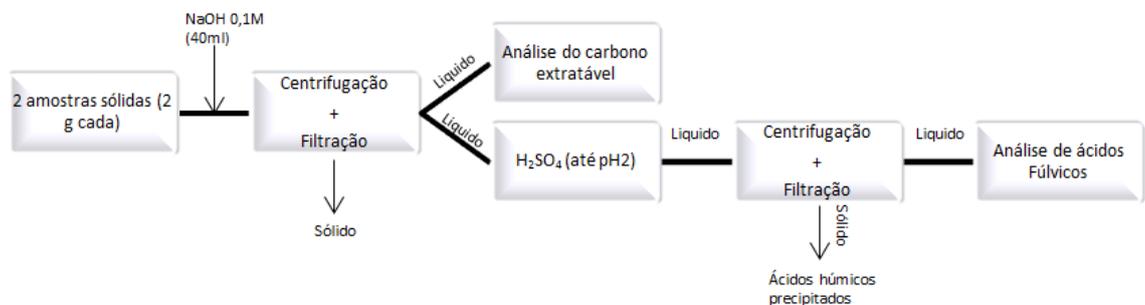


Figura 4.2 – Procedimento para determinar o carbono extratável e os ácidos fúlvicos

Recorrendo ao equipamento TOC 5000A, Shimadzu, quantificou-se o carbono orgânico total extratável (ExC) e os ácidos fúlvicos (FA) presentes na amostra. A fracção de ácidos húmicos, HA, foi obtida pela da equação:

$$HA = \text{ExC} - \text{FA} \quad (4.1)$$

O carbono orgânico total presente no ExC e FA foi quantificado no TOC 5000A pela diferença entre o carbono total presente na amostra e o carbono inorgânico. Na determinação do carbono total, a amostra sofre um processo de combustão formando-se dióxido de carbono,

o qual é detectado através de infravermelhos. Na quantificação de carbono inorgânico, a amostra é acidificada, para que todo o carbono inorgânico seja também convertido em dióxido de carbono e quantificado posteriormente através de infravermelhos.

O teor de carbono presente nas amostras sólidas foi determinado com um analisador Carbono-Enxofre, SC – 144 DR da Leco Instruments. O carbono presente na amostra é oxidado a dióxido de carbono através do aquecimento da amostra até 550 °C e quantificado por um detetor de infravermelhos.

Os resultados obtidos desta secção foram convertidos para base de cinza constante (bcc), através da equação (4.2). Dado que a composição do material final em base seca, não permite uma avaliação directa da degradação dos vários componentes, porque a massa total tende a variar ao longo do processo. Assim, define-se arbitrariamente a fracção F'_w em base de cinza constante (bcc) como a fracção mássica que se verificaria se a massa total (seca) de sólidos tivesse permanecido constante e igual ao estado inicial. Para a maioria dos materiais sujeitos a processos de compostagem, pode considerar-se que a massa de cinzas permanece aproximadamente constante ao longo do processo.^[32]

$$(F'_W)_n = (F_W)_n \times \frac{1-F_{SVi}}{1-F_{SVn}} \quad (4.2)$$

Onde:

F_w é a fracção em base seca de um qualquer componente W

F'_w é a fracção em base de cinza constante de um qualquer componente W

F_{SV} é a fracção de massa de sólidos voláteis,

i – Índice relativo a fase inicial do sistema

n – Índice relativo ao instante

4.4.2 – Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia UV-vis foi utilizada para determinar os rácios E2/E4, E2/E6 e E4/E6, sendo E2 a absorvância relativa a 280 nm, E4 a absorvância a 472 nm e E6 a absorvância a 664 nm. O significado de cada um dos rácios encontra-se descrito na Tabela 2.2.

Neste estudo, o procedimento utilizado foi adaptado dos procedimentos propostos na literatura^{[12] [16]}. Assim, a 0,8 g de amostra seca foram adicionados 40 ml NaOH 0,5 M, numa proporção de 1:0,02 (v/w), sendo a suspensão agitada durante 2 h. Posteriormente centrifugou-se a amostra durante 20 min a 3500 rpm e filtrou-se a pressão atmosférica utilizando-se um filtro de análise quantitativa, isento de cinzas, e de filtração lenta. O filtrado

foi então analisado através de um espectrofotómetro UV-vis, T60 Spectrophotometer, para medir a absorvância para os comprimentos de onda a 280 nm, 472 nm e 664 nm.

Os dois estudos utilizados como referência neste trabalho diferem no tempo de extração das substâncias húmicas, sendo que no procedimento proposto por Sellami et al. ^[16] as absorvâncias eram avaliadas no mesmo dia da extração e no procedimento proposto por Zbytniewski et al. ^[12], as amostras foram analisadas no dia seguinte. No presente trabalho foram avaliadas as duas opções.

Os rácios só poderão ser calculados para absorvâncias inferiores a 1. Se uma das absorvâncias for superior a 1, a amostra será diluída e calcula-se os rácios para as amostras com o mesmo factor de diluição.

4.4.3 – Análise do FTIR

Os espectros obtidos através do FTIR, podem ser analisados qualitativamente, através das alterações de intensidade dos picos e quantitativamente recorrendo aos rácios das absorvâncias 1650/2925, 1650/2850 e 1650/1050, que permitem avaliar a evolução do grau de maturação do composto.

As amostras foram analisadas no equipamento FT/IR 4200, JASCO, utilizando-se duas técnicas: a análise de pastilhas compostas por KBr; análise de amostra seca onde as absorvâncias são lidas com o auxílio do ATR (Reflexão total Atenuada)

A técnica ATR tem como objectivo fazer face aos problemas associados à análise tradicional das pastilhas de KBr, de modo a aumentar a reprodutibilidade espectral. O princípio de funcionamento baseia-se em direccionar um feixe de infravermelho através do cristal ATR, de modo a reflectir a partir da superfície interna que se encontra em contacto com a amostra. Nas regiões do espectro de infravermelhos onde a amostra absorve a energia, a onda é alterada ou atenuada, sendo essa modificação lida no detetor. ^[22]

O procedimento usado para obtenção das pastilhas foi adaptado de acordo com a literatura ^[15] ^[17]. Cada amostra a analisar foi misturadas com 80 mg de KBr, e colocou-se a amostra na estufa a 60 °C durante a noite. Antes de se proceder à análise da absorvância, a mistura foi comprimida mecanicamente para se obter uma pastilha, a qual foi colocada no porta amostras, com a finalidade de se obter um espectro na gama de 4000 a 500 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e realizando-se 64 scans.

Os espectros adquiridos com o auxílio do ATR obtiveram-se colocando pequenas quantidades de amostras neste suporte, de modo a fazer um filme sobre o cristal. Medindo-se as absorvâncias nas condições anteriormente descritas.

4.5 – Determinação da lenhina

A quantidade de lenhina presente nas amostras sólidas iniciais foi determinada através de uma adaptação do procedimento descrito no método Standard TAPPI T222 om-88 aprovado em 1988.

O método é baseado na quase insolubilidade da lenhina em ácidos minerais, de modo a ser determinada por gravimetria após a hidrólise das frações de celulose e de hemiceluloses através do ácido sulfúrico. Inicialmente adiciona-se à amostra ácido sulfúrico concentrado e frio, de modo a destruir as celulosas e os compostos carbonatados mais instáveis. Posteriormente, coloca-se a amostra num banho quente com ácido sulfúrico diluído, permitindo a hidrólise dos restantes polissacarídeos, das hemiceluloses e das proteínas. A fração mais resistente, composta pela lenhina e substâncias com comportamentos semelhantes as substâncias húmicas não são hidrolisadas. Resumidamente, o método consiste em:

- Preparar uma solução de ácido sulfúrico a 72% (aproximadamente 24N) e arrefecer a solução até 10 °C/15 °C;
- Pesar 1 g de amostra seca;
- Adicionar gradualmente 15 mL da solução de ácido sulfúrico agitando continuamente;
- Reservar a solução durante 2 h, agitando a solução frequentemente para promover uma dissolução completa;
- Adicionar 300 a 400 mL de água à solução anteriormente preparada, num balão de vidro;
- Diluir a solução para 3% de ácido sulfúrico, obtendo-se um volume total de 575 mL;
- Levar a solução até a ebulição durante 4 h adicionando-se frequentemente água para manter o volume;
- Reservar a solução durante a noite, de modo a que o material insolúvel precipite;
- Decantar o sobrenadante através de um cadinho de placa filtrante, previamente calcinado a 550°C e com a tara registada, onde se aplicou um filtro;
- Lavar a lenhina com água quente;
- Para determinar a presença de sulfatos, adicionar umas gotas de nitrato de bário 1 N ao líquido filtrado. Se existirem sulfatos, forma-se um precipitado. Se tal ocorrer, é necessário continuar a lavar com água.
- Colocar o cadinho na estufa a 105 °C durante a noite;

- Deixar arrefecer num exsiccador e pesar;
- Para uma correção das cinzas presentes na lenhina, o cadinho é levado à mufla a 550 °C durante 4 h;
- Arrefecer a amostra num exsiccador e pesar.

A % de lenhina presente na amostra é dada pela Equação 4.3:

$$\% \text{ Lenhina} = \frac{A \times 100}{W} \quad (4.3)$$

onde A é a massa de lenhina obtida (g) e o W é a massa da lenhina seca (g).

Para determinar a lenhina solúvel utilizou-se o espectrofotómetro UV-vis, T60 Spectrophotometer, a 205 nm. A solução de referência é o ácido sulfúrico a 3%. Se as absorvâncias forem superiores a 0,7 o filtrado deve ser diluído com a solução de ácido sulfúrico a 3%, de modo a obter uma absorvância entre 0,2 e 0,7.

A lenhina presente no filtrado é dada pela Equação 4.4:

$$B = \frac{A}{110} \times D \quad (4.4)$$

onde A é a absorvância, D é o fator de diluição e 110 (l/g.cm) é um coeficiente de correlação, usado como um valor médio encontrado em diferentes, madeiras e amostras de pastas. Finalmente para determinar a percentagem de lenhina presente na amostra utiliza-se a Equação 4.5:

$$\% \text{ Lenhina} = \frac{B \times V \times 100}{1000 \times W} \quad (4.5)$$

onde B é a quantidade de lenhina solúvel presente no filtrado, V o volume total de filtrado (575 cm³) e W o peso seco da amostra em gramas.

4.6 – Análise estatística dos dados

Os valores obtidos na determinação do carbono orgânico extratável e na espectroscopia UV-Vis e no FTIR são resultado da realização de pelo menos três réplicas. Assim, os valores reportados foram analisados utilizando a lei de propagação das variâncias, que indica a incerteza do valor de uma determinada grandeza devido a erros aleatórios. Admitindo que se pretende reportar a variável G a qual é função das variáveis x e y, a variância associada a G, σ_G^2 , pode ser calculada pela Equação 4.6 [23]:

$$\sigma_G^2 = \sigma_x^2 \times \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 + \sigma_y^2 \times \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 + 2 \times \sigma_{xy} \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right) \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right) \quad (4.6)$$

onde σ_x^2 e σ_y^2 são as variâncias associadas a x e y; σ_{xy} é a variância entre x e y.

Admitindo que as incertezas em x e y não se encontram correlacionadas, ou seja, x e y são independentes, σ_{xy} é próximo do valor zero, e neste caso σ_G^2 é dado simplesmente por:

$$\sigma_G^2 = \sigma_x^2 \times \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 + \sigma_y^2 \times \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 \quad (4.7)$$

A variância de x (σ_x) e de y (σ_y), são calculadas pela Equação 4.8:

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2 \text{ ou } \sigma_y^2 = \frac{1}{N} \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (4.8)$$

onde N é o número de ensaios realizados, \bar{x} e \bar{y} são as médias das grandezas x e y, respetivamente.

Os resultados são apresentados de acordo com a Equação 4.9 a baixo:

$$\text{Valor da grandeza } G = \bar{G} \pm \sigma_G \quad (4.9)$$

onde σ_G é o desvio padrão ($\sigma_G = \sqrt{\sigma_G^2}$)

5. Análise e discussão dos resultados

O principal objetivo deste trabalho é estabelecer metodologias para avaliar a evolução do grau de maturação em processos de compostagem. Tal referido, há diversos parâmetros que permitem fazer esta análise. No presente estudo, o grau de maturação foi fundamentalmente avaliado através dos índices de humificação, espectroscopia UV-vis e FTIR.

5.1 – Caracterização dos materiais usados na compostagem

Os materiais utilizados nos ensaios de compostagem foram a casca de batata (CB), casca de arroz (CA), aparas de relva (AR) e casca de ovo (CO). Na Tabela 5.1 são indicadas as principais propriedades desses materiais.

Tabela 5.1 – Caracterização dos materiais iniciais usados nos ensaios de compostagem

Amostra	pH	Humidade (%)	C _{orgânico} (%)	N – NH ₄ ⁺ * (mg N /g amostra)	N - NO ₃ ⁻ * (mg N /g amostra)	N orgânico (mg N/g amostra)	N total * (mg N/g amostra)	C:N
CB	5,30	85,30	45,50	0,360	0,070	15,6	16,03	28,38
AR	7,00	75,50	39,42	1,725	<0,01	35,5	37,2	10,58
CA	6,85	10,69	46,30	0,097	<0,01	6,46	6,6	70,57
CO	8,07	15,78	1,97	0,070	<0,01	9,3	9,4	2,10

*amostra seca a 105°C

Na Tabela 4.1, foram indicadas as percentagens de cada material presente nos quatro reatores. Assim, conhecendo as características de cada um dos ingredientes é possível prever as propriedades das misturas iniciais, de modo a obter-se os valores recomendados na literatura para os parâmetros iniciais. Assim, pretende-se que o pH se encontre entre 6 e 8, a humidade entre 50 – 60% e o rácio C/N próximo de 30:1. ^[6]

No presente estudo, deve salientar-se que se dispõe de materiais com pH entre 5.3 (para a CB) e 8.07 (para CO). A humidade varia entre 10.7% para CA e 85,3% para CB. O material mais rico em carbono é a casca de arroz com 46,3% e o mais pobre é a casca de ovo com 1.97%.

Em termos de azoto, a maior fracção é a orgânica, existindo muito pouco na forma de nitratos. Relativamente à razão C/N, a CA tem um valor muito alto (70.6) e como tal pode ser utilizado como agente *bulking*. Em oposição, a CO é caracterizada por uma razão muito baixa (2.1).

De qualquer modo, deve salientar-se que este conjunto de materiais tem propriedades adequadas para obter misturas equilibradas para o processo de compostagem.

Outro parâmetro avaliado neste trabalho é a presença de precursores das substâncias húmicas nos compostos iniciais. Tal como referido anteriormente, umas das teorias aceites é que lenhina e os seus produtos de degradação, como fenóis, quinonas e compostos mais complexos, são os principais precursores das substâncias húmicas, através da polimerização e condensação com compostos que contenham azoto, como proteínas e ácidos nucleicos. Todavia, é importante referir que existem outros precursores como polifenóis, hidratos de carbono e açúcares, não sendo contudo avaliados neste trabalho. A fração de lenhina presente no CB, AR e CA, bem como nas misturas colocadas nos reatores RH1 a RH4 encontra-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Quantificação da fração de lenhina dos materiais iniciais e nos reatores

	Materiais iniciais			Mistura nos reatores			
	CB	AR	CA	RH1	RH2	RH3	RH4
% Lenhina (no sólido)	26,71	16,59	27,76	12,27	15,46	20,42	28,74
% Lenhina solúvel	1,66	6,30	0,75	1,34	2,06	1,76	1,72
% Lenhina total	28,37	22,89	28,51	13,61	17,52	22,17	30,45

Neste caso, a CB e a CA têm teores de lenhina semelhantes, e as aparas de relva têm um teor ligeiramente inferior. Quanto às misturas colocadas nos reatores RH1 a RH4, a maior percentagem de lenhina encontra-se no reator RH4 e a menor quantidade no RH1. Note-se que a mistura do RH1 contém 30% de casca de ovo, a qual não contém lenhina.

Um possível perfil da degradação da lenhina é dado em Sánchez et al. ^[15], onde 30 – 50% da lenhina foi degradada em todos os processos de compostagem preparados a partir de resíduos urbanos e materiais lenhino-celulósicos, sendo a degradação mais elevada na fase termofílica. A fração de fenóis foi igualmente avaliada, por ser um dos produtos da degradação da lenhina, observando-se que os valores iniciais entre 0,23 e 0,44% decaíram para menos de 0,1%, o que sugere que os fenóis são usados pelos microrganismos como fonte de energia ou como precursores para as substâncias húmicas. Um perfil idêntico é dado no estudo obtido Gómez et al. ^[24], onde a lenhina sofre uma degradação entre 60 - 38%. Neste trabalho não foi analisado a degradação da lenhina ao longo do processo de compostagem, sendo por isso, uma recomendação para trabalho futuro.

5.2 – Evolução dos processos de compostagem

Existem três estágios importantes num sistema de compostagem, a fase mesofílica inicial onde o material começa a sofrer oxidação; a fase termofílica caracterizada por uma degradação rápida da matéria orgânica; fase mesofílica final onde a actividade microbiana começa a diminuir prolongando-se por um longo período de tempo e permitindo obter um composto final com elevado grau de maturação e estabilidade.

Os parâmetros normalmente utilizados para monitorizar a evolução do processo de compostagem são a temperatura, o pH, consumo de oxigénio. Esses parâmetros serão descritos, em seguida, em maior detalhe para os processos de compostagem em estudo.

5.2.1 – Monitorização dos processos

A temperatura é um dos parâmetros mais frequentemente usados para monitorizar o processo de compostagem, estando a sua evolução relacionada com as reações biológicas que ocorrem em cada momento. Todos os reatores mostram um perfil típico de temperaturas de acordo com a literatura [3] [25-26], o qual se mostra na Figura 5.1.

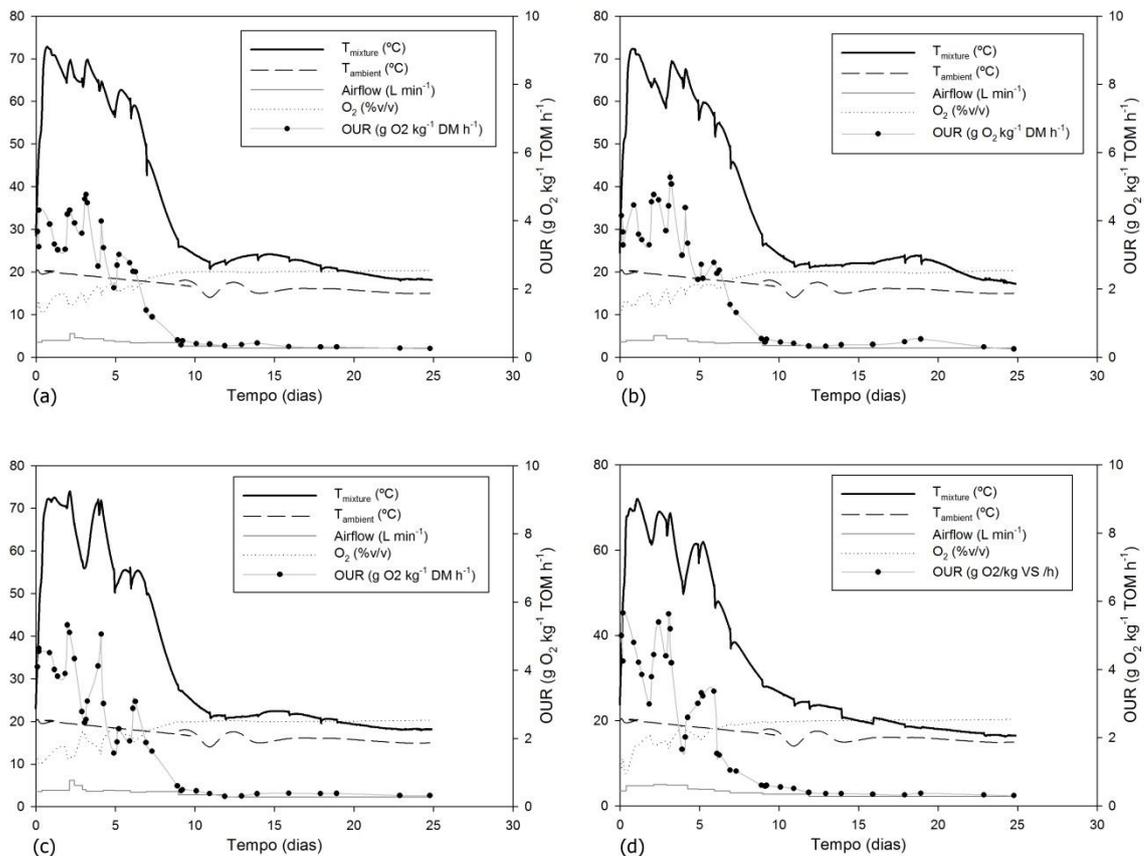


Figura 5.1 – Evolução da temperatura, concentrações de oxigénio e taxa de consumo de oxigénio (OUR) ao longo do tempo, nos reatores (a) RH4, (b) RH3, (c) RH2 e (d) RH1

A fase inicial é caracterizada por um elevado aumento da temperatura que atinge valores superiores a 70 °C nos primeiros dias, e mantêm-se superior aos 40°C durante aproximadamente uma semana nos quatro reatores, sendo esta etapa designada por fase termofílica. Este aumento de temperatura resulta da elevada actividade microbiana a qual é favorecida pela disponibilidade de compostos biodegradáveis. A diminuição da quantidade de matéria biodegradável acaba por promover a diminuição gradual da temperatura no interior de cada um dos reatores até próximo da temperatura ambiente, iniciando-se a fase de maturação. Verifica-se assim que, os microrganismos patogénicos foram potencialmente eliminados dado que se atingira temperaturas superiores a 55 °C. Os picos de temperatura apresentados na Figura 5.1 devem-se ao revolvimento das misturas de modo a promover a homogeneização e a degradação mais completa de todo o material.

No processo de compostagem é comum recorrer-se a testes de respirometria, como a necessidade de oxigénio ou produção de dióxido de carbono, para avaliar a estabilidade do composto. Assim, o consumo de oxigénio e o OUR (taxa específica de consumo de oxigénio), que permite quantificar a actividade biológica, indicam a evolução da estabilidade do composto ao longo do processo (Figura 5.1). Note-se que, no início dos processos de compostagem as necessidades de oxigénio são elevadas em todos os reatores, o que indica que o composto contém uma grande fração de matéria orgânica facilmente degradável. À medida que os processos evoluem e o grau de maturação aumenta, essa necessidade vai diminuindo, apresentando no final valores de necessidades de oxigénio baixos.

O perfil do pH observado e representado na Figura 5.2, também é característico deste tipo de processos. De facto o pH aumenta rapidamente dos primeiros 10 dias de compostagem, podendo esse aumento ser consequência da mineralização das proteínas, aminoácidos e peptídeos em amónia e da degradação de ácidos carboxílicos e fenóis. No final de 140 dias, o pH dos compostos é ainda bastante elevado em todas as misturas. Contudo, observa-se uma tendência de diminuição. ^{[3] [26]}

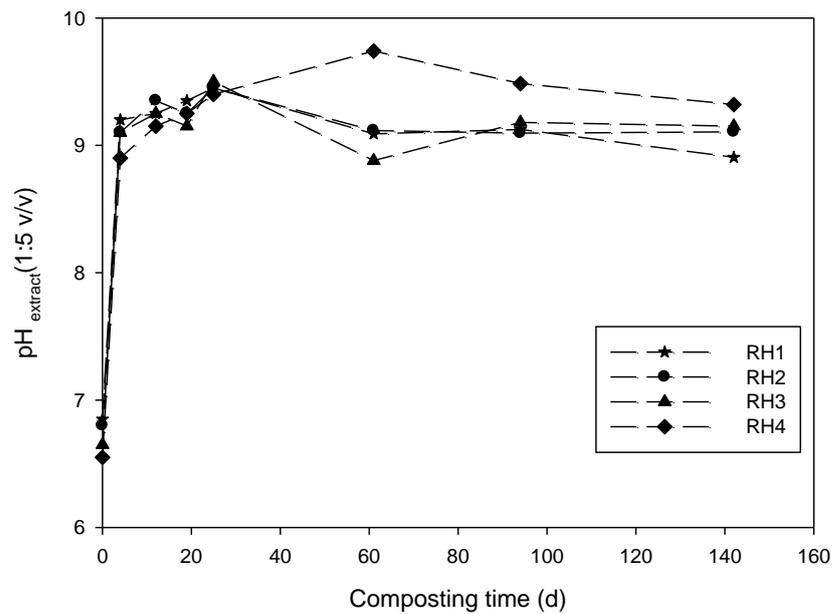


Figura 5.2 – Evolução do pH durante os processos de compostagem

5.2.2 – Evolução do azoto

A dinâmica do azoto é muito importante durante o processo de compostagem, bem como na qualidade do composto final. Na verdade, o grau de maturação de um composto pode ser muito influenciado pelos níveis de nitrificação, de modo a permitir que a concentração de $\text{NH}_4^+\text{-N}$ diminua durante a compostagem, atingindo valores mínimos no final, a par com o aumento da concentração de $\text{NO}_3^-\text{-N}$.

Em geral, pretende-se minimizar as perdas de azoto durante a compostagem, de modo a obter uma maior concentração de nitratos, que são mais acessíveis para as plantas, diminuir os odores gerados durante a compostagem e evitar problemas de eutrofização quando aplicado o composto final nos solos.

As moléculas que contêm azoto na sua estrutura vão ser degradadas originando aminas e aminoácidos, que podem dar origem ao amoníaco, o qual sofre volatilização por efeito de aumento da temperatura e do pH, originando uma possível diminuição do azoto total. Outra transformação que pode ocorrer é a conversão do azoto amoniacal em azoto nítrico e o aumento do azoto nas formas $\text{NO}_3^-\text{-N}$ e $\text{NO}_2^-\text{-N}$. As possíveis reacções encontram-se esquematizadas na Figura 15. ^[27]

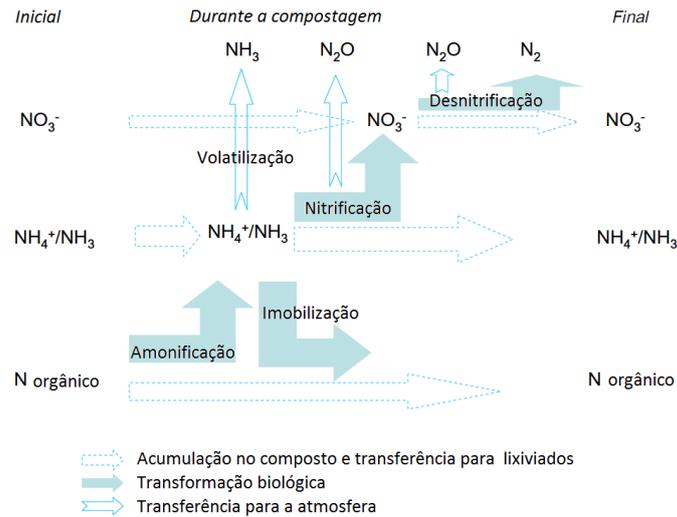


Figura 5.3 – Transformações do azoto e transferências durante a compostagem

A caracterização dos materiais iniciais (Tabela 5.1) permitiu quantificar a fração de NH_4^+ -N presente em cada reator. Um elevado nível de NH_4^+ -N indica um material muito instável, sendo estabelecido um limite máximo de 0,04% no composto final. [13]

A Figura 5.4 mostra a estratificação do azoto em N_{Org} , NH_4^+ -N, NO_3^- -N e o N_{Total} ao longo dos processos de compostagem. A concentração de azoto total (N_t) normalmente aumenta durante a compostagem, como se observa nos reatores RH3 a RH1 (Figura 5.4), devido a ocorrer uma elevada degradação de compostos orgânicos, reduzindo a massa de matéria no interior do reator. Assim, a concentração de N_t aumenta durante a compostagem quando a matéria orgânica volátil perdida é maior do que a perda de NH_3 -N [14] [26]

A diminuição do N_t observada no reator RH4, pode ser devido às perdas de N através da volatilização de NH_3 , que ocorrerem a uma maior taxa do que a degradação da matéria orgânica. [3] [13] [28]

De modo geral, a concentração de NH_4^+ -N decai após a fase termofílica, uma vez que destas condições é favorecido o aumento da concentração de NO_3^- -N. Na verdade, para temperaturas superiores a 40 °C ocorre a inibição dos microrganismos nitrificadores, e para condições mesofílicas pode ocorrer um aumento da concentração de NO_3^- -N. Apreciáveis quantidades de NO_3^- -N podem ser observadas em todos os reatores sendo os valores máximos obtidos na fase de maturação. [13] [26]

À exceção do RH4, os outros reatores ficaram abaixo do valor máximo da NH_4^+ -N estabelecido para um composto final estável. Uma possível explicação pode ser a quantidade de NH_4^+ -N inicial ser superior no RH4 (com menos casca de ovo) do que os restantes reatores, sendo necessário mais tempo para se obter um composto estável. Além disso, como

se observa na Figura 5.4, o perfil da concentração de NH_4^+ -N está a diminuir, não tendo ainda estabilizado.

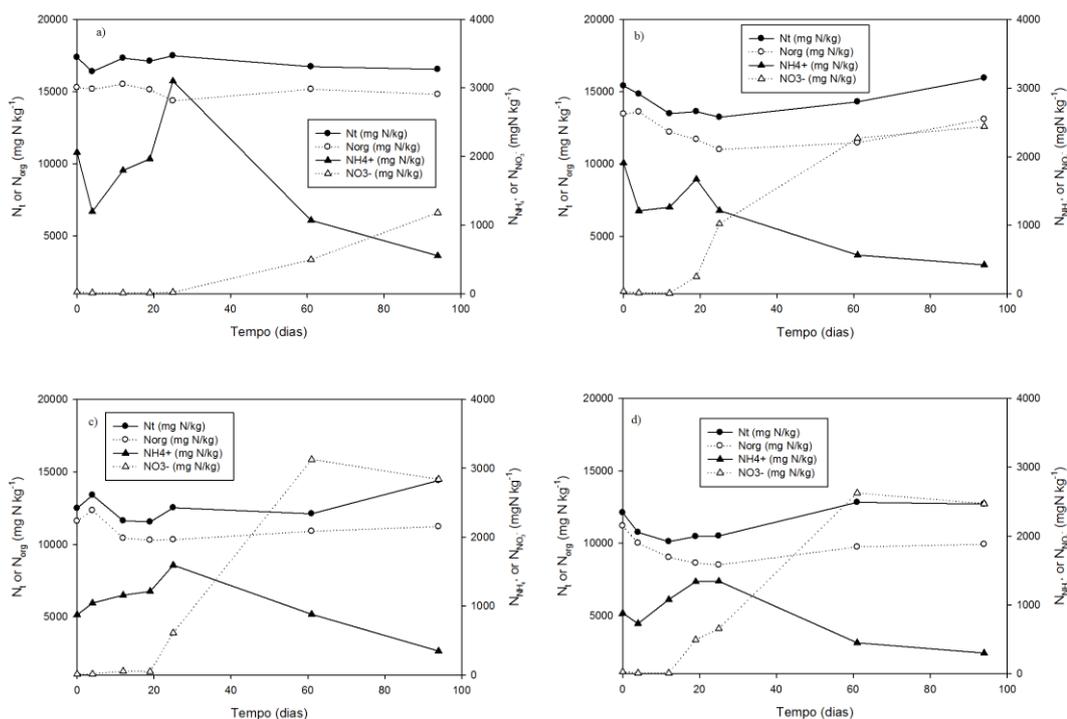


Figura 5.4 – Evolução das diferentes formas de azoto nos processos de compostagem nos reatores (a) RH4, (b) RH3, (c) RH2 e (d) RH1.

5.3 – Análise da evolução do grau de maturação

Para avaliar a evolução do grau de maturação nos quatro processos ao longo da compostagem e no composto final, recorreu-se à análise do carbono orgânico extratável, à espectroscopia UV-vis e à espectroscopia FTIR.

5.3.1 – Carbono orgânico extratável

Os extratos alcalinos são muito utilizados para isolar e solubilizar as substâncias húmicas. Contudo, quando as substâncias húmicas são extraídas de compostos provenientes de processos de compostagem, outras moléculas como resíduos de lenhina, quinonas, polifenóis e resíduos tipicamente alifáticos vão ser igualmente extratados. Por este motivo, designou-se as substâncias extratadas por substâncias com comportamentos semelhantes às substâncias húmicas (HLS). Para se avaliar a evolução das HLS ao longo da compostagem, analisou-se o carbono extratável (ExC), ácidos húmicos (HA) e ácidos fúlvicos (FA).

Foram analisadas três metodologias para obter o carbono orgânico extratável:

Método 1 – Metodologia descrita na seção 4.4.1;

Método 2 – Acidificando a solução a para pH igual a 5, tendo o cuidado de não ocorrer a precipitação de HA;

Método 3 – Solução tratada atmosfera de azoto.

Tabela 5.3 – Avaliação da melhor metodologia para determinar o carbono extratável

Solução	ExC (bcc)	FA (bcc)	HA (bcc)
Método 1	0,0104±0,0007	0,0030±0,0001	0,0081±0,0035
Método 2	0,0091±0,0006	0,0028±0,0001	0,0069±0,0006
Método 3	0,0106±0,0005		

Sendo os resultados obtidos semelhantes nos três métodos analisados, e uma vez que o método 3 apresentava algumas dificuldades relacionadas com a precipitação dos ácidos húmicos, optou-se por recorrer ao Método 1 na análise dos dados.

Segundo Bustamante et al. ^[3], a concentração de ExC, que inclui uma elevada porção de compostos orgânicos facilmente degradáveis, tende a diminuir principalmente no início da compostagem. Esse perfil é verificado durante o processo de compostagem para os quatro reatores em estudo, Figura 5.5.

A concentração final de ExC nos RH4 e RH1 é inferior a 1,7%, valor sugerido para compostos com elevado grau de humificação. Pelo contrário, nos reatores RH2 e RH3, os valores de ExC superiores aos sugeridos. ^[10] Todavia, as mudanças que ocorrem no ExC dependem muito do tipo de materiais iniciais utilizados, designadamente da sua composição química, o que pode limitar a informação dada pelas fracções de ExC, FA e HA, como indicadores para comparar os diferentes processos de compostagem. Por esta razão, são frequentemente utilizados os índices de humificação HI, HR, PHA e DP. ^[14]

De acordo com Jiménez et al. ^[5] e Bustamante et al. ^[3], os valores para PHA devem ser superiores a 62%, ou 65%, respectivamente, verificando-se em todos os reatores, excepto para o RH1, o qual tem 30% de casca de ovo. Contudo, deve salientar-se que não existe um valor fixo para este parâmetro. Por exemplo, segundo Sánchez-Monedero et al. ^[15], os valores devem ser superiores a 75%, o que só se verifica para o RH4 e o RH3. Uma possível explicação para os valores elevados de PHA, é aquando da extracção, outros compostos além dos HA são igualmente extraídos, por apresentarem um comportamento semelhante e precipitarem a pH 2, como os resíduos de lenhina.

Na Figura 5.5 de (a) – (d), observa-se que a concentração de FA diminui durante a compostagem, devido à grande quantidade de matéria orgânica facilmente biodegradável, como açúcares, peptídeos e aminoácidos que se encontram associados a esta fracção. O aumento da concentração de HA a par com a diminuição dos FA promove o aumento do DP, indicado na Figura 5.5 de (e) – (h). O aumento do DP reflecte a formação de moléculas mais complexas (HA) a partir de moléculas mais simples (FA) e uma diminuição da fracção não húmica na fracção FA, facilmente degradada pelos microrganismos. ^[29] ^[15] Os valores recomendados de DP variam com os diferentes autores, por exemplo Jiménez et al. ^[5] refere que um composto com um bom grau de humificação deve apresentar DP superiores a 1.6, o que se verifica nos reatores RH4, RH3 e RH2. Assim, o reator RH1 é novamente uma excepção no âmbito deste indicador.

Relativamente aos índices HR e HI observados na Figura 5.5 de (e) – (h), pode concluir-se que ocorreu um aumento de HR e HI, sobretudo na fase de maturação, sendo indicativo de que é nesta fase que se forma mais HA. ^[26]

Com o objectivo de comparar os compostos produzidos ao final e 144 dias, avaliou-se os índices de humificação para um composto comercial. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Índices atingidos no final de 144 dias

	DP	PHA (%)	HR (%)	HI(%)
RH4	2,660±0,244	72,726±8,282	7,991±0,014	6,046±0,0115
RH3	2,060±0,039	67,317±1,328	12,638±0,002	8,508±0,002
RH2	1,813±0,076	64,446±3,059	12,7619±0,0003	8,225±0,003
RH1	0,446±0,018	30,864±1,254	2,9870±0,0007	0,9219±0,0004
Comercial	1,496±0,158	59,929±7,731	6,209±0,0043	3,721±0,004

Assim, pode concluir-se que apenas o RH1 tem valores inferiores ao composto comercial. Deste modo, pode concluir-se que os restantes compostos obtidos se encontram adequados para serem utilizados como correctores de solos.

5. Análise e discussão dos resultados

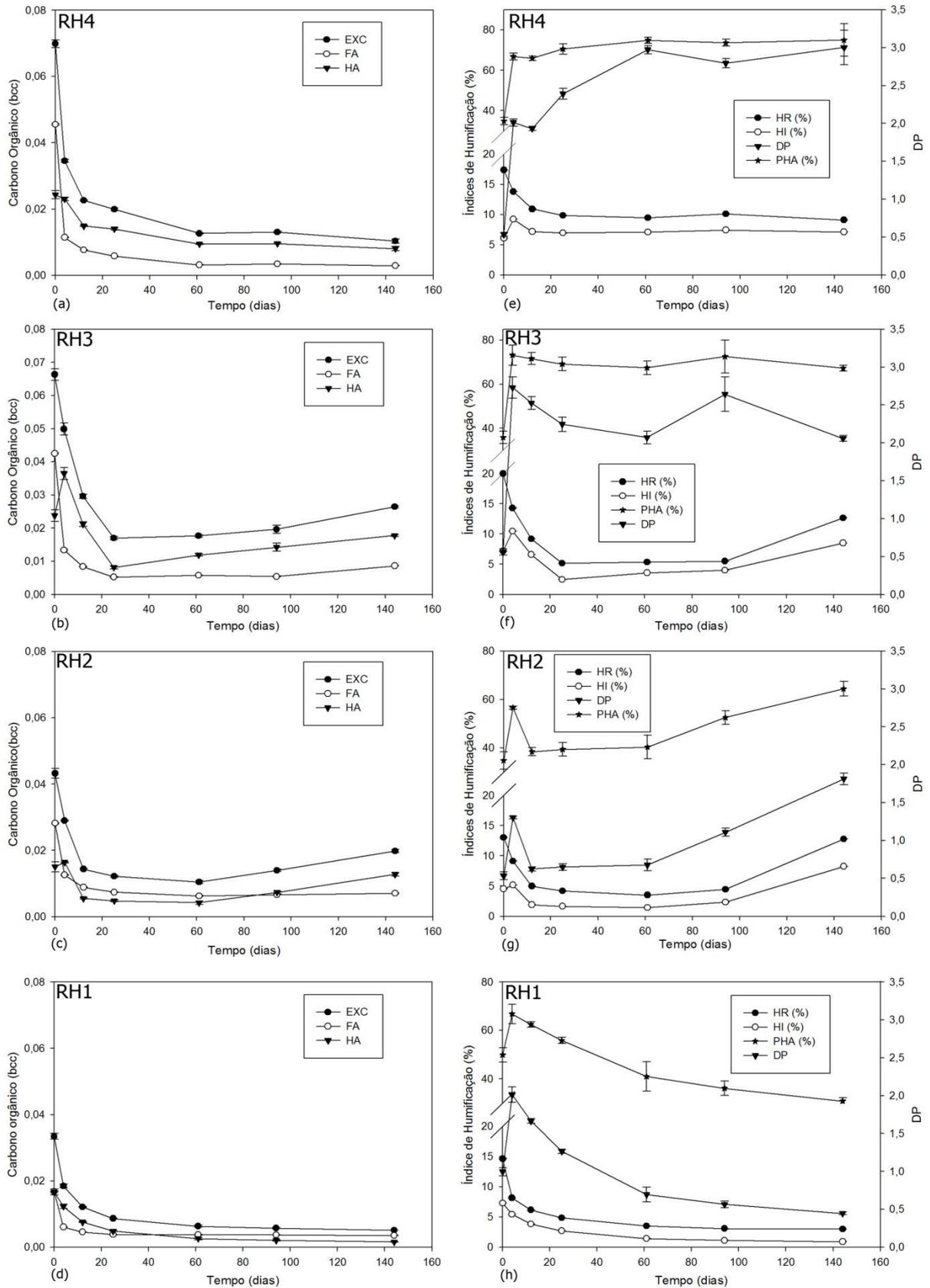


Figura 5.5 – Evolução do ExC, HA, FA nos reatores (a) RH4, (b) RH3, (c) RH2 e (d) RH1 e evolução dos índices de humificação DP, PHA, HR e HI (e) nos reatores RH4, (f) RH3, (g) RH2 e (h) RH1

5.3.2 – Espectroscopia UV-vis

A espectroscopia UV-vis é bastante utilizada para avaliar o grau de condensação das estruturas aromáticas, e como tal pode ser utilizada para avaliar o grau de maturação dos compostos. De acordo com, Zbytniewski et al., a absorção a 260-280 nm é devida à presença de lenhina e quinonas, a absorção a 460-480 nm reflete o material no começo da humificação e a absorvância a 600 – 670 nm é indicativo do material fortemente humificado. ^[12] Estas absorvâncias permitem definir três rácios, como foi anteriormente referido, Tabela 2.2.

Devido à diferença entre os procedimentos propostos por Sellami et al. ^[16], onde a amostra é analisada quando concluído o procedimento e por Zbytniewski et al. ^[12], onde a amostra é deixada em repouso durante a noite, o primeiro objetivo foi determinar qual dos procedimentos propostos iria ser seguido. Com essa finalidade analisou-se o extrato da amostra comercial, obtendo-se os resultados indicados na Tabela 5.5. Assim, considerou-se que o melhor resultado é obtido quando se reserva a amostra durante a noite, não só porque as absorvâncias são superiores, mas também porque apresenta uma menor a incerteza associada aos rácios.

Tabela 5.5 – Rácios obtidos de acordo com a metodologia descrita em duas referências distintas

Ref	E2/E4	E2/E6	E4/E6
[13]	10,2±0,3	105,3±25,5	10,3±2,5
[9]	9,4±0,1	93,1±3,5	9,9±0,4

Na Figura 5.6 (a) e (b), pode observar-se que os valores obtidos nos rácios E2/E6 e E2/E4 são elevados, dado que os valores de absorvância a 280 nm, são muito elevados quando comparados com os restantes, ou seja, a quantidade de lenhina e quinonas deverá ser elevada.

De qualquer modo, o perfil do rácio E2/E4, representado na Figura 5.6 (a), encontra-se de acordo com a bibliografia ^[12] ^[16], ocorrendo uma diminuição dos rácios no início da compostagem devido à rápida decomposição dos compostos facilmente degradáveis, como proteínas e lípidos, e um ligeiro aumento no fim da compostagem devido ao aumento de compostos com grupos fenólicos e carboxílicos e que contenham benzeno. O rácio E2/E6, Figura 5.6 (b) não apresenta um perfil semelhante ao encontrado na literatura, sendo uma possível explicação, as diluições necessárias para se obterem valores de absorvância menores que 1. ^[12] ^[16]

O perfil do rácio E4/E6, apresenta um perfil contrário ao esperado. Sendo normalmente associado a evolução de moléculas orgânicas com estruturas mais complexas, seria previsto que diminui-se ao longo do processo de compostagem, o que não se observa na Figura 5.6 (c).

De acordo com o estudo realizado por D’Orazio et al. ^[21], a possível formação de compostos aromáticos com estruturas mais simples, principalmente no início da compostagem, pode ter como consequência o aumento dos valores do rácio. Nesse estudo, observou-se que no final do processo de compostagem o rácio exibiu uma tendência para estabilizar, indicando um aumento do grau de maturação do composto.

O comportamento do rácio E4/E6, representado na Figura 5.6 (c), é semelhante ao observado no estudo realizado por D’Orazio et al. ^[21], contudo não apresenta uma tendência para estabilizar no final do processo. Assim, aos rácios E2/E6 e E4/E6 não se revelaram muito adequados para o objectivo pretendido.

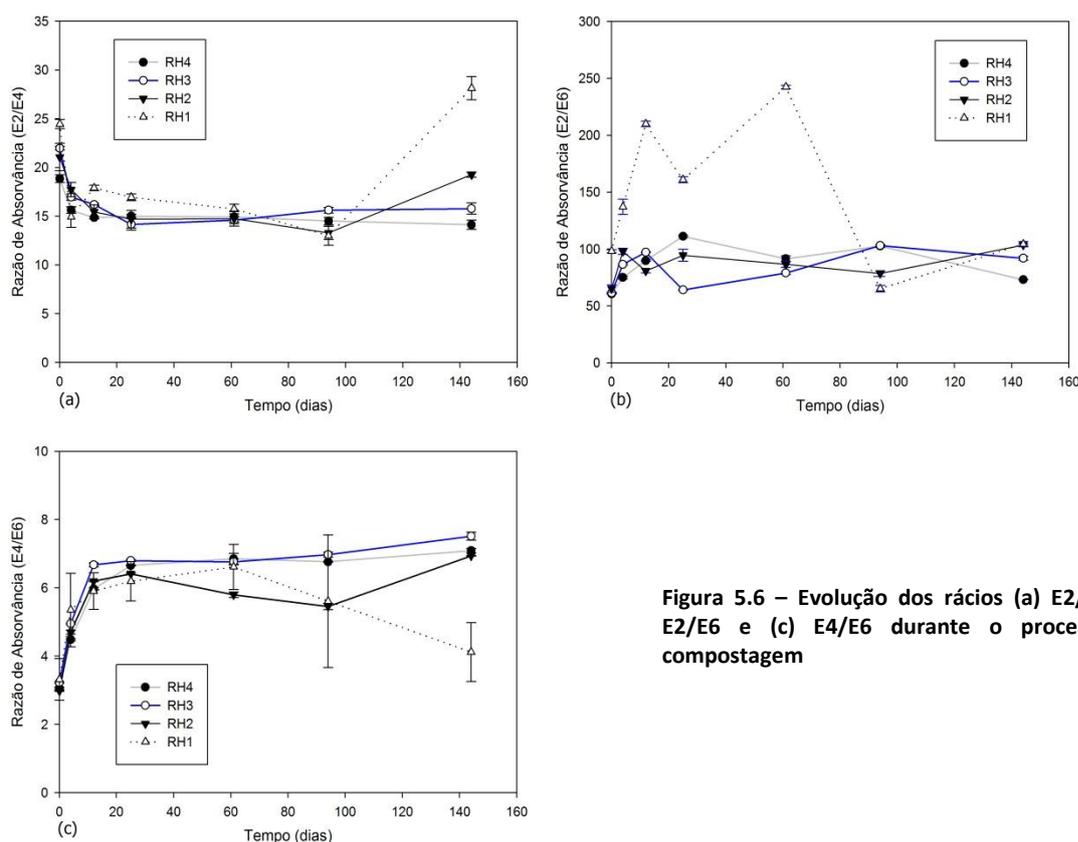


Figura 5.6 – Evolução dos rácios (a) E2/E4, (b) E2/E6 e (c) E4/E6 durante o processo de compostagem

5.3.3 – Espectroscopia FTIR

Em geral, a espectroscopia FTIR permite analisar o aumento das estruturas aromáticas ao longo do processo de compostagem, a par com a diminuição dos hidratos de carbono e lípidos caraterísticos em compostos instáveis.

As amostras foram analisadas de acordo com duas metodologias diferentes, através de pastilhas formadas a partir de KBr e recorrendo ao ATR. Além disso, na formação das pastilhas foi importante determinar a quantidade de amostra adequada, de modo obter espectros com regiões bem definidas e que permitam observar a evolução do grau de maturação ao longo da compostagem.

Os espectros analisados, para os quatro processos, foram avaliados em diferentes estágios, ou seja, nos dias 0, 25, 94 e 144 de compostagem. A análise dos espectros foi realizada de acordo com a Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Interpretação dos picos obtidos através do FTIR

Legenda	Gama	Descrição	Ref.
a) e b)	2930 – 2850 cm^{-1}	Compostos metileno alifáticos.	[10] [17][18][20]
c)	1740 – 1720 cm^{-1}	Aldeídos, cetonas e ésteres	[17][18]
d)	1650 cm^{-1}	Amida I e estruturas aromáticas	[10] [17] [20]
e)	1510 – 1508 cm^{-1}	Lenhina	[17][18][20]
f)	1320 cm^{-1}	Vibração das ligações C – N das Aminas	[18]
g)	1260 – 1240 cm^{-1}	Vibração das ligações C – O e C – N em ácidos carboxílicos e amidas	[10] [17] [18]
h)	1030 – 1080 cm^{-1}	Minerais de argila, polissacarídeos e impurezas com sílica.	[10] [17][18][20]
i)	1350 – 1400 cm^{-1}	Banda que indica a presença de nitrato	[10]
j)	1570 – 1540 cm^{-1}	Presença de amidas II	[18] [20] [10]
l)	1420 e 875 cm^{-1}	Carbonatos	[18]

Inicialmente, foram analisados qualitativamente os espectros para cada matéria-prima (Figura 5.7), de um modo a conhecer os seus picos de absorvância característicos. Assim, avaliou-se os espectros recorrendo ao ATR e a pastilhas formadas a partir de 80 mg de KBr e 0,2 mg de amostra. As principais regiões onde ocorreu a absorção foram a:

- 2930-2850 cm^{-1} , característica da presença de compostos alifáticos, encontrando-se a maior fração destes compostos nas cascas de batata e nas aparas de relva;
- 1650 cm^{-1} , característica de estruturas aromáticas e amidas I, presentes em maior quantidade nas cascas de batata, casca de arroz e aparas de relva;
- 1420 e 875 cm^{-1} , indica a presença de carbonatos, surgindo sobretudo nas cascas de ovo;
- 1030 – 1080 cm^{-1} , característica da presença de minerais de argila, polissacarídeos e impurezas que contenham sílica, a maior fração encontrando-se nas cascas de batata, casca de arroz e relva;

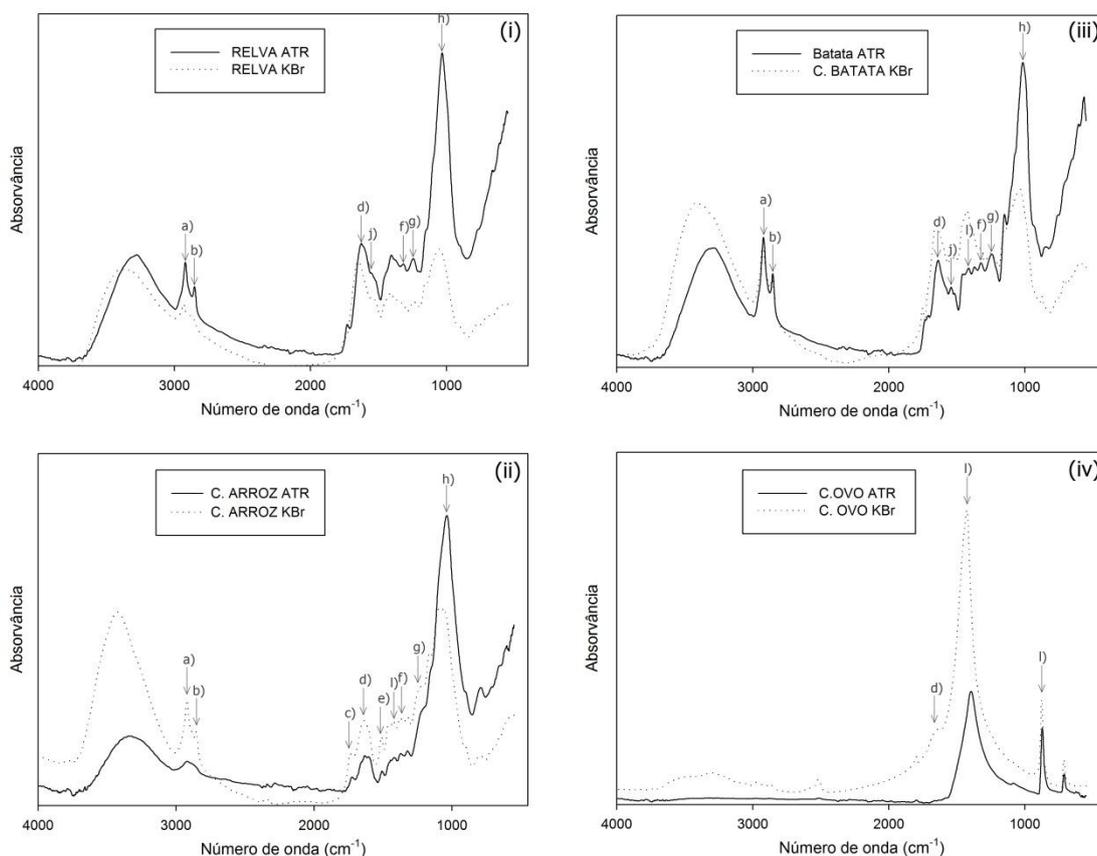


Figura 5.7 – Espectros obtidos por FTIR para as matérias-primas.

A maturidade do composto final pode ser avaliada quantitativamente através dos rácios 1650/2925, 1650/2850 e 1650/1050, dado que as suas alterações traduzem a degradação da matéria orgânica e a formação de estruturas aromáticas de maior estabilidade. Os valores dos rácios para os materiais iniciais, encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Rácios obtidos através de pastilhas de KBr e ATR para os materiais iniciais

	Casca de arroz (CA)		Casca de batata (CB)		Aparas de Relva (AR)	
	ATR	KBR	ATR	KBR	ATR	KBR
1650/2925	1,127	0,806	0,825	1,158	1,177	5,529
1650/2850	1,204	1,092	1,862	1,599	1,541	7,028
1650/1060	0,172	0,431	0,352	0,792	0,390	2,916

De um modo geral, em ambas as metodologias analisadas na Tabela 5.7, os rácios obtidos para as AR superiores comparativamente aos restantes materiais iniciais. As AR são caracterizadas por uma elevada fracção de compostos com azoto e uma menor concentração

de carbono orgânico (Tabela 5.1) em relação à CB e à CA, o que se traduz no elevado rácio obtido.

Analisando a Figura 5.7, não se consegue claramente identificar a melhor técnica para analisar materiais em estudo. Os espectros obtidos por ATR são em alguns casos, por exemplo para a casca de arroz, mais definidos e em outros casos, como na casca de ovo, os espectros obtidos através das pastilhas apresentavam as regiões mais definidas. Assim, avaliou-se em que medida os espectros se alteravam ao aumentar-se a massa de amostra nas pastilhas, encontrando-se esse estudo no Anexo D. Os melhores resultados obtidos foram para pastilhas formadas a partir de 200 mg de KBr e 2 mg de amostra, que iriam ser usadas para obter 2 pastilhas de 80 mg.

Na Figura 5.8, encontram-se os resultados obtidos através de pastilhas formadas a partir de 200 mg de KBr e 2 mg de amostra, de 80 mg de KBr e 0,2 mg de amostra e recorrendo ao ATR. Comparando as três metodologias, quanto às regiões características deste tipo de compostos e nas matérias-primas ($2925-2850\text{ cm}^{-1}$, 1650 cm^{-1} , $1420/875\text{ cm}^{-1}$ e $1030-1080\text{ cm}^{-1}$), verifica-se que se encontram melhor definidas nos espectros formados por 200 mg de KBr e 2 mg de amostra, observando-se claramente a evolução do composto ao longo do processo.

A evolução do grau de maturação e da estabilidade, ao longo do processo de compostagem, é avaliada quando a intensidade das bandas que indicam a presença de estruturas aromáticas aumentam, a par com a diminuição das bandas que indicam a presença de estruturas alifáticas e de estruturas polissacarídeas ou com comportamentos semelhantes aos polissacarídeos. Estas bandas encontram-se presentes nos quatro processos estudados. Contudo, existem alterações claras entre eles, assim como na sua evolução ao longo do processo de compostagem.

Todos os espectros exibem bandas largas na região do infravermelho entre 3500 e 3000 cm^{-1} , devido a estiramento das ligações O – H e à presença de água. Dois picos distintos na região entre 2930 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (a e b), referentes ao estiramento que ocorrem nas ligações C – H em compostos alifáticos. Um pico forte a 1650 cm^{-1} (c), devido à vibração das ligações C = C em estruturas aromáticos e ao estiramento das ligações C = O de quinonas, grupos carboxilatos (COO^{-1}) e amidas I. Um pico forte e estreito entre $1030 - 1080\text{ cm}^{-1}$ (h), devido ao estiramento das ligações C – O dos polissacarídeos e Si – O em impurezas que contenham sílica. Nos espectros obtidos para RH1, RH2 e RH3, aparece também um pico estreito na região 1420 e 875 cm^{-1} (l), devido à presença de casca de ovo.

5. Análise e discussão dos resultados

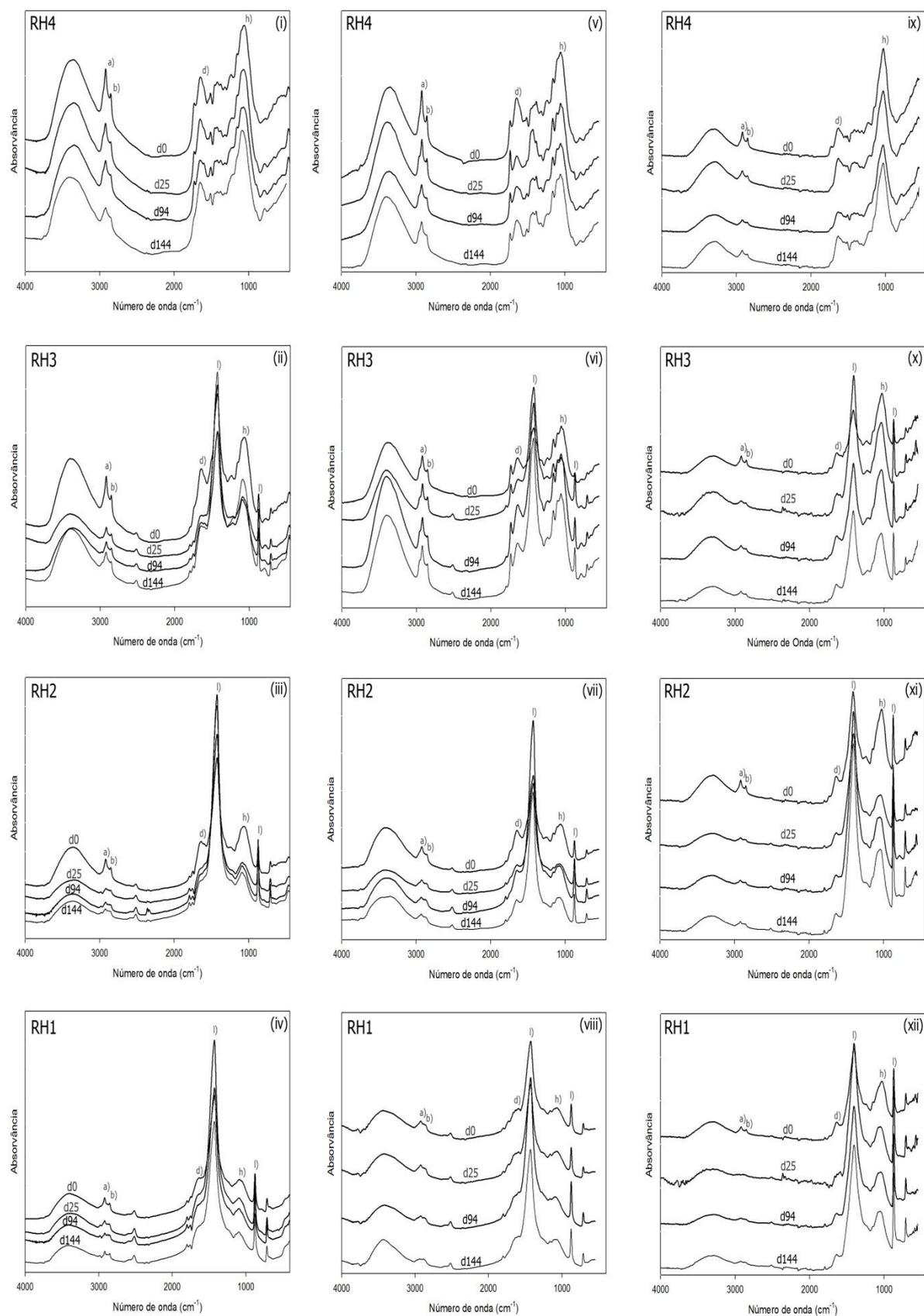


Figura 5.8 - Espectros FTIR para os processos RH4, RH3, RH2 e RH1 obtidos com pastilhas de 200 mg de KBr de (i) a (iv); com pastilhas de 80 mg de KBr de (v) a (viii); e em ATR (ix) a (xii)

Em seguida, analisa-se detalhadamente os espectros obtidos com pastilhas formadas a partir de 200 mg de KBr, pelas razões referidas anteriormente.

Na Figura 5.8 (i) a (iv), relativa aos quatro processos (RH4 a RH1), observou-se uma diminuição da intensidade dos picos na região 2930-2850 cm^{-1} , correspondente à degradação de lípidos e hidratos de carbono, ao longo do processo de compostagem. Quando a matéria orgânica se encontra estabilizada atinge-se uma banda constante, que ainda não é visível em nenhum processo. Simultaneamente, não se observam grandes alterações na intensidade do pico a 1650 cm^{-1} nos quatro processos.

A intensidade do pico na região que indica a presença de polissacarídeos, sílica e minerais de argila (1080 – 1030 cm^{-1}) não varia significativamente com o processo de compostagem. Inclusivamente, em alguns casos, tende a aumentar ao contrário do previsto na bibliografia. [15] [17] Uma possível justificação, é a presença de casca de arroz em todos os processos. Segundo Yalçin et al. [30], a casca de arroz contém celulose, lenhina, cinzas e uma elevada quantidade de sílica na sua constituição, que representa cerca de 22% da massa total da casca de arroz. Assim, a quantidade de sílica por massa de amostra tenderá a aumentar à medida que o composto se torna mais humificado.

A Figura 5.9 representa o espectro para o RH4 com 0% de casca de ovo, na gama entre 2000 e 700 cm^{-1} , podendo verificarse que a banda a 1733 cm^{-1} , que indica a presença de produtos como aldeídos, cetonas e ésteres, aparece no início do processo de compostagem e vai diminuir ao longo dos estágios avaliados, desaparecendo no final. Não existem mudanças consideráveis na banda que indica a lenhina, representada a 1510 cm^{-1} . As aminas caracterizadas a 1320 cm^{-1} pelo estiramento das ligações C – N desaparecem no fim do processo de compostagem e a intensidade dos picos que representam os ácidos carboxílicos e amidas a 1240 cm^{-1} diminui ao longo do processo. Observa-se um pico a 1420 cm^{-1} devido à deformação das ligações C – H dos grupos CH_3 e CH_2 , não apresentando grandes alterações no processo de compostagem. Na região que indica a presença de nitratos entre 1400 – 1350 cm^{-1} observa-se um ligeiro aumento de intensidade, indicando que ocorreu alguma nitrificação ao longo do processo, como seria esperado dado os resultados presentes na Figura 5.4. [10][17][18][20]

De acordo com alguns estudos, a maior degradação da lenhina ocorre quando a temperatura do processo está próxima dos 50 °C, podendo atingir uma degradação de 27%. [31] Todavia, não se observou qualquer tipo de degradação quando as temperaturas excederam os 75 °C. Em experiências, onde a fase termofílica durou entre 7 a 14 dias a lenhina não foi degradada, mesmo quando o processo de compostagem durou 295 dias. Considera-se assim

que, a temperatura é um factor importante na degradação da lenhina. Deste modo, tendo em conta que os processos em estudo atingiram temperaturas superiores a 70 °C durante alguns dias, pode ser uma explicação para que nos espectros não se observa uma diminuição da intensidade do pico que caracteriza a presença de lenhina.

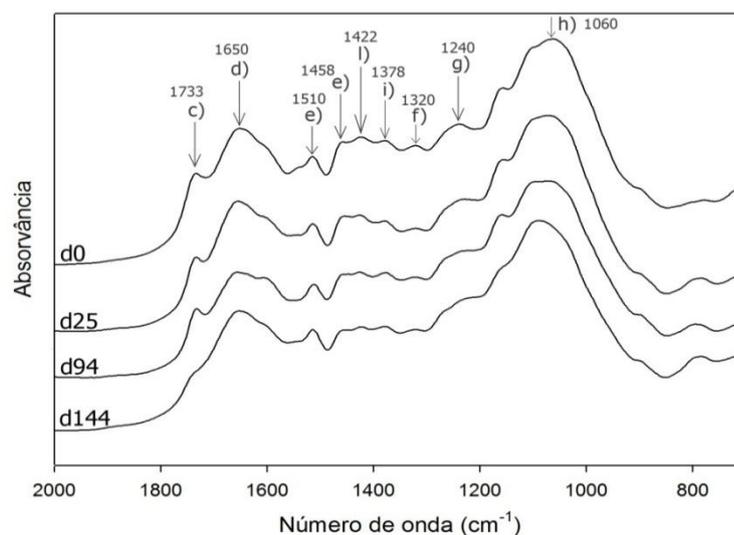


Figura 5.9 – Espectro do processo RH4 na região entre 200 - 700 cm^{-1}

Devido à elevada intensidade dos picos que correspondem à presença de carbonatos próximos de 1420 e de 875 cm^{-1} , as regiões que se encontravam bem definidas no processo RH4 entre 1520 e 1320 cm^{-1} , não se encontram definidas nos processos RH3, RH2 e RH1, (Figura 5.10). Todavia, continua a observar-se a diminuição da intensidade do pico a 1240 cm^{-1} , que tende a desaparecer nos três processos e um aumento da intensidade a 1060 cm^{-1} .

A maioria dos picos nas regiões que indicam a presença de compostos alifáticos (2925-2850 cm^{-1}) diminuem nos quatro processos, ao longo do processo de compostagem, o que indica que o processo se está a tornar mais estável e uniforme. ^[10]

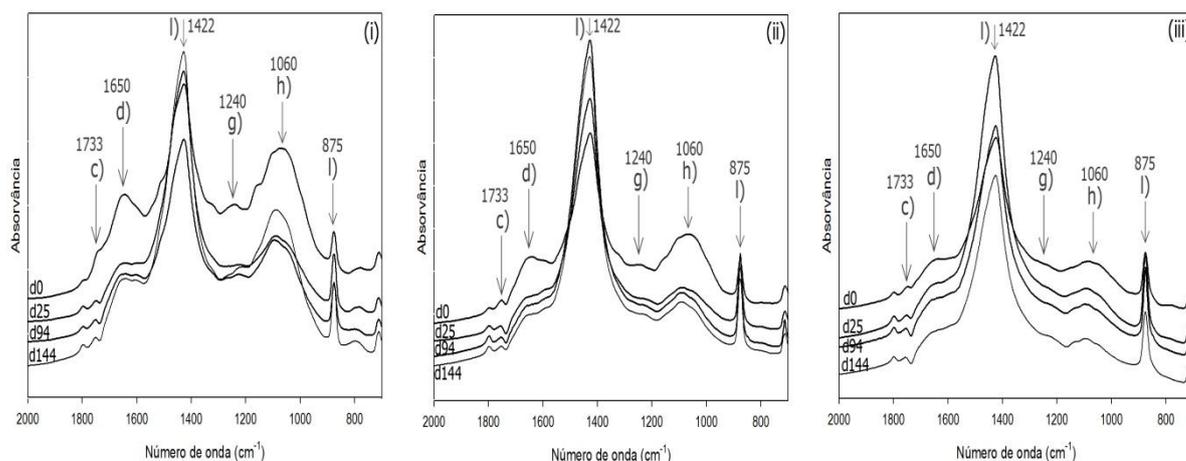


Figura 5.10 – Espectros FTIR para os processos (i) RH3, (ii) RH2 e (iii) RH1 na gama entre 2000 – 700 cm^{-1}

Na Figura 5.11, compara-se o espectro de um composto comercial com os quatro processos em estudo, relativos ao dia 144, verificando-se que os espectros são semelhantes. Na verdade, as intensidades dos picos característicos são semelhantes, a exceção dos picos que indicam a presença de carbonatos a 1240 cm^{-1} e 870 cm^{-1} .

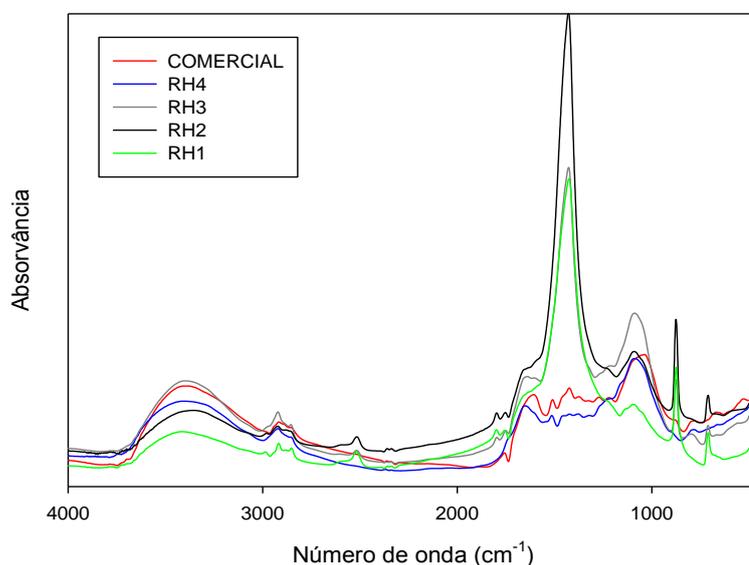


Figura 5.11 – Comparação dos espectros obtidos por FTIR para um composto comercial e para os compostos finais obtidos em RH4, RH3, RH2 e RH1.

De modo a quantificar as alterações de intensidades nos espectros obtidos através de FTIR, durante o processo de compostagem, foram analisados os rácios entre as intensidades de algumas bandas características, nomeadamente a 2925 , 2850 , 1650 e 1060 cm^{-1} . Os rácios

calculados para os quatro processos (RH4, RH3, RH2 e RH1), nas três metodologias analisadas, e os rácios obtidos para o composto comercial encontram-se na Figura 5.12.

Tal como era esperado, os resultados dos rácios obtidos através dos espectros dados pelas pastilhas formadas 200 mg de KBr e 2 mg de amostra, apresentam de um modo geral rácios mais elevados, com perfis mais consistente e com incertezas associadas aos valores obtidos menores. Assim, para os quatro processos RH4, RH3, RH2 e RH1, o rácio 1650/2925 aumentou de $1,201 \pm 0,125$ para $1,393 \pm 0,104$, de $1,095 \pm 0,08$ para $1,473 \pm 0,080$, de $1,407 \pm 0,080$ para $1,969 \pm 0,0046$ e de $1,643 \pm 0,389$ para $2,189 \pm 0,322$, respectivamente. Para o rácio 1650/2850 os respetivos rácios aumentaram de $1,016 \pm 0,08$ para $1,632 \pm 0,123$, de $1,457 \pm 0,003$ para $1,776 \pm 0,091$, de $1,742 \pm 0,105$ para $2,146 \pm 0,050$ e de $1,988 \pm 0,523$ para $2,456 \pm 0,396$.

As mudanças destes rácios indicam que a matéria orgânica facilmente degradável, como compostos alifáticos e amidas são quimicamente ou biologicamente oxidados, ocorrendo um aumento das estruturas aromáticas.

O rácio 1650/1060 tem um comportamento contrário ao esperado, à excepção do RH1, diminuindo ao longo do processo de compostagem. Como foi referido, esta diminuição pode dever-se à presença de cascas de arroz nestes processos, que contém uma elevada fração de sílica. A banda característica que indica a presença de sílica é a 1060 cm^{-1} , o que terá uma influência directa no rácio em questão.

Foram ainda, avaliados os rácios para o composto comercial, encontrando-se os valores obtidos nos espectros na Figura 5.12. Os valores obtidos para os rácios 1650/2925, 1650/2850 e 1650/1060 foram $1,424 \pm 0,033$, $1,550 \pm 0,04$ e $0,70 \pm 0,021$, respectivamente.

Em geral, os rácios obtidos pelos compostos produzidos laboratorialmente são claramente superiores ao composto comercial. A excepção ocorre para o composto produzido em RH4, onde se obtém valores próximos do composto comercial.

O espectro relativamente ao composto obtido em RH2, Figura 5.12 (iii), apresenta uma incoerência no rácio para o dia 94, dado que o valor apresentado é muito superior quando comparados com os restantes dias. Além disso, esse perfil também não se observa nas outras metodologias. Assim, seria necessário realizar um novo estudo, contudo devido ao período de tempo para a realização deste trabalho não foi possível.

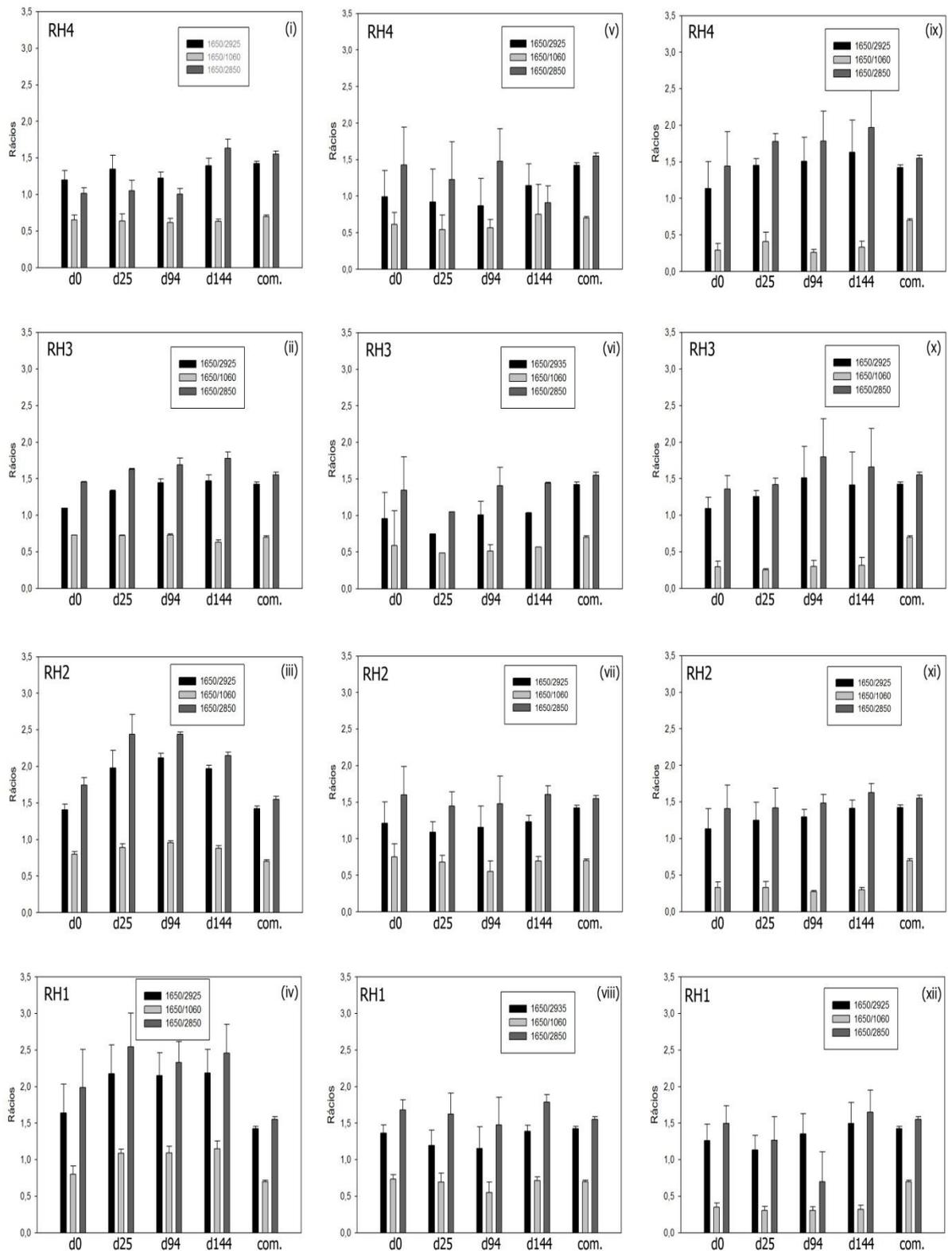


Figura 5.12 – Representação dos rácios 1650/2925, 1650/2850 e 1650/1060 nos processos RH4, RH3, RH2 e RH1, simbolizados por i) a ix), ii) a x), iii) a xi e iv) a xii), para as pastilhas formadas por 200 mg de KBr de i) a iii), para as pastilhas formadas por 80 mg de KBr de iv) a viii) e pelo ATR para ix) a xii)

Comparando os valores dos rácios 1650/2925 e 1650/2850, obtidos através dos compostos produzidos laboratorialmente com os valores apresentados na literatura, onde se obteve valores de 1.68 e 2.33, respectivamente. ^[10] Observa-se que, apenas os reatores RH1 e RH2 atingem valores superiores, encontrando-se os outros dois processos a baixo.

Os resultados mostram claramente que o FTIR é uma técnica adequada para evidenciar que os processos evoluem favoravelmente ao longo do tempo, ou seja, atingiram níveis de maturação bastantes satisfatórios.

6. Conclusão e propostas para trabalho futuro

O principal objetivo deste trabalho foi estabelecer metodologias para avaliar a evolução do grau de maturação em processos de compostagem. Para tal foram acompanhados quatro reatores distintos ao longo do tempo, recorrendo à análise da evolução da fração química das substâncias húmicas, à espectroscopia UV-vis e à espectroscopia FTIR.

A mistura base, comum a todos os reatores (RH4, RH3, RH2 e RH1), consistiu em casca de batata, aparas de relva e casca de arroz nas proporções (em massa) de 51%, 32% e 17% respectivamente. Nos reatores RH3, RH2 e RH1 adicionou-se 10, 20 e 30% (em massa) de casca de ovo, respectivamente, a qual é essencialmente inorgânica.

Todos os processos atingiram rapidamente as temperaturas típicas da fase termofílica (> 40 °C), que se mantiveram durante algum tempo, pelo que potencialmente ocorreu a higienização dos compostos.

Na fase de maturação, no final de 140 dias, o pH dos compostos é ainda bastante elevado em todas as misturas sendo próximo de 9. Contudo, observa-se uma tendência de diminuição.

De um modo geral, verificou-se um aumento do grau de mineralização da matéria orgânica, observando-se valores de NH_4^+ menores do que 0,04% para os reatores RH3, RH2 e RH1, que indicam que o composto se encontra estável. Excetua-se o reator RH4, que no início do processo continha elevadas quantidades de NH_4^+ (sem casca de ovo), podendo vir a ser necessário um maior tempo de compostagem.

No geral, os materiais iniciais em estudo contêm níveis elevados de ácidos fúlvicos e níveis baixos de ácidos húmicos. À medida que a compostagem evoluiu, a fração de ácidos húmicos aumentou. O grau de maturação e de humificação foram avaliados através dos índices de humificação (HI, HR, PHA e DP) registando-se um aumento dos índices de humificação em todos os processos. Observou-se que todos os compostos obtidos laboratorialmente, atingiram os valores recomendados na literatura para o DP e PHA, à exceção do RH1.

Os rácios avaliados através de espectroscopia UV-vis foram definidos com base em razões de absorvância para comprimentos de onda específicos (E2/E4, E2/E6 e E4/E6). Através da análise do rácio E2/E4, verificou-se que ocorreu degradação dos compostos facilmente degradáveis, a par com um ligeiro aumento de grupos fenólicos e carboxílicos no final da

compostagem. Relativamente ao perfil obtido para os rácios E2/E6 e E4/E6, verificou-se que não são muito adequados para o objectivo pretendido.

Os espectros obtidos através de FTIR foram interpretados analisando as alterações de intensidade nas bandas características e através dos seus de rácios, os quais mostram que os constituintes biodegradáveis como compostos alifáticos, álcoois, proteínas são decompostos ao longo do processo de compostagem nos quatro processos em estudo, não se observando um aumento significativo dos compostos aromáticos. Em geral, todos os reatores apresentaram valores superiores nos rácios característicos relativamente ao composto comercial.

Em conclusão, as metodologias utilizadas neste estudo, apesar de todas serem adequadas à avaliação do grau de maturação, devem ser utilizadas complementarmente de modo obter respostas mais fiáveis. Além disso, de um modo geral os compostos obtidos neste estudo apresentaram um grau de maturação satisfatório.

Trabalho futuro

Tal como habitual em trabalhos desta natureza, diversos aspetos devem ser explorados no futuro.

Como foi referido, outra metodologia que permite analisar a evolução do grau de maturação é a análise térmica, recorrendo ao TG e/ou DSC. As curvas obtidas normalmente apresentam dois picos que corresponde à fração de hidratos de carbono e à fracção de estruturas aromáticas. Esta análise deve ser realizada em atmosfera oxidante. Uma vez, que na espectroscopia FTIR não se verifica uma alteração significativa nas estruturas aromática, esta técnica poderia ajudar a concluir acerca da sua evolução.

Outro aspecto, que futuramente poderia ser avaliado é a evolução da lenhina ao longo do processo de compostagem, uma vez que é considerado um precursor das substâncias húmicas. Finalmente, um problema detectado foi a extracção das substâncias não húmicas juntamente com as substâncias húmicas, sendo recomendado a utilização de técnicas que permite a sua purificação e posterior avaliação.

7. Bibliografia

- [1] – APA (2008), Padrões de consumo e produção de Resíduos, Relatório da Agência Portuguesa do Ambiente,
- [2] – APA (2008), Dossier de Prevenção (redução) de resíduos, Relatório da Agência Portuguesa do Ambiente.
- [3] – Bustamante M. A., Paredes C., Marhuenda-Egea F. C., Pérez-Espinosa A., Bernal M. P., Moral R., (2008), Co-composting of distillery wastes with animal manures: Carbon and nitrogen transformations in the evaluation of compost stability, *Chemosphere*, 72, 551-557.
- [4] – Trautmann N. M., Krasny, M. E., (1997), *Composting in the Classroom*, Cornell Waste Management Institute, USA.
- [5] – Jiménez E. I., García V. P., (1992), Determination of maturity indices for city refuse composts, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 38, 331-343.
- [6] – Stevenson F.J., (1994), *Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed., John Wiley & sons, inc, USA, ISBN 0-471-59474-1.
- [7] - Wood, M. 1995. *Environmental soil biology*. Chapman & Hall, London. (Livro)
- [8] – Boyd S.A., Sommers L.E., (1990), Humic and fulvic acid fractions from sewage sludges and sludge-amended soils. In: *Humic Substances in Soil and Crop Sciences; Selected Readings*. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America Eds. Madison, Wisconsin, pp. 203-22
- [9] – Rosa A.H., (1998), Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfa utilizando-se hidróxido de potássio., Dissertação apresentada à Instituto de Química da UNESP (Araraquara) com vista à obtenção do grau de Mestre.
- [10] – Hsu J. H., Lo S. L., (1999), Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure, *Environmental Pollution*, 104, 189-196.
- [11] – Fernandez J. M., Plaza C., Polo A., Plante A. F., (2012), Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application, *Waste Management*, 32, 158-164.

- [12] – Zbytniewsky R., Buszewski B, (2005), Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource Technology*, 96, 471-478.
- [13] – Bernal M. P., Paredes C., Sánchez-Monedero M. A., Cegarra J., (1998), Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes, *Bioresource Technology*, 63, 91-99.
- [14] – Dias B. O., Silva C.A, Higashikawa F. S., Roig A., Sánchez-Monedero M. A., (2010), Use of biochar as bulking agente for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification, *Bioresource Technology*, 101, 1239–1246.
- [15] - Sánchez-Monedero M.A., Roig A., Cegarra J., Bernal M.P., (1999), Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting, *Bioresource Technology*, 70, 193-201.
- [16] – Sellami F., Hachicha S., Chtourou M., Medhioub K., Ammar E., (2008), Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters, *Bioresource Technology*, 99, 6900-6907.
- [17] – Droussi Z., D’orazio V., Provenzano M. R., Hafidi M., Ouattmane A., (2009), Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1281-1285.
- [18] – Smidt E., Meissl K., (2006), The applicability of Fourirer transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management, *Waste Management*, 27, 268-276.
- [19] – Pietro M., Paola, C., (2004), Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process, *Thermochimica Acta*, 413, 209-214.
- [20] – Grube M., Lin J. G., Lee P. H., Kokorevicha S., (2006), Evaluation of sewage sludge-based compost by FT-IR spectroscopy, *Geoderma*, 130, 324-333.
- [21] – D’Orazio V., Mondelli D., Senesi N., (2010), Dissolved Organic Matter (DOM) Evolution During the Composting Process of Coffee By-Products, Volume 2, 15th International Humic Substances Society, Volume 2, Itália.
- [22] – FT-IR Spectroscopy, Attenuated Total Reflectance (ATR), PerkinElmer Life and Analytical Sciences, USA.

- [23] – Fonseca I. M. A., (2010), Erros experimentais, ajustamentos, e outras coisas mais. Lisboa, Gradiva Publicações S.A.
- [24] – García-Gómez A., Roig A., Bernal M.P., (2003), Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity. *Bioresource Technology*, 86, 59-64.
- [25] – Jouraiphy A., Amir S., Gharous M. E., Revel J.C., Hafidi Mohamed, (2005), Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56, 101-108.
- [26] – Paredes C., Bernal M.P., Cegarra J., Roig A., (2002), Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agro-cultural wastes, *Bioresource Technology*, 85, 1-8.
- [27] – Guardia A., Mallard P., Teglia C., Marin A., Le Pape C., Launay M., Benoist J.C., Petiot C., (2010), Comparison of five organic wastes regarding their behaviour during composting: Part 2, nitrogen dynamic, *Waste Management*, 30, 415–425.
- [28] – Benito M., Masaguer A., Moliner A., Hontoria C., Almorox J., (2009), Dynamics of pruning waste and spent horse litter co-composting as determined by chemical parameters, *Bioresource Technology*, 100, 497-500.
- [29] – Sánchez-Monedero M. A., Roig A., Martínez-Pardo C., Cegarra J., Paredes C., (1996), A microanalysis method for determining total organic carbon in extracts of humic subtotal organic carbon and oxidable carbon, *Bioresource Technology*, 57, 291-295.
- [30] – Yalçın N., Sevinç V., (2001), Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International*, 27, 219-224.
- [31] – Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Itavaara., (2000), Biodegradation of lignin in a compost environment: a review, *Bioresource Technology*, 72, 169-183.
- [32] – Felícia D., (2009), Estudo do comportamento do resíduo papel no processo de compostagem, Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Aveiro, com vista à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente.

Anexos

ANEXO A – Características dos equipamentos utilizados

Isolamento utilizado nos reatores:

- Marca do Produto: Manta Aeroflex MSR;
- Tipo de material: Espuma de borracha;
- Espessura: 19 mm;
- 2 camadas a aplicar em cada reator num total de 38mm de espessura;
- Condutividade elétrica: 0,035 W/m.K.

Equipamentos de monitorização de temperatura:

- Sondas de temperatura:
 - Referência: Bresimar.T.K.1.8.500.S5
 - Termopar Tipo: K;
 - Combinação de condutores: Níquel-Crómio-Níquel;
 - Diâmetro da bainha: 8 mm;
 - Comprimento da bainha: 500 mm;
 - Revestimento da bainha: Aço Inox AISI316;
 - Comprimento cabo termopar: 5 m;
 - Gama de temperatura do termopar: 0 – 1100 °C;
 - Revestimento cabo de ligação: Silicone (suporta até 200 °C)
- Aparelho de aquisição de dados:
 - DATALOGGER/VIRTUAL HMI CSMSTRSX;
 - Mod. Entradas 16bit 8AI Termopares CSTSC8000;
 - COMPACT FLASH CARD 64mb G3CF064M. A2

Sondas de oxigénio:

- Referência do produto: Oxygen gás sensor XLS1047;
- Gama de concentrações percentuais: 0 – 100% Oxigénio;
- Resolução: 0,03% (12bit);
- Tempo de resposta: 90% - 30 segundos;
- Humidade relativa: 0 – 95%;
- Gama de temperatura: 0 – 50 °C.

Equipamento usado na determinação do carbono orgânico extratável

- Marca: SHIMADZU
- Modelo: TOC – 500A
- Pressão de gás: 7 bar
- Temperatura da fornalha: 680 °C

Equipamento de espectroscopia UV-vis

- Modelo: T60 Spectrophotometer
- Comprimentos de onda avaliados: 280 nm, 472 nm e 670 nm

Equipamento de espectroscopia FTIR

- Marca: JASCO
- Modelo: FT/IR – 4200
- Gama de número de onda: 550 – 4000 cm^{-1}
- Resolução: 4 cm^{-1}

ANEXO B – Resultados experimentais

Nesta secção apresenta-se de uma forma exaustiva, todos os resultados experimentais.

Tabela B.1 – Resultados referentes ao carbono extratável para as misturas dos reatores RH4, RH3, RH2 e RH1

RH4	ExC	FA	H A	TOC	HR	HI	DP	PHA
12-Nov	0,0699±0,001 17	0,04553±0,00 027	0,02434±0,00 120	0,40256±0,00 956	17,35621±0,00 505	6,04573±0,003 31	0,53452±0,02 656	34,83322±1,815 25
16-Nov	0,03456±0,00 049	0,01148±0,00 011	0,02308±0,00 050	0,25066±0,00 612	13,78693±0,00 389	9,20831±0,003 01	2,01116±0,04 778	66,79015±1,727 84
24-Nov	0,02260±0,00 020	0,00771±0,00 003	0,01489±0,00 020	0,20742±0,01 303	10,89708±0,00 691	7,18042±0,004 62	1,93195±0,02 754	65,89302±1,080 75
07-Dez	0,01990±0,00 042	0,00587±0,00 001	0,01403±0,00 042	0,20230±0,01 125	9,83937±0,005 86	6,93584±0,004 39	2,38877±0,07 215	70,49073±2,601 58
12-Jan	0,01265±0,00 016	0,00319±0,00 002	0,00947±0,00 016	0,13367±0,00 757	9,46428±0,005 48	7,08132±0,004 18	2,97165±0,05 452	74,82157±1,553 98
14-Fev	0,01306±0,00 019	0,00344±0,00 003	0,00962±0,00 019	0,12945±0,00 427	10,08920±0,00 364	7,42943±0,002 87	2,79326±0,06 180	73,63742±1,827 52
02-Abr	0,01036±0,00 066	0,00296±0,00 006	0,00808±0,00 066	0,11397±0,01 919	9,08773±0,016 37	7,09055±0,013 28	3,00038±0,22 990	75,00235±8,109 21
02-Abr	0,00998±0,00 080	0,00284±0,00 013	0,00780±0,00 081	0,11397±0,01 919	8,75965±0,016 33	6,84518±0,013 53	3,01910±0,31 243	75,11878±10,21 996
PH5	0,011±0,0008 5							
N₂								
RH3								
12-Nov	0,06631±0,00 177	0,04253±0,00 018	0,02378±0,00 178	0,33165±0,00 210	19,99266±0,00 550	7,16913±0,005 39	0,55906±0,04 199	35,85879±2,854 65
16-Nov	0,04988±0,00 181	0,01337±0,00 019	0,03651±0,00 182	0,34905±0,01 056	14,28970±0,00 675	10,45861±0,00 610	2,72994±0,14 166	73,18989±4,517 05
24-Nov	0,02962±0,00 066	0,00840±0,00 009	0,02122±0,00 066	0,32251±0,00 780	9,18313±0,003 02	6,57873±0,002 60	2,52600±0,08 392	71,63928±2,750 96
07-Dez	0,01700±0,00 047	0,00524±0,00 009	0,00818±0,00 047	0,33070±0,00 967	5,14204±0,002 06	2,47356±0,001 61	2,24469±0,09 477	69,18040±3,085 53
12-Jan	0,01767±0,00 044	0,00575±0,00 009	0,01191±0,00 045	0,33195±0,01 294	5,32218±0,002 47	3,58907±0,001 95	2,07088±0,08 470	67,43609±3,064 39
14-Fev	0,01963±0,00 119	0,00539±0,00 011	0,01424±0,00 120	0,35707±0,00 942	5,49728±0,003 64	3,98791±0,003 51	2,64210±0,22 891	72,54331±7,523 04
02-Abr	0,0264±0,000 3	0,0086±0,000 08	0,01780±0,00 029	0,20922±0,00 293	12,63830±0,00 223	8,50772±0,001 85	2,05969±0,03 900	67,31695±1,328 44
RH2								
12-Nov	0,043±0,002	0,0282±0,002	0,015±0,002	0,332±0,002	13,033±0,005	4,533±0,005	0,533±0,053	34,782±3,645
16-Nov	0,029±0,001	0,0126±0,001	0,0164±0,002	0,3182±0,013	9,1107±0,004	5,1553±0,0024	1,3034±0,018	56,5850±0,657
24-Nov	0,0144±0,000 2	0,0088±0,000 1	0,0055±0,000 2	0,2889±0,009 6	4,9711±0,0018	1,9094±0,0010	0,6237±0,027 4	38,4107±1,7198
07-Dez	0,0122±0,000 3	0,0074±0,000 1	0,0048±0,000 3	0,2913±0,007 6	4,1779±0,0015	1,6458±0,0012	0,6499±0,043 7	39,3918±2,7453
12-Jan	0,0105±0,000 5	0,0063±0,000 1	0,0042±0,000 5	0,2995±0,008 3	3,4972±0,0019	1,4099±0,0016	0,6755±0,076 9	40,3151±4,9127
14-Fev	0,0140±0,000 3	0,0066±0,000 1	0,0073±0,000 4	0,3138±0,001 5	4,4469±0,0011	2,3370±0,0011	1,1077±0,054 0	52,5540±2,8297
02-Abr	0,0198±0,001	0,0070±0,001	0,0128±0,001	0,1552±0,001	12,7620±0,003	8,2246±0,0034	1,8127±0,076	64,4465±3,0594
RH1								
12-Nov	0,03343±0,00 089	0,01676±0,00 015	0,01667±0,00 091	0,22838±0,01 051	14,63641±0,00 779	7,30000±0,005 20	0,99504±0,05 481	49,87562±3,023 26
16-Nov	0,01845±0,00 061	0,00612±0,00 008	0,01233±0,00 062	0,22635±0,00 303	8,14962±0,002 91	5,44574±0,002 82	2,01405±0,10 374	66,82200±4,006 90
24-Nov	0,01215±0,00 011	0,00456±0,00 004	0,00759±0,00 012	0,19760±0,00 391	6,14979±0,001 35	3,84158±0,000 98	1,66431±0,03 092	62,46678±1,159 13
07-Dez	0,00866±0,00 009	0,00382±0,00 004	0,00484±0,00 010	0,17783±0,00 482	4,86821±0,000 50	2,71974±0,000 92	1,26589±0,02 877	55,86724±1,267 07
12-Jan	0,00637±0,00 034	0,00376±0,00 011	0,00261±0,00 036	0,18178±0,02 521	3,50534±0,005 22	1,43847±0,002 81	0,69596±0,09 776	41,03642±6,062 22
14-Fev	0,00577±0,00 016	0,00369±0,00 001	0,00209±0,00 016	0,18593±0,00 058	3,10593±0,000 86	1,121920,0008 6±	0,56548±0,04 335	36,12190±2,943 20

02-Abr	0,00513±0,00	0,00355±0,00	0,00158±0,00	0,17185±0,00	2,98708±0,000	0,92192±0,000	0,44641±0,01	30,86354±1,253
	005	004	006	357	69	41	823	91

Tabela B.2 – Rácios obtidos através da espectroscopia UV-vis

	RH4			RH3			RH2			RH1		
	E2/E4	E2/E6	E4/E6									
12- Nov	18,847±0,399	60,557±0,44	3,065±0,027	21,968±0,193	61,511±0,33	3,230±0,023	21,054±1,409	65,267±3,37	2,983±0,016	24,451±0,474	98,128±1,327	3,318±,607
16- Nov	15,626±0,328	74,923±1,181	4,481±0,028	16,967±0,322	86,533±0,738	4,951±0,024	17,732±0,737	97,913±2,794	4,698±0,052	14,923±1,065	137,009±6,636	5,349±1,074
24- Nov	14,841±0,120	89,788±0,624	5,968±0,033	16,196±0,145	97,179±0,296	6,673±0,058	15,452±0,706	80,773±1,844	6,196±0,019	17,899±0,282	209,909±2,373	5,902±0,537
07- Dez	15,008±0,182	111,235±0,809	6,654±0,012	14,160±0,587	64,075±0,452	6,801±0,032	14,689±0,894	94,563±5,240	6,412±0,020	16,928±0,341	160,814±2,617	6,191±0,576
12- Jan	14,927±0,541	91,526±2,502	6,851±0,154	14,595±0,368	78,906±1,141	6,759±0,086	14,741±0,760	86,522±2,697	5,799±0,079	15,743±0,493	242,297±1,707	6,611±0,659
14- Fev	14,506±0,370	102,684±1,334	6,767±0,010	15,612±0,297	103,040±0,665	6,970±0,075	13,277±0,684	78,455±2,552	5,455±0,096	12,993±0,987	65,083±2,906	5,609±1,942
02- Mar	14,134±0,474	73,088±0,154	7,089±0,068	15,771±0,578	91,907±1,754	7,515±0,115	19,259±0,257	103,454±0,810	6,935±0,004	28,128±1,196	104,267±2,417	4,118±0,860

Tabela B.3 – Rácios obtidos através da espectroscopia em FTIR

Tempo	Rácios	RH4 KBr	RH4 ATR	RH3 KBr	RH3 ATR	RH2 KBr	RH2 ATR	RH1 KBr	RH1 ATR
d144	1650/2925	1,14±0,30	1,63±0,44	1,03±0,01	1,41±0,45	1,23±0,09	1,41±0,11	1,39±0,08	1,50±0,28
	1650/1050	0,75±0,41	0,33±0,1	0,57±0,00	0,32±0,11	0,70±0,06	0,30±0,04	0,72±0,05	0,32±0,05
	1650/2850	0,91±0,23	1,97±0,53	1,45±0,01	1,66±0,53	1,61±0,12	1,63±0,12	1,79±0,11	1,65±0,30
d94	1650/2925	0,87±0,37	1,51±0,33	1,01±0,18	1,51±0,43	1,16±0,30	1,30±0,10	1,16±0,30	1,35±0,28
	1650/1050	0,57±0,11	0,261±0,04	0,51±0,09	0,30±0,08	0,55±0,14	0,27±0,02	0,55±0,14	0,31±0,06
	1650/2850	1,48±0,45	1,79±0,41	1,41±0,25	1,80±0,52	1,48±0,38	1,49±0,12	1,48±0,38	0,70±0,41
d25	1650/2925	0,92±0,45	1,45±0,09	0,75±0,01	1,26±0,08	1,09±0,14	1,25±0,25	1,20±0,21	1,136±0,20
	1650/1050	0,54±0,20	0,41±0,13	0,489±0,00	0,26±0,01	0,69±0,19	0,33±0,08	0,70±0,12	0,31±0,06
	1650/2850	1,23±0,52	1,78±0,11	1,048±0,002	1,42±0,08	1,45±0,19	1,42±0,27	1,62±0,29	1,27±0,32
d0	1650/2925	0,99±0,36	1,13±0,37	0,96±0,36	1,09±0,15	1,21±0,29	1,132±0,28	1,36±0,11	1,26±0,23
	1650/1050	0,61±0,16	0,292±0,09	0,59±0,48	0,29±0,08	0,75±0,18	0,33±0,08	0,74±0,06	0,35±0,05
	1650/2850	1,42±0,52	1,44±0,47	1,34±0,46	1,36±0,19	1,60±0,39	1,41±0,32	1,68±0,14	1,50±0,24

ANEXO C – Cálculos auxiliares

Cálculo do volume necessário de ácido sulfúrico na determinação da lenhina

Dados: Ácido sulfúrico a 96% com $\rho=1,84$ kg/L e $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08\text{g/mol}$

Considerando um volume de 1L, obtém-se:

$$\text{Massa de ácido sulfúrico} = 1840 * 0,960 = 1766,4\text{g}$$

$$\text{Número de moles} = 1766,4/98,08 = 18,01\text{mol}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 18,01 \text{ mol/L}$$

$$N(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18,01 * 2 = 36,02 \text{ N}$$

Para se obter uma solução de 24 N, temos:

$$\text{Número de moles} = 12 \text{ mol onde se obtém uma } m = 12,0 * 98,08 = 1176,96 \text{ g}$$

$$\text{Volume necessário} = 960 * (1176,96/1766,4) = 639,65 \text{ ml} \approx 640 \text{ ml}$$

ANEXO D – Optimização da massa de amostra nas pastilhas para FTIR

Para determinar qual a massa de amostra adequada em cada pastilha, realizou-se uma serie de ensaios, nos quais se foi aumentando a massa de amostra. Como se observar na Figura D.1, foram analisadas 8 pastilhas, 4 pastilhas referentes ao primeiro dia de compostagem e 4 pastilhas referentes ao último dia de compostagem. O objectivo é avaliar em qual pastilha os espectros são melhor definidos e apresentam mais informação.

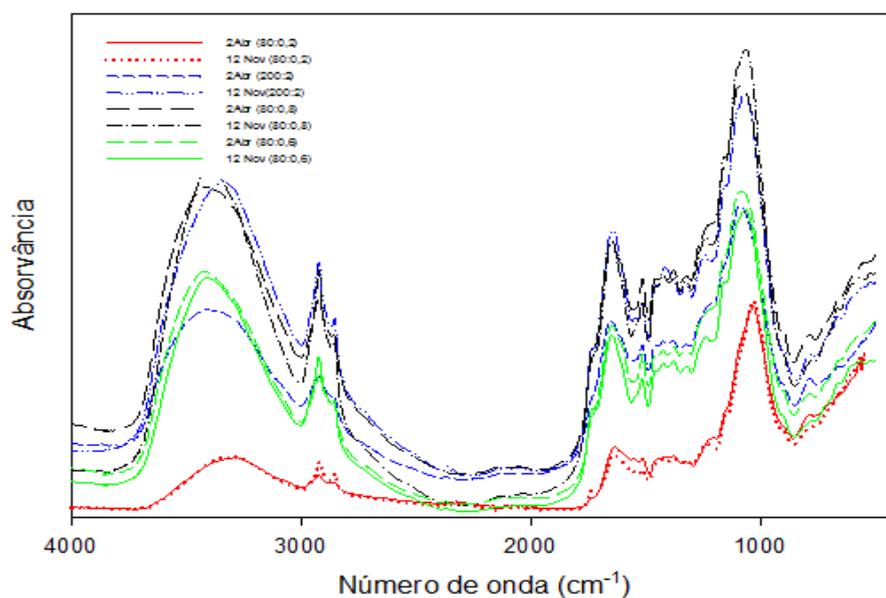


Figura D.1 – Espectros obtidos nas diferentes pastilhas analisadas, variando-se a massa de amostra

Observa-se que, a pastilha formada por 200 mg de KBr e 2 mg de amostra, tem um espectro mais definido e apresentam uma maior variação da intensidades dos picos entre a amostra no início da compostagem e a amostra no fim. A mesma conclusão é tirada ao avaliar-se os rácios, presentes na Tabela D.1.

Tabela D.1 – Comparação de rácios entre pastilhas com diferentes massas de amostra, a analisar em FTIR

		RH4 (80:0,2)	RH4 (80:0,2)	RH4 80:0,2 Médio	RH4 200:2	RH4 200:2	RH4 200:2 Médio	RH4 80:0,8	RH4 80:0,6
02-Abr	1650/2925	1,023±0,002	1,354	1,144±0,3	1,335	1,465	1,393±0,179	1,248	1,347
	1650/1050	0,527±0,001	1,682	0,750±0,410	0,640	0,621	0,631±0,055	0,639	0,589
	1650/2850	1,385±0,003	0,625	0,908±0,230	1,562	1,721	1,633±0,319	1,504	1,689
12-Nov	1650/2925	0,908±0,0010	1,161	0,991±0,358	1,069	1,157	1,106±0,203	1,132	1,132
	1650/1050	0,621±0,0001	0,597	0,612±0,168	0,658	0,646	0,652±0,105	0,593	0,593
	1650/2850	1,300±0,001	1,684	1,425±0,520	1,350	1,558	1,436±0,405	1,555	1,555